

Thèse de Doctorat

Solène BECHU

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : ED3MPL

Discipline : Chimie des Matériaux (section 33)

Unité de recherche : Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2 Rue de la
Houssinière, BP32229, 44322 Nantes cedex 3

Soutenue le 10 Novembre 2016

Etude et caractérisation de couches minces photosensibles organique-inorganique à base de titane pour la conversion de l'énergie solaire

JURY

Président du jury	Jean-Jacques SIMON , Professeur des Universités, Université de Marseille
Rapporteurs :	Jean-Luc RESHPRINGER , Directeur de Recherche, Université de Strasbourg Sophie CASSAIGNON , Maître de Conférences, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Examineurs :	Jean-Jacques SIMON , Professeur des Universités, Université de Marseille Bernard GEFROY , Ingénieur de Recherche, Ecole Polytechnique Bernard HUMBERT , Professeur des Universités, Université de Nantes Mireille RICHARD-PLOUET , Chargée de Recherche, Université de Nantes
Directeur de Thèse :	Mireille RICHARD-PLOUET , Chargée de Recherche, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	Luc BROHAN , Chargé de Recherche, Université de Nantes Mihaela GIRTAN , Maître de Conférences, Université d'Angers

Remerciements

Je pense avoir pu effectuer cette thèse dans les meilleures conditions possibles et pour cela je voudrais tout d'abord remercier les personnes à l'origine de ce travail, à savoir mes encadrants de thèse de l'Institut des Matériaux : Mireille Richard-Plouet et Luc Brohan. Merci Luc pour ta disponibilité, tous tes précieux conseils, aussi bien scientifiques que musicaux ! Profite bien de ta retraite méritée. Mireille, je pense qu'un énorme merci ne serait toujours pas suffisant pour t'exprimer toute ma gratitude. Tu as toujours été présente, à prodiguer à tour de bras tes bons conseils et ta bonne humeur. Tu m'as également permis de dépasser les nombreux moments de doute qui ont jalonné cette thèse et sans toi, cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est.

Je voudrais mes plus sincères remerciements aux membres de mon jury, en commençant notamment par Mme Sophie Cassaignon et M. Jean-Luc Reshpringer, qui ont tous les deux accepté de rapporter mon travail. Merci d'avoir pris le temps de corriger ce travail et de toutes les remarques constructives que vous avez pu y apporter. Je voudrai également remercier les examinateurs de mon jury : Mme Mihaela Girtan, M. Bernard Geffroy, M. Jean-Jacques Simon et M. Bernard Humbert avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer pour ce travail. Merci à vous du temps que vous m'avez accordé, de m'avoir accueillie dans vos locaux et fait partager vos savoirs. Je n'oublie pas également vos collaborateurs David Duche (IM2NP) et Denis Tondelier (LPICM) qui m'ont notamment aidé pour mes différentes expériences.

Ce travail n'aurait pu être effectué sans les compétences et l'aide précieuse que j'ai pu obtenir des personnes de l'IMN. Je tiens donc à remercier particulièrement Vincent Fernandez et Jonathan Hamon, Jean-Yves Mevellec, Linda Cattin, Françoise Lari. Merci également à Neal Fairley, développeur du logiciel CasaXPS pour tous ses conseils et sa disponibilité. Merci également à toute l'équipe administrative, avec une pensée particulière pour Guylaine et son sourire du matin ! Merci également à Maité Caldes pour sa bonne humeur et son accent chantant.

J'aimerai également exprimer ma gratitude à l'équipe enseignante en chimie de l'IMN (Yasmine Filali, Anne-Claire Gaillot, Hélène Terrisse et Hélène Brault), qui m'a aidé à commencer mon service d'ATER dans les meilleures conditions !

Merci également à la fine équipe des doctorants/post-doctorants/stagiaires de l'IMN : Pascaline, Aurélie Guyomard, Carole, Gaël, Rémi, Stéphanie, Lucille, Romain, Madec, Julien(s) (C. et K.), Chouchou, Sabine, Jean-Bruno, Clotilde, Marin et Pierre. Une pensée spéciale à Louise et Marc, avec qui j'ai pu partager mon bureau et surtout passer d'excellents moments !

Un énorme merci à mes deux soutiens sans faille, Aurélie et Angéline, qui ont supporté mes baisses de moral et mes (rares) excès d'énergie, en gardant toujours leurs patiences, leurs sourires et en trouvant les mots qui me permettaient de rebondir !

Enfin, je voudrais remercier ma famille et mes amis qui ont toujours répondu présent, m'ont encouragée et supportée dans toutes les difficultés que j'ai pu rencontrer pendant ma thèse.

Sommaire général

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I :	
Contexte Photovoltaïque et Sols-Gels Photosensibles à partir de Titane	5
CHAPITRE II :	
Contrôle de polycondensation et mise en forme de gels TiDMF	59
CHAPITRE III :	
Influence de la réduction du Ti(IV) sur les films de TiDMF.....	107
CHAPITRE IV :	
Essais de dispositifs solaires avec le gel TiDMF	157
CONCLUSION GENERALE	187
ANNEXES	193

Liste des abréviations

DMF	N,N-Diméthylformamide ($((\text{CH}_3)_2\text{NCHO})$)
TiOCl ₂	Oxychlorure de titane : TiOCl ₂ , 1,4 HCl, 7H ₂ O
TiDMF	Mélange TiOCl ₂ et DMF
DMACl	Chlorure de diméthylammonium ($((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-)$)
DMA	Diméthylamine ($((\text{CH}_3)_2\text{NH})$)
HCOOH	Acide méthanoïque
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène : poly(styrène de sulfonate)
PC	Carbonate de propylène
Bande de valence	BV
Bande de conduction	BC
Bande intermédiaire	BI
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HTL	Hole Transporting Layer
ETL	Electron Transporting Layer
XPS	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X
δ	Vibration de déformations angulaire (<i>bending</i>)
ν	Vibration d'élongation (<i>stretching</i>)
ρ	Vibration de rotation (<i>rocking</i>)
s/as	Symétrique/asymétrique
ip/oop	En phase/hors phase
V _{oc}	Tension de circuit ouvert
I _{sc}	Courant de court-circuit
FF	Facteur de forme

Introduction Générale

Les ressources énergétiques naturelles disponibles sur la planète sont en cours d'épuisement, de par l'augmentation importante de la consommation énergétique mondiale. Pour palier ce futur déficit énergétique, il est nécessaire d'envisager de nouvelles voies de production d'énergie, parmi lesquelles les énergies renouvelables ont un rôle à jouer. Ces dernières présentent l'avantage d'être abondamment disponibles et, sur le long terme (en considérant la mise en place des sites énergétiques), de ne pas dégager de gaz à effet de serre. L'énergie photovoltaïque présente toutes les caractéristiques nécessaires pour intégrer un mix énergétique composé uniquement d'énergies renouvelables.

Bien que de nombreux développements aient eu lieu dans le domaine de l'énergie solaire depuis les années 1950, cette énergie n'est pas encore exploitée au mieux de ses capacités. Cela s'explique notamment par deux raisons, qui en font les axes de recherche principaux autour desquels s'articule la recherche dans le domaine du photovoltaïque. Tout d'abord, les rendements de conversion obtenus sont limités par des phénomènes physiques intrinsèques aux matériaux utilisés. Depuis quelques années, une partie de la recherche sur le photovoltaïque s'applique à dépasser ces limites imposées par les matériaux (limite théorique de Schokley-Queisser, indiquant qu'une cellule simple jonction ne peut avoir un rendement supérieur à 31%), en développant une nouvelle génération de cellules solaires. Ces cellules présentent des rendements théoriques pouvant être jusqu'à 3 fois supérieurs à ceux des cellules actuellement sur le marché. De nouveaux matériaux et de nouvelles architectures de cellules solaires sont donc développés pour atteindre des rendements plus importants et conforter ainsi la place du photovoltaïque parmi le futur des énergies.

Le second axe de recherche sur lequel les chercheurs travaillent est celui du coût de la mise en œuvre de l'énergie photovoltaïque. En effet, des procédés sous vide, à hautes températures sont nécessaires à grande échelle, limitant donc le rapport rendement/coût. De nouveaux procédés impliquant des dépôts en solution notamment ont été envisagés, parmi lesquels les procédés roll to roll ou l'impression jet d'encre.

L'objectif ultime serait donc de pouvoir combiner une cellule photovoltaïque présentant des rendements supérieurs à la limite de Schokley-Queisser, tout en travaillant à bas coût, avec des procédés en solution.

C'est dans cette optique que des matériaux hybrides ont été développés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel depuis 15 ans. Ces matériaux hybrides sont des sol-gels d'oxyde de titane présentant des propriétés photosensibles, à base de diméthylformamide et d'un oxychlorure de titane. Les travaux antérieurs sur ces sol-gels ont permis d'obtenir le mécanisme de formation de ces sols et gels, qui fait notamment intervenir l'hydrolyse du diméthylformamide en deux espèces : le chlorure de diméthylammonium et l'acide méthanoïque. En parallèle de cette hydrolyse, une condensation du réseau d'oxyde de titane a lieu, générant ainsi des nanoparticules, dont l'évolution de la structure a pu être évaluée. Les propriétés photosensibles de ces matériaux diffèrent des habituelles nanoparticules de d'oxyde de titane de par leur caractère hybride. Quand ces sol-gels sont illuminés par irradiation UV, une réduction du Ti(IV) en Ti(III) a lieu. Cependant, la présence d'espèces organiques dans le milieu, et surtout en interaction avec le réseau d'oxyde de titane, génère l'apparition d'une

bande intermédiaire au sein de la bande interdite du matériau. Cette bande intermédiaire est la clé permettant d'augmenter le rendement de conversion de l'énergie solaire. Elle permet en effet d'absorber des photons d'énergie inférieure à celle de la bande interdite et donc de générer des rendements de cellules solaires plus importants.

Les objectifs de ce travail de thèse sont d'étudier le passage de ces sols-gels de TiDMF en couches minces, de les caractériser avant et après apparition de la bande intermédiaire ainsi que de préparer des dispositifs solaires intégrant ces sols-gels d'oxyde de titane. Le comportement du matériau volumique peut en effet différer de celui du matériau sous forme de couches minces, il est donc nécessaire de comprendre tous les processus pouvant avoir lieu au cours de cette mise en forme.

Le présent manuscrit s'ouvre sur un chapitre bibliographique, scindé en deux parties. La première partie porte sur les avancées liées à l'énergie solaire, de la première observation de l'effet photoélectrique jusqu'aux technologies les plus récentes : les cellules solaires de troisième génération. Pour les cellules de troisième génération, le focus sera effectué principalement sur les cellules à bandes intermédiaires, mais il est possible de retrouver en Annexe 1 un paragraphe détaillé sur les autres cellules de troisième génération. La seconde partie de ce chapitre présente un résumé détaillé sur les oxydes de titane hybrides synthétisés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Pour cela, un rappel sur les matériaux hybrides et la synthèse par voie sol-gel est effectué, avant de s'intéresser au matériau photosensible. La synthèse et les caractérisations effectuées sur le matériau sont explicitées dans ce chapitre.

Le second chapitre traite, dans un premier temps, de la caractérisation de l'hydrolyse des sols-gels d'oxyde de titane. Les analyses précédemment réalisées et décrites dans le premier chapitre sont complétées par des analyses Infra-Rouge, permettant d'obtenir de nouvelles méthodes de suivi d'hydrolyse. En effet, une méthode purement mathématique a été appliquée ici (la méthode vectorielle) pour décrire l'évolution du système au cours du temps. Dans un second temps, le passage sous forme de couches minces est détaillé. Des analyses spectroscopiques Infra-Rouge et Raman et de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permettent d'améliorer la compréhension des mécanismes ayant lieu lors du dépôt en couches minces.

Le troisième chapitre porte sur la réduction de ces couches minces sous illumination. Plusieurs modes de réduction ont été testés et ont été caractérisés soit par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X soit par spectroscopie Infra-Rouge. De nouveau, la méthode vectorielle utilisée dans le deuxième chapitre est appliquée, permettant d'obtenir des informations complémentaires sur les couches minces de TiDMF. La réduction des couches minces d'oxyde de titane synthétisées au laboratoire génère également des changements de propriétés des couches, notamment au niveau des propriétés optiques, qui seront explicités ici.

Le dernier chapitre traite des dispositifs solaires réalisés. Pour cela, l'architecture des cellules est détaillée, en insistant particulièrement sur le rôle des couches interfaciales, dont certaines sont synthétisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Les dispositifs solaires n'ayant pas montré de résultats probants, plusieurs hypothèses pouvant expliquer cette absence de résultats seront avancées.

Chapitre I. Contexte Photovoltaïque et Sols-Gels Photosensibles à partir de Titane

INTRODUCTION.....	9
I. LE PHOTOVOLTAÏQUE.....	9
I.1. Les différentes générations de cellules solaires	10
I.1.1. Les I ^{ère} et II ^{ème} générations de cellules solaires.....	10
I.1.1.a. Principe de fonctionnement des cellules de I ^{ère} et II ^{ème} générations	10
I.1.1.b. Les cellules solaires de I ^{ère} génération	10
I.1.1.c. Les cellules solaires de II ^{ème} génération	11
I.1.2. Les cellules solaires hybrides de II ^{ème} génération	13
I.1.2.a. Les cellules à colorant	13
I.1.2.b. Les cellules solaires organiques	14
I.1.2.c. Les cellules perovskites	17
I.1.3. La III ^{ème} génération de cellules solaires	18
I.2. Les cellules à bandes intermédiaires.....	19
I.2.1. Comprendre les cellules à bandes intermédiaires.....	20
I.2.1.a. Historique et Principe	20
I.2.1.b. Hypothèses nécessaires pour l'apparition de bandes intermédiaires	21
I.2.2. Génération d'un matériau à bandes intermédiaires	22
I.2.2.a. Les plots quantiques	22
I.2.2.b. Les matériaux massifs	23
I.2.2.c. L'approche moléculaire.....	24
I.2.3. Comment caractériser les bandes intermédiaires ?	24
I.2.3.a. Caractérisations pour le matériau	24
I.2.3.b. Caractérisations de la cellule	25
I.2.4. Avancées expérimentales	26
I.2.4.a. Cellules solaires à plots quantiques	26
I.2.4.b. Cellules solaires à base de matériaux massifs	27
I.2.4.c. Cellules solaires obtenues par approche moléculaire	27
II. SOL-GEL HYBRIDE A BASE DE TI POUR LA REALISATION D'UNE CELLULE A BANDE INTERMEDIAIRE.....	28
II.1. Synthèses & propriétés du TiDMF.....	28
II.1.1. Le matériau hybride TiDMF	28
II.1.1.a. Historique et principe des matériaux hybrides.....	28
II.1.1.b. Synthèse de matériaux hybrides à base de titane par le procédé sol-gel	30
II.1.1.c. Application au TiDMF.....	31
II.1.2. Propriétés du TiDMF	35
II.1.2.a. Evolution structurale	35
II.1.2.b. Evolution chimique	36
II.1.2.c. Propriétés optiques	41
II.2. Bande intermédiaire du TiDMF.....	41
II.2.1. Génération de la bande intermédiaire.....	41
II.2.1.a. Réactions mises en jeu lors de la réduction du Ti(IV) en Ti(III)	41
II.2.1.b. Conséquence de la réduction sur la bande interdite du matériau	42

II.2.2.	Caractérisation de la bande intermédiaire.....	42
II.2.2.a.	Caractérisation UV-visible.....	42
II.2.2.b.	Caractérisation par XPS.....	46
II.2.2.c.	Diagramme de bande du TiDMF	47
CONCLUSION.....		49
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		50

Introduction

Depuis le début de la révolution industrielle (milieu du XIX^{ème} siècle), des changements importants sont survenus sur la planète, notamment au niveau de la population et des activités industrielles. Une forte augmentation de ces deux critères a été observée, nécessitant une consommation mondiale en énergie de plus en plus importante. Pour subvenir à cette consommation, l'extraction d'énergies fossiles (pétrole, gaz...) ou minérales (uranium...) a été de plus en plus intensifiée, entraînant de multiples conséquences néfastes (raréfaction des denrées, réchauffement climatique dû aux émissions de gaz à effet de serre...). Une prise de conscience collective est donc nécessaire, qui se réalise par une utilisation raisonnée des ressources et un virage énergétique. De multiples énergies renouvelables sont en effet disponibles sur terre, parmi lesquelles il est possible de retrouver l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, la biomasse, la géothermie et l'énergie photovoltaïque. En alliant ces énergies, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) prédit dans son rapport de 2015¹ qu'un mix énergétique 100% énergies renouvelables (dont une part importante de photovoltaïque) est une possibilité tout à fait envisageable, sans perte majeure de coût, en France.

Dans un premier temps, ce chapitre sera consacré à l'énergie photovoltaïque, aux différentes avancées que ce domaine a pu connaître au long des années, notamment à travers les différentes générations de cellules solaires. Une approche plus détaillée sera effectuée sur les cellules solaires dites de troisième génération, celles présentant les plus forts potentiels d'augmentation de la conversion de l'énergie solaire, notamment à travers les cellules solaires à bande intermédiaire.

Une fois le concept de cellule solaire à bande intermédiaire introduit, il est nécessaire de travailler sur un matériau présentant cette propriété. Dans cette optique, un sol-gel d'oxyde de titane photosensible synthétisé à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel sera introduit. Ce matériau a, en effet, la particularité de présenter une bande intermédiaire une fois réduit, sous illumination.

I. Le photovoltaïque

L'effet photovoltaïque (conversion de l'énergie solaire en énergie électrique), tel qu'on le connaît aujourd'hui, est la suite de plusieurs découvertes du XIX^{ème} siècle. En 1839, Edmond Becquerel découvrit l'effet photogalvanique² en générant de l'électricité via différents types d'illumination, incluant une illumination par le spectre solaire. En 1873, Smith³ mit en évidence la photoconductivité du sélénium ce qui permit par la suite à Adam et Day⁴ de démontrer, pour la première fois, l'effet photovoltaïque dans un solide (le sélénium) en 1877. Un résumé des différentes avancées dans le domaine des cellules solaires sera effectué ici, en apportant une attention particulière aux cellules dites à bandes intermédiaires.

I.1. Les différentes générations de cellules solaires

Au vu des avancées technologiques ayant eu lieu au cours des cinquante dernières années dans le domaine du photovoltaïque, il est aujourd'hui possible de classer les différentes cellules solaires réalisées chronologiquement en fonction des matériaux utilisés, des épaisseurs déposées ou encore de leurs rendements théoriques. Chaque génération présente ses avantages et inconvénients, qui seront détaillés par la suite.

I.1.1. Les I^{ère} et II^{ème} générations de cellules solaires

I.1.1.a. Principe de fonctionnement des cellules de I^{ère} et II^{ème} générations

Les cellules de I^{ère} et II^{ème} générations reposent sur les interactions entre un semi-conducteur de type p (déficient en électron) et un semi-conducteur de type n (excédentaire en électron). Une courbure des niveaux d'énergie peut être observée et est définie comme étant la jonction p-n⁵. Les porteurs majoritaires diffusent alors vers le semi-conducteur dopé p pour les électrons, et vers le semi-conducteur dopé n pour les trous dans la zone où le gradient de concentration existe (appelée zone de charge d'espace). La zone dopée p attire alors avec un excédent de charges négatives alors que la zone dopée n attire un excédent de charges positives. Un champ électrique interne est alors créé, entraînant les électrons du semi-conducteur p vers le semi-conducteur n et inversement pour les trous. Lorsqu'un photon arrive sur le matériau semi-conducteur, la paire électron-trou générée est alors séparée au travers de la jonction puis chaque porteur de charge est collecté par une électrode spécifique.

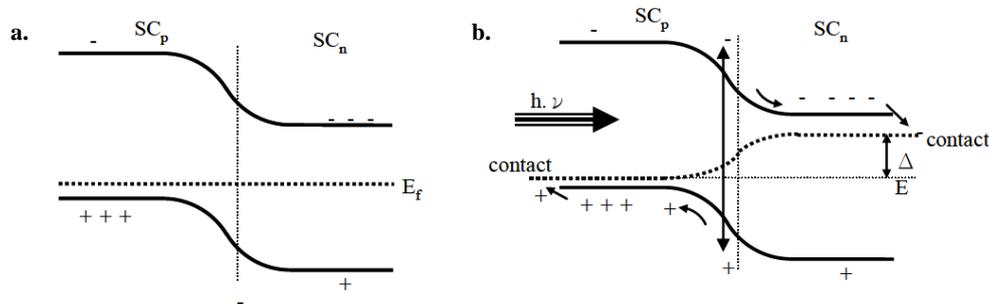


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une jonction p-n dans l'obscurité (a.) et sous illumination (b.)

I.1.1.b. Les cellules solaires de I^{ère} génération

Le silicium, semi-conducteur présentant une bande interdite de 1,12 eV, est la base de deux technologies dans les cellules solaires de I^{ère} génération : le silicium monocristallin et le silicium poly-cristallin. La première cellule solaire a été réalisée en 1954 dans les laboratoires Bell par Chapin et al⁶. A base de silicium monocristallin, cette cellule atteignait un rendement de 6% et était destinée à l'industrie spatiale. Aujourd'hui, plus de 80% des cellules photovoltaïques présentes sur le marché utilisent le silicium monocristallin. Avec des rendementsⁱ de 25,6%⁷ sur cellule et de 23,8%⁷ sur module, le silicium monocristallin reste un matériau intéressant

ⁱ Les rendements donnés proviennent de la revue de Green⁷, actualisée tous les six mois.

bien qu'il soit parmi les plus énergivores en terme de production (grande pureté des matériaux nécessaire).

Puisqu'une partie des rayonnements (directs, réfléchis ou diffus) sont réfléchis dans l'espace par l'atmosphère, les rendements des cellules et des modules sont mesurés selon un standard. Les rayonnements traversent en effet une épaisseur plus ou moins importante d'atmosphère en fonction de l'altitude du soleil. La masse d'air vaut 1 lorsque le soleil est au zénith au niveau de l'équateur. Les mesures présentées par la suite ont été effectuées sous illumination par un spectre de masse d'air 1,5 (soit une irradiance équivalente à 1000 W.m^{-2}) à 25°C , aussi bien pour les cellules que pour les modules, et certifiées dans des centres de mesure.

Pour diminuer les coûts de production, des résidus de découpe du silicium monocristallin ont été utilisés, afin de développer une technologie à base du silicium polycristallin. Il est constitué de petits cristaux entraînant un réseau cristallin avec des déformations et des dislocations. De ce fait, le taux de recombinaison y est plus important que celui pour le silicium monocristallin même si les rendements⁷ pour les cellules et modules restent intéressants (21,3 % et 19,5% respectivement).

La technologie photovoltaïque basée sur le silicium reste aujourd'hui prédominante sur le marché et les coûts de production de l'énergie solaire diminuent fortement depuis de nombreuses années grâce aux politiques de soutien et aux avancées de la technologie.

I.1.1.c. Les cellules solaires de II^{ème} génération

Afin de réduire les coûts de production, une II^{ème} génération de cellules solaires a vu le jour dans les années 1980. Les épaisseurs utilisées ont été divisées par 100 (passage de couche de silicium de 100 à 200 μm dans les cellules de I^{ère} génération à une couche de matériau de 1 à 2 μm voire moins pour les cellules de II^{ème} génération). Bien que plus compétitives financièrement, grâce à la limitation de la quantité de matériau déposé (notamment en utilisant des méthodes comme la pulvérisation ou l'évaporation), les cellules de seconde génération présentent néanmoins un inconvénient en lien avec leur durée de vie, plus limitée que celles des cellules de I^{ère} génération.

Parmi les cellules de II^{ème} génération, plusieurs catégories peuvent être distinguées : les cellules à base de silicium amorphe, les cellules III-V, les cellules à base de films minces polycristallins et les cellules solaires hybrides (développées dans le paragraphe I.1.2).

Cellules silicium amorphe

Développées en 1976 par Carlson et Wronski⁸, les cellules à base de silicium amorphe (Figure I.2 a.) compensent leurs pertes d'efficacité, dues à leurs défauts structuraux, grâce à un coefficient d'absorption quarante fois supérieur à celui du silicium monocristallin. En effet, la bande interdite du silicium s'élargit à 1,7 eV (contre 1,1 eV pour le silicium monocristallin) et entraîne une absorption plus importante dans la gamme du domaine visible du spectre solaire. Par rapport au silicium monocristallin, les épaisseurs utilisées sont donc moindres et les coûts de production aussi. Cependant les rendements ne sont pas aussi élevés que ceux des cellules à base de silicium monocristallin et atteignent des valeurs de 10,2% pour des cellules⁷. Cette différence est accentuée par l'effet Staebler-Wronski⁹, effet caractérisant l'augmentation de la

densité de défauts dans le silicium sous exposition à la lumière. De par cette apparition de défauts supplémentaires, une augmentation du taux de recombinaison apparaît et entraîne donc une diminution du rendement après exposition à la lumière solaire.

Cellules III-V

Une alternative au silicium consiste à considérer les éléments des colonnes du tableau périodique voisines à celle du silicium, les colonnes III et V. En couplant un matériau de chaque colonne, il est possible d'obtenir des matériaux à gap direct, à hauts coefficients d'absorption et avec une mobilité élevée des porteurs de charges¹⁰. Parmi les combinaisons de matériaux possibles entre les colonnes III et V du tableau périodique, les plus utilisés dans les cellules solaires sont l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphure d'indium (InP) avec des bandes interdites respectives de 1,42 eV et 1,34 eV. Les premières cellules III-V ont été développées en 1962 par Gobat et al¹¹ pour les cellules à base d'arséniure de gallium (avec des rendements déjà intéressants de 11%) et par Rappaport¹² en 1959 pour le phosphure d'indium. Aujourd'hui, les cellules III-V sont celles qui présentent parmi les meilleurs rendements avec un rendement maximal de 28,8% pour les cellules à base de GaAs et de 22,1% pour les cellules à base d'InP⁷. Il est également possible de trouver des combinaisons multiples entre les colonnes III et V, avec des matériaux comme GaInP ou GaInN, qui ne sont pas usités tels quels dans des cellules à jonction p-n.

Ces matériaux présentent cependant des défauts importants, notamment leurs coûts de production. En effet, leur pureté doit être maximale pour éviter la présence de défauts qui font chuter drastiquement les rendements. Leurs résistances mécaniques sont également moindres par rapport à celle du silicium. En revanche, leurs bonnes résistances aux radiations leur permettent d'être utilisées dans l'industrie spatiale, domaine dans lequel le coût n'est pas rédhibitoire.

Cellules à base de films minces polycristallins

En 1956, Loferski¹³ démontra que la valeur optimale d'une bande interdite était de 1,5 eV pour obtenir les meilleurs rendements. Le tellurure de cadmium (CdTe) est formé d'éléments issus des colonnes II et VI du tableau périodique qui présente l'avantage d'avoir une bande interdite de 1,45 eV ainsi qu'un haut coefficient d'absorption optique. La première cellule CdTe (Figure I.2 b.) fut réalisée en 1963 par Cusano¹⁴, avec un rendement de 5%. Aujourd'hui, les cellules CdTe atteignent des rendements de 21,0%⁷ et les modules des rendements de 18,6%⁷. Bien que le matériau CdTe soit intéressant pour des productions à grande échelle (facilité de dépôt), le cadmium est un élément toxique, ce qui limite la production de ces cellules.

Il est également possible d'intégrer les cellules à base de chalcopyrites dans la catégorie des films minces polycristallins. Les matériaux CuInSe_2 , $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ (ou CIGS, voir Figure I.2 c.) et CuInS_2 , à base d'éléments des groupes I, III et IV de la classification périodique sont utilisés ici pour faire des cellules solaires, du fait de leur gap direct et de leur coefficient d'absorption optique élevé. La première cellule CuInSe_2 a été développée en 1974 par Wagner et al¹⁵, présentant un rendement déjà intéressant de 12,0%. Il a ensuite été proposé de substituer l'indium par du gallium pour arriver à une bande interdite de 1,25 eV (contre 1,02 eV pour le CuInSe_2) et pour augmenter la cristallinité des couches. Il est toutefois nécessaire de contrôler

le taux de gallium pour ne pas former une couche trop résistive, néfaste pour des applications photovoltaïques. En ajoutant des alcalins (Na et K) par évaporation post-dépôt^{16,17}, il est désormais possible d'atteindre des rendements de 21,0%⁷ pour les cellules CIGS et de 17,5%⁷ pour des modules. Des difficultés sont cependant rencontrées à l'échelle industrielle, notamment à travers l'adaptation du procédé de dépôt (évaporation) et par les ressources d'indium (élément utilisé également dans la fabrication des écrans plats).

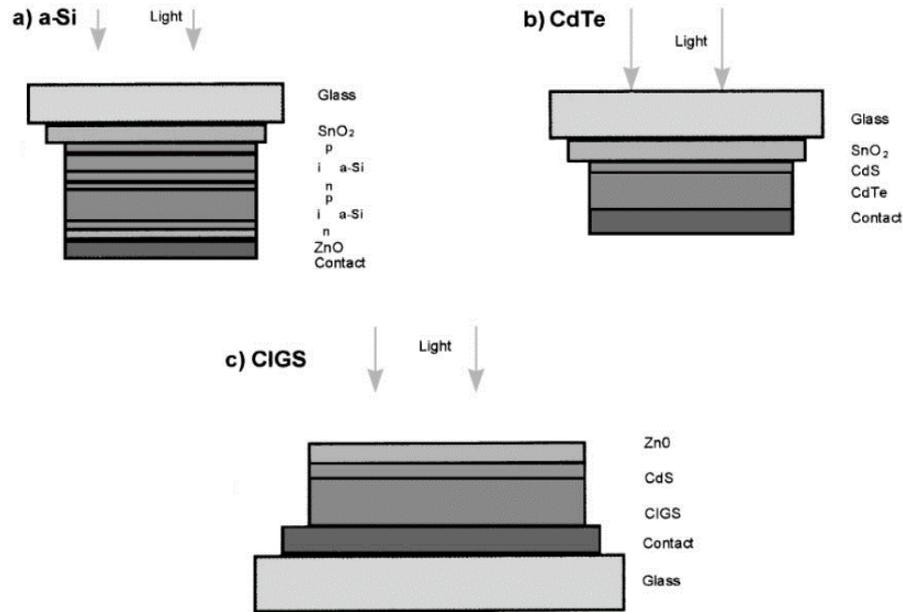


Figure I.2 : Coupes des cellules à base de silicium amorphe (a), de tellure de cadmium (b) et de CIGS (c)¹⁸

1.1.2. Les cellules solaires hybrides de II^{ème} génération

Depuis les années 1990, une nouvelle approche a été développée : mixer les propriétés des matériaux organiques et inorganiques dans des cellules solaires dites hybrides. Parmi ces cellules hybrides, il existe les cellules à colorant, les cellules solaires organiques et les cellules perovskites. Elles présentent toutes l'avantage de pouvoir être développées par des procédés en solution et d'être déposées sur des substrats souples.

1.1.2.a. Les cellules à colorant

Le principe des cellules solaires à colorant repose sur la sensibilisation d'un semi-conducteur à grande valeur de bande interdite (type TiO₂, ZnO, Nb₂O₅) par une couche monomoléculaire de colorant. Sous l'effet d'un photon, le colorant passe dans un état excité (S*) et transfère un électron à la bande de conduction du semi-conducteur. Le système est considéré comme fermé puisqu'il n'y a ni consommation ni génération d'espèces. En effet, le colorant oxydé (S⁺ obtenu après le transfert d'électron) est réduit par un électrolyte, lui-même régénéré par le passage des électrons à la contre-électrode^{19,20}.

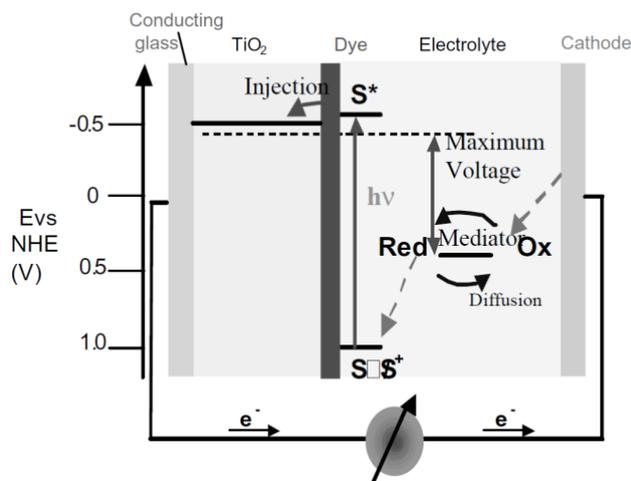


Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant¹⁹

Le concept de cellule à colorant a été démontré en 1972 par Tributsch²¹, avec un greffage d'une molécule de chlorophylle sur du ZnO. Bien que le concept fût novateur, un problème fut notamment soulevé par les couches denses limitant le déplacement des paires électrons-trous dans la cellule. Pour pallier ce problème, O'Regan et Grätzel proposèrent en 1991²² de travailler avec des films d'oxydes nanoporeux, permettant une augmentation de la surface spécifique d'échange équivalente à plusieurs ordres de grandeur, et donc une meilleure adsorption du colorant sur le semi-conducteur, ainsi que l'obtention d'un rendement prometteur de 7,1%. Le concept des cellules à colorant s'est donc développé sur ces travaux. De nombreuses équipes se sont investies pour développer cette technologie en travaillant aussi bien sur les colorants, les semi-conducteurs et les électrolytes²³. Aujourd'hui, les cellules à colorant (également appelées cellules de Grätzel) atteignent des rendements de 11,9%⁷. Intéressantes de par leurs faibles coûts de production, elles présentent encore des problèmes au niveau de la dégradation (par la chaleur et les UV). Pour améliorer la stabilité des cellules, les électrolytes liquides peuvent être remplacés par des couches conductrices de trous solides ou quasi-solides²⁴.

I.1.2.b. Les cellules solaires organiques

Les matériaux absorbants sont ici des semi-conducteurs organiques. Ainsi, un équivalent de jonction p-n est créé entre le matériau le plus électronégatif (matériau attracteur) et le matériau présentant un caractère moins électronégatif (matériau donneur). De manière simplifiée, l'interaction avec un photon conduit le matériau donneur vers un état excité en générant un exciton, puis, les charges sont séparées à l'interface avec l'accepteur et enfin collectées. Des couches interfaciales semi-conductrices organiques ou inorganiques (générant ainsi l'appellation hybride de ces cellules solaires) permettent de collecter sélectivement les charges jusqu'aux électrodes. L'impact environnemental des cellules organiques est moins élevé que celui des cellules inorganiques²⁵. Trois architectures sont rencontrées pour les cellules solaires organiques²⁶ : les cellules de Schottky, les cellules à hétérojonction planaire et les cellules à hétérojonction volumique.

Les premières cellules solaires organiques réalisées sont des cellules Schottky, nommées ainsi puisqu'elles fonctionnent comme des diodes de Schottky. Une couche de semi-conducteur

organique est déposée entre deux électrodes, de travaux de sortie différents. Une première interface crée un contact Schottky tandis que la deuxième entraîne un contact ohmique (variation en fonction des valeurs de travail de sortie des électrodes métalliques et de la nature du semi-conducteur -type p ou n-). Les premières cellules Schottky ont été décrites dans les années 1970²⁷⁻²⁹, en utilisant des semi-conducteurs organiques comme le tétracène, la phtalocyanine de magnésium et la chlorophylle A. Les rendements présentés par ces cellules sont extrêmement faibles (de l'ordre de 0,001 %). Même si depuis des études ont été menées sur d'autres matériaux, les rendements obtenus avec les cellules de Schottky restent très faibles et cette architecture est aujourd'hui écartée.

La première cellule à hétérojonction planaire a été développée en 1986 par Tang³⁰. Un matériau accepteur (dérivé du pérylène) a été superposé à un matériau donneur (la phtalocyanine de cuivre) par évaporation (Figure I.4, a.). Grâce à cette architecture, le taux de dissociation des excitons est favorisé par rapport aux cellules Schottky. Cependant, ces excitons présentent de faibles mobilités par rapport à celles des porteurs dans les cellules inorganiques. Il est donc nécessaire de travailler avec des faibles épaisseurs de matériaux accepteur et donneur, au risque de ne pas diffuser correctement les excitons. Un des couples de semi-conducteurs les plus étudiés en hétérojonction planaire est le couple phtalocyanine de cuivre (CuPc) avec un fullerène, le C₆₀²⁶ (Figure I.5). Pour augmenter les rendements, Peumans et Forrest ont introduit en 2001³¹ le concept de couche bloquante d'excitons pour les cellules CuPc/C₆₀. Cette couche empêche la diffusion des excitons jusqu'aux électrodes de telle manière que le confinement des excitons dans la couche les force à se dissocier. Cette couche permet également de protéger la couche acceptant les électrons pendant le dépôt de la dernière électrode. Les rendements des cellules à hétérojonction planaire restent inférieurs à 5%³², ce qui est peu élevé par rapport à ceux des cellules inorganiques.

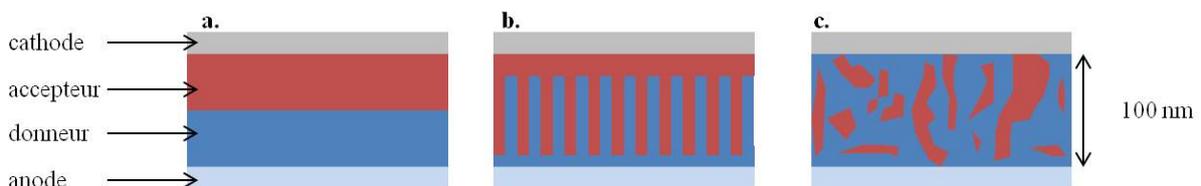


Figure I.4 : Structures de cellules à hétérojonction planaire (a.), à hétérojonction volumique idéale (b.) et à hétérojonction volumique réelle (c.)

L'architecture la plus utilisée pour les cellules solaires organiques est l'hétérojonction volumique. Grâce à un mélange des composés donneur et accepteur au sein d'une même couche appelée couche active (interface d'échange plus importante), la séparation des excitons, avant leur recombinaison, peut être améliorée. Idéalement, une cellule à hétérojonction volumique présente un réseau accepteur/donneur interpénétré (Figure I.4, b.). Cette structure est cependant difficilement atteignable et, en réalité, il est plus facile de trouver des domaines accepteurs incorporés dans un domaine de type donneur (Figure I.4, c.).

Le premier effet photovoltaïque pour des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique a été observé par Heeger et al³³ en 1992, avec l'observation de la dissociation d'excitons d'un polymère conjugué photo-excité à l'interface avec le fullerène. Heeger et al³⁴

ont ensuite développé des cellules avec des rendements de 2,9%, grâce à un mélange de polymère semi-conducteur (MEH-PPV, Figure I.5) et de fullerène (C_{60} , Figure I.5).

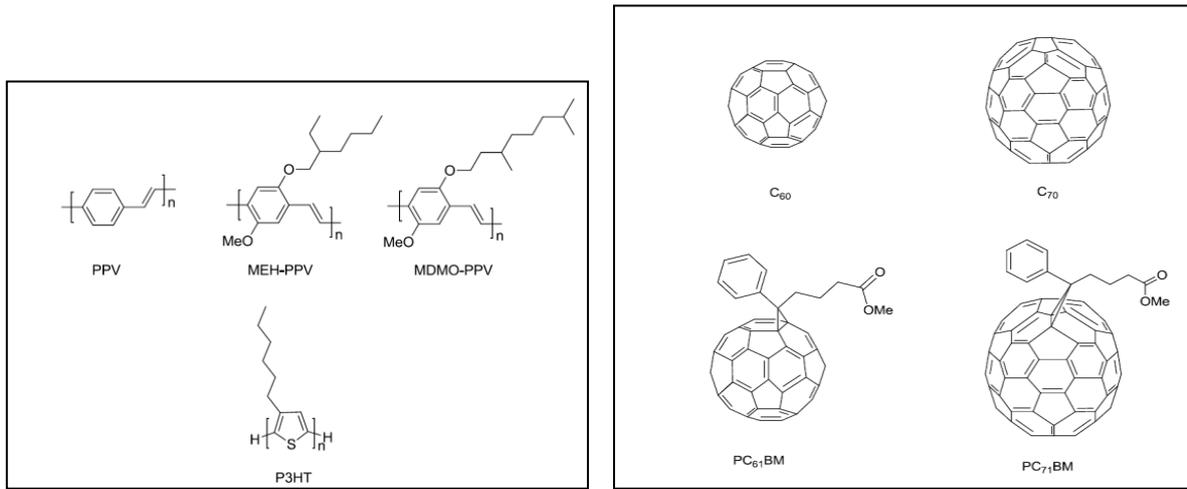


Figure I.5 : Exemples de polymères semi-conducteurs donneurs (gauche) et accepteurs (droite) utilisés dans les cellules à hétérojonction volumique³⁵

Depuis, de nombreux développements ont été réalisés dans le domaine des cellules à hétérojonction volumique. Des couches interfaciales collectrices ont été développées, la plus utilisée étant le poly(3,4-éthylènedioxythiophène couplé au poly(styrène sulfonate) (PEDOT:PSS), couche permettant de transporter des trous (HTL pour Hole Transporting Layer, Figure I.6). Des couches de métaux de transition ont également été développées pour améliorer le transport des électrons (ETL pour Electron Transporting Layer, Figure I.6) et surtout pour augmenter la stabilité des cellules solaires à hétérojonction volumique³⁶. La stabilité dans le temps est en effet un problème majeur pour les cellules organiques. Pour résoudre ce problème, un changement d'architecture, dite en inverse, a également été proposé (Figure I.6). L'ETL est déposé directement sur le substrat d'ITO tandis que l'HTL est déposé sur la couche active. L'ETL vient donc remplacer la cathode (ce qui n'est pas le cas avec la couche transportrice de trous en architecture standard) puisqu'un contact préférentiel se forme entre la couche active et l'ETL²⁵.

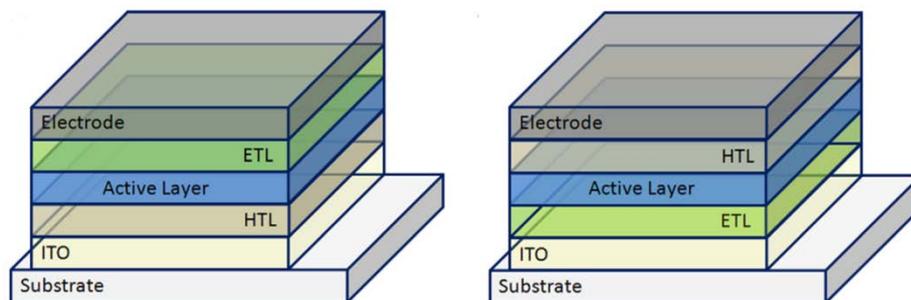


Figure I.6 : Architectures standard (gauche) et inverse (droite) pour des cellules solaires à hétérojonction volumique²⁵

Aujourd'hui, de par le développement de la synthèse de nouveaux polymères conducteurs et la connaissance accrue des procédés générant des pertes dans les cellules solaires organiques, des rendements supérieurs à 11% ont été obtenus par plusieurs groupes^{7,37}. De nouvelles perspectives sont développées avec, notamment, des travaux de petites molécules semi-conductrices, dans lesquelles les transferts de charge intramoléculaires sont facilités et où les rendements atteignent 7,5%³⁸.

I.1.2.c. Les cellules perovskites

Depuis 2009, une nouvelle classe surprenante de cellules solaires a fait son apparition : les cellules à base de perovskites. Les perovskites sont des matériaux de formule ABX_3 , avec A et B des cations et X un anion (Figure I.7 a.). Cette large classe de matériaux a été découverte en 1839 par Gustav Rose, à travers le cristal $CaTiO_3$, et, selon le jeu de substitutions possibles sur le réseau, présente de nombreuses propriétés : magnétiques, électriques, conductrices³⁹... Les premières perovskites hybrides ont été synthétisées en 1978 par Dieter Weber⁴⁰. Le cation A est remplacé par un cation organique monovalent ($CH_3NH_3^+$ dans le cas de Weber) et le cation B provient de la colonne IVa du tableau périodique (Pb^{2+} et Sn^{2+} dans le cas de Weber). Ces perovskites hybrides sont d'abord employées dans les années 90 pour leurs propriétés opto-électroniques, notamment par Mitzi et al⁴¹, avec la réalisation de transistors et de diodes, à partir de la perovskite $CH_3NH_3SnI_3$.

L'équipe de Miyasaka^{42,43} est la première à intégrer ces perovskites hybrides dans des cellules solaires à colorant de type Grätzel, afin de compléter l'absorption des photons dans des films de TiO_2 plus fins et, ainsi, éviter les recombinaisons des excitons. Un rendement de 3,8% a été obtenu avec cette architecture. Les travaux intégrant les perovskites hybrides comme sensibilisateurs ont été poursuivis jusqu'à obtenir des rendements atteignant 6,5%, mais il a été observé, sous l'effet d'une illumination continue, une dégradation du rendement⁴⁴. Elle peut être attribuée à la dissolution de la perovskite dans l'électrolyte liquide de la cellule à colorant. En 2012, l'équipe de Miyasaka associé à Snaith⁴⁵ et celle de Grätzel associé à Park⁴⁶ ont réussi à résoudre ce problème en remplaçant l'électrolyte liquide par un électrolyte solide et ont atteint des rendements supérieurs à 8% avec respectivement les perovskites $CH_3NH_3PbI_3$ et $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, (rendements plus élevés que ceux des cellules solaires avec électrolyte solide et sans perovskites). L'architecture a ensuite sensiblement évolué (Figure I.7 b.), avec l'introduction d'une couche transportrice de trous et d'une couche de TiO_2 bloquant les trous.

De par le potentiel des perovskites, d'autres architectures de cellules ont été développées, la première étant les cellules super-mésosstructurées⁴⁵ (Figure I.7 c.). En se basant sur le concept de cellules à colorants sensibilisées par des perovskites, Snaith et son équipe ont remplacé le TiO_2 par de l' Al_2O_3 , qui est isolant et agit comme un support sur lequel est greffé la perovskite. Les électrons ne sont plus donc transférés à l'électrode mais à travers toute l'épaisseur de la cellule. Ce système permet d'augmenter la tension de circuit ouvert dans les cellules. A ce jour, les rendements les plus élevés avec ce système sont de 16%⁴⁷.

Une adaptation des architectures des cellules organiques à hétérojonction volumique a été introduite par la suite (Figure I.7 d. et e.), toujours par l'équipe de Snaith^{48,49}. Ces architectures, encore plus simplifiées que les précédentes, consistent à incorporer une couche de perovskite

entre deux couches transportrices, de manière directe ou indirecte, tout en travaillant à des températures inférieures à 150°C. Les rendements actuels des cellules perovskites planaires atteignent désormais des valeurs supérieures à 15%, avec notamment un rendement de 18,3%⁵⁰ en architecture inverse.

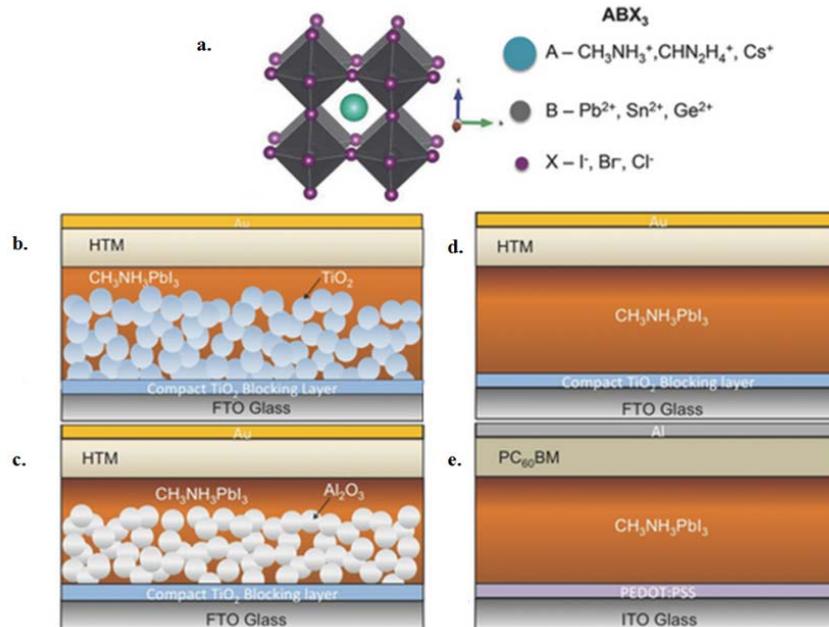


Figure I.7 : Structure cristalline cubique d'une perovskite hybride avec ces principaux substituants (a.); Architectures d'une cellule perovskite basée sur du TiO₂ mésoporeux (b.), d'une cellule super-mésoporeuse, d'une cellule hétérojonction planaire directe (c.) et d'une cellule hétérojonction planaire indirecte (d.).⁵¹

Même si les cellules perovskites représentent, pour le photovoltaïque, un potentiel très important, avec des rendements excédant les 20% (22,1% certifié par le National Renewable Energy Laboratory en mars 2016, cellule développée par l'Ulsan National Institute of Science and Technology en Corée) de nombreuses améliorations doivent encore être apportées à cette très jeune technologie. Le problème principal des cellules perovskites est la stabilité. Les premières cellules perovskites développées n'étaient stables que quelques minutes : la stabilité chimique des matériaux est notamment mise en danger par la présence d'humidité ou d'oxygène dans l'environnement immédiat de la cellule⁵¹. Récemment, l'équipe de Grätzel⁵² a démontré une stabilité de 250 heures sous illumination pour des cellules perovskite avec un rendement initial de 21,1% et un rendement final de 18,0%.

1.1.3. La III^{ème} génération de cellules solaires

De nombreux développements ont donc eu lieu dans le domaine du photovoltaïque et un travail est toujours en cours afin d'améliorer les performances en terme de rendements et de durée de vie. Les deux premières générations de cellules solaires présentent cependant un problème majeur : leur rendement maximal est limité, comme l'ont montré Shockley et Queisser en 1961⁵³, à 31% pour des cellules à simple jonction p-n. Il existe en effet au sein d'une cellule à simple jonction p-n, cinq procédés de perte (voir Figure I.8) :

- Les photons arrivant avec une énergie inférieure à celle de la bande interdite du matériau ne sont pas absorbés (1);
- Les photons arrivant avec une énergie très supérieure à celle de la bande interdite sont absorbés mais subissent par la suite une relaxation par production de phonon (donc avec une libération de chaleur) soit sur la bande de conduction du semi-conducteur, soit sur la bande de valence (2). Ce phénomène est appelé thermalisation;
- Des pertes aux niveaux des jonctions (3) et des contacts (4) peuvent également être observées;
- Des recombinaisons radiatives (5) entraînent l'émission de photons d'énergie égale à la bande interdite du matériau.

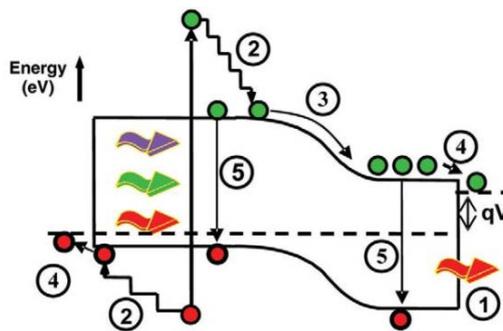


Figure I.8 : Identification des procédés de pertes dans des cellules simples jonction p-n⁵⁴

Nelson a résumé en 2003⁵⁵ trois approches différentes pour réduire ces pertes (détaillées par la suite) :

- La capture des porteurs avant la thermalisation, qui est à l'origine du concept des cellules à porteurs chauds;
- La multiplication de la génération d'excitons, générant des cellules à conversion de photons ou à multi-génération d'excitons;
- L'augmentation du nombre de niveaux d'énergie, avec des cellules à multi-jonction ou à bande intermédiaire.

Plus de détails sur ces cellules de troisième génération seront présentées en Annexe I.

I.2. Les cellules à bandes intermédiaires

Le concept de cellules à bande intermédiaire a été développé par Luque et Marti en 1997⁵⁶ et permet principalement de pallier les pertes par non absorption des photons mais également les pertes dues à la thermalisation. Il repose sur l'apparition d'une bande intermédiaire, située entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur. Grâce à cette nouvelle bande, deux nouveaux processus d'absorption viennent s'ajouter à la traditionnelle transition bande de valence/bande de conduction (notée par la suite BV/BC) : l'absorption de photons d'énergie correspondant aux transitions bande de valence/bande intermédiaire (BV/BI)

et bande intermédiaire/bande de conduction (BI/BC). Un matériau peut bien évidemment intégrer plusieurs bandes intermédiaires au sein de sa bande interdite.

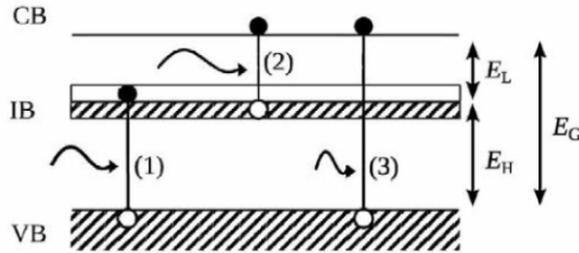


Figure I.9 : Schéma simplifié d'un matériau à bande intermédiaire avec CB, la bande de conduction; IB, la bande intermédiaire; VB, la bande de valence; E_G , la bande interdite fondamentale du matériau; E_L et E_H les deux bandes interdites additionnelles⁵⁷

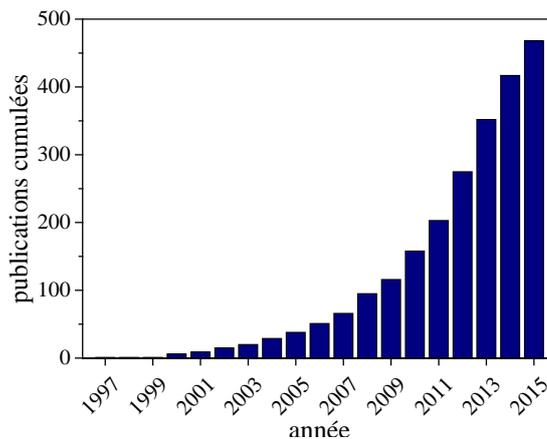
A ce jour, les cellules à bande intermédiaire ont surtout été développées de manière fondamentale. Les premiers résultats expérimentaux n'ont été observés que lors de ces deux dernières années et seront développés par la suite, une fois tous les concepts nécessaires à la compréhension de ce phénomène exposés.

I.2.1. Comprendre les cellules à bandes intermédiaires

I.2.1.a. Historique et Principe

Historique

Cet attractif concept s'est développé de manière exponentielle au cours des vingt dernières années jusqu'à atteindre plus de 450 publications (d'après la recherche "intermediate band solar cell" sur SciFinder®, Graphe I.1). De nombreuses avancées ont eu lieu sur la compréhension des mécanismes d'apparition des bandes intermédiaires, notamment grâce à Luque et Marti, qui ont publié près de 40 articles portant sur le sujet depuis leur première publication en 1997.



Graphe I.1 : Evolution bibliométrique de la recherche "intermediate band solar cell" sur SciFinder®

Principe

Une cellule à bande intermédiaire peut être considérée comme deux cellules connectées en série (les transitions BV/BI et BI/BC) couplée à une cellule en parallèle (transition BV/BC).

Les photons de basse énergie peuvent être absorbés dans les transitions BV/BI et BI/BC, tandis que les photons de haute énergie sont absorbés entre la bande valence et la bande de conduction. Pour collecter les porteurs générés après impact des photons, il est nécessaire que le matériau à bande intermédiaire soit compris entre deux semi-conducteurs respectivement de type p et n.

Luque et Marti ont notamment démontré qu'il était possible, dans les conditions optimales, d'obtenir, pour un matériau avec une seule bande intermédiaire, un rendement de 49% sous une masse d'air de 1,5 et de 63% sous concentration⁵⁶ (contre respectivement 31% et 40% selon la limite Shockley-Queisser). Par la suite, Brown et Green⁵⁸ ont repris ces calculs et les ont appliqués pour des cellules avec plusieurs bandes intermédiaires.

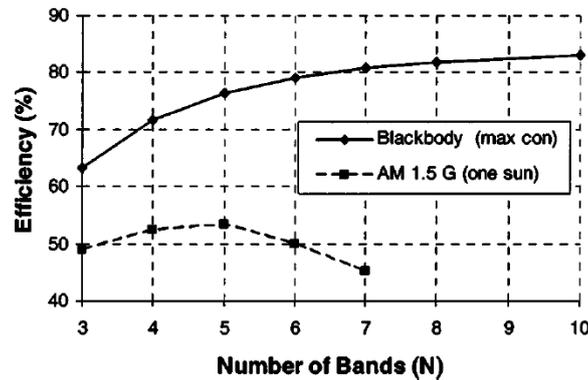


Figure I.10 : Rendement en fonction du nombre de bandes (avec 3, le nombre de bandes total présent dans le matériau, soit un matériau avec une bande intermédiaire) sous une concentration maximale et sous une masse d'air de 1,5⁵⁸

Un rendement maximum de 53,5% est obtenu pour une cellule avec trois bandes intermédiaires. Cette augmentation de rendement est imputée à l'augmentation du photocourant. La tension de circuit ouvert doit, quant à elle, être préservée pour ne pas observer une diminution du rendement⁵⁹. Seul le concept de cellule intermédiaire permet d'observer à la fois l'augmentation du photocourant et la préservation de la tension. En effet, l'autre méthode permettant d'augmenter le photocourant est de travailler avec un semi-conducteur de bande interdite plus faible. Cependant, étant donné que la tension de circuit ouvert est obtenue par la différence entre la bande de conduction et la bande de valence, les semi-conducteurs avec de faibles bandes interdites présentent de faibles tensions. En principe, les cellules à bandes intermédiaires ont des tensions de circuit ouvert relativement importantes puisque les matériaux envisagés ont des bandes interdites importantes.

I.2.1.b. Hypothèses nécessaires pour l'apparition de bandes intermédiaires

Quelques hypothèses ont été nécessaires afin de définir au mieux les cellules solaires à bandes intermédiaires^{56,58}. Chaque photon absorbé doit générer un seul exciton et toute recombinaison d'exciton doit engendrer un unique photon. La mobilité des porteurs de charges doit être considérée comme infinie. Afin d'autoriser toutes les transitions, il est nécessaire que la bande intermédiaire ne soit que partiellement remplie et aucun porteur de charge ne peut en être extrait. Le niveau de Fermi du matériau doit donc être fixé au sein de la bande intermédiaire. L'illumination de la cellule doit être considérée comme isotrope, et il faut que l'épaisseur de la

cellule soit suffisamment importante pour permettre une absorption complète des photons et autoriser toutes les transitions présentées auparavant.

Une des hypothèses majeures également formulées repose sur le fait que seules les transitions radiatives sont autorisées, notamment pour atteindre les rendements théoriques exposés dans les paragraphes précédents. Les transitions non-radiatives doivent donc être supprimées. Pour rappel, les transitions non-radiatives peuvent être décrites par deux phénomènes⁶⁰. Le premier est le phénomène de recombinaison Auger, où l'énergie d'un exciton recombiné est transmise à un autre électron. Les autres pertes non-radiatives transfèrent l'énergie des paires électrons-trous recombinées à des phonons. Luque et al⁶¹ ont proposé en 2006 un moyen de supprimer ces transitions. En augmentant le nombre de défauts jusqu'à un niveau empêchant la création d'une forte variation de charges localisée, il est possible de bloquer la création de phonons.

I.2.2. Génération d'un matériau à bandes intermédiaires

Au cours des vingt années passées depuis la découverte du concept de cellules à bandes intermédiaires, trois axes de recherche ont été explorés pour la création de matériau pouvant présenter des bandes intermédiaires, le plus développé à ce jour étant le concept de bandes intermédiaires à partir de plots quantiques.

I.2.2.a. Les plots quantiques

Marti et al ont proposé en 1999⁶² la première approche envisagée pour réaliser des cellules à bande intermédiaire, à travers la réalisation de plots quantiques semi-conducteurs dans une matrice semi-conductrice à bande interdite plus large. Ils ont démontré qu'un ensemble de plots quantiques périodiquement espacés pouvaient créer une bande intermédiaire, puisqu'un plot quantique isolé est capable de créer un niveau discret d'énergie à la fois pour les électrons et pour les trous⁶³. Quelques conditions doivent cependant être imposées pour permettre la création de cette bande intermédiaire. Le premier matériau présente la valeur de bande interdite la plus faible et constitue l'îlot central du plot quantique (avec un diamètre de 5 à 15 nm). Le second semi-conducteur, dit matériau barrière, vient entourer l'îlot central. Dans le cas des plots quantiques pour les cellules à bande intermédiaire, il est nécessaire que le matériau barrière soit dopé n, afin que la bande intermédiaire ne soit que partiellement remplie⁶⁴.

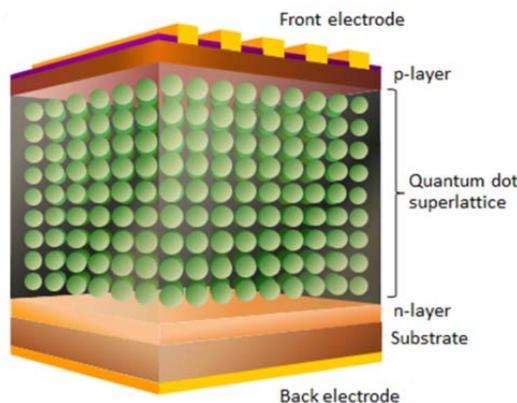


Figure I.11 : Structure schématique d'une cellule à bande intermédiaire à partir de puits quantiques⁶⁵

I.2.2.b. Les matériaux massifs

L'intérêt des matériaux massifs par rapport aux plots quantiques tient au fait que leurs coefficients d'absorption optique peuvent être jusqu'à un ordre de grandeur plus important. En effet, la présence de bande intermédiaire dans les matériaux massifs repose essentiellement sur le taux de défauts dans le matériau. Il est plus aisé de disperser des atomes dans un matériau massif que des plots quantiques (maximum de dispersion de 10%)⁵⁹. Deux familles de matériaux massifs de synthèse ressortent.

Les alliages III-V et II-VI peu dopés

Il est possible de doper des matériaux III-V ou II-VI (utilisés notamment dans les cellules solaires à haut rendement présentées dans le paragraphe I.1.1.c) en remplaçant une petite quantité des anions V ou VI par soit de l'azote, soit de l'oxygène. Il faut alors parler d'alliages hautement désaccordés (highly mismatched alloy en anglais, noté par la suite HMA). Walukiewicz et son équipe ont développé le modèle d'anti-croisement de bandes^{66,67} (band anti-crossing model) qui, une fois appliqué aux HMAs, prédit l'apparition d'une mince bande d'absorption dans la bande interdite du matériau, placée sous la bande de conduction. Cette bande intermédiaire est due à la structure électronique des HMAs, qui est déterminée par les interactions entre les états localisés des atomes dopants et les états étendus de la matrice hôte semi-conductrice⁵⁹.

Les matériaux massifs avec un taux de dopant élevé

Il est également possible de doper d'autres matériaux précédemment décrits pour des applications photovoltaïques comme les alliages CuGaSe₂ et le silicium. Il a été démontré qu'en introduisant des métaux de transition dans des alliages CuGaSe₂, il était possible de générer des bandes intermédiaires^{68,69}. Les éléments de transition viennent en effet substituer un cation dans le réseau cristallin, ce qui entraîne, dans certains cas particuliers, une densité d'états électroniques avec des bandes intermédiaires⁷⁰. La concentration en dopants est un paramètre primordial; elle doit être suffisamment importante pour créer la densité d'état électronique recherchée, tout en restant dans des taux de substitution acceptables par la matrice. Les métaux de transition les plus favorables pour le dopage du CuGaSe₂ sont le fer et le titane.

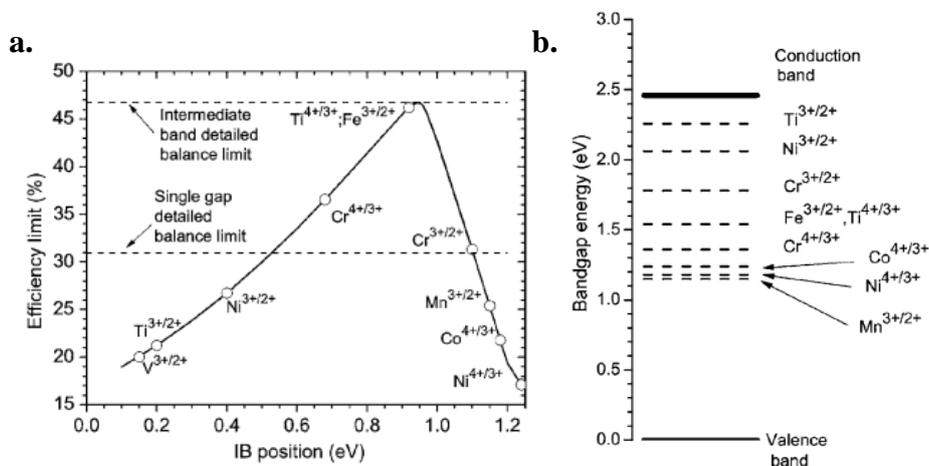


Figure I.12 : a. Rendements limites d'une cellule CuGaS₂ en fonction de la position de la bande intermédiaire et des éléments de transition; b. Niveaux d'énergie théoriques de CuGaS₂ pour différents éléments de transition⁶⁹

Il est également possible de doper des substrats de silicium avec du titane, permettant, à basse température, d'observer une transition bande intermédiaire/substrat de silicium et une augmentation de la résistance de surface⁷¹.

I.2.2.c. L'approche moléculaire

Les approches proposées précédemment reposent principalement sur des semi-conducteurs inorganiques, qui ont pour principaux inconvénients leurs faibles absorptions optiques et leurs relaxations non radiatives à partir et vers la bande intermédiaire⁶¹. Ekins-Daukes et Schmidt⁷² ont proposé en 2008 une alternative pour pallier ces problèmes : l'approche moléculaire, un procédé se déclinant en plusieurs étapes.

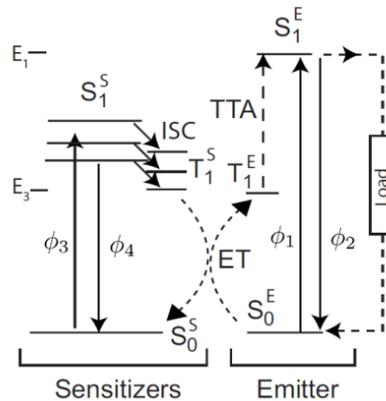


Figure I.13 : Mécanisme d'une cellule à bande intermédiaire basée sur une approche moléculaire et plus particulièrement sur un processus d'annihilation triplet-triplet (TTA), avec S, les états singulets; T, les états triplets; ϕ , les transitions radiatives⁷²

Dans un premier temps, deux sensibilisateurs organiques, de même nature et de bandes interdites inférieures à celle de la molécule dite émettrice, sont photoexcités par une transition état singulet (S_0) /état singulet excité (S_1). Puis, ces deux états singulets excités se transforment en états triplets excités (T_1^S) qui, par un mécanisme d'annihilation triplet-triplet, vont transférer leur énergie à la molécule émettrice en créant un nouvel état triplet (T_1^E). La collision de deux états triplets excités de la molécule émettrice entraîne la formation d'un état singulet excité ($T_1 + T_1 \rightarrow S_1$). Le procédé de collecte des trous et des électrons se fait donc par la suite, à partir des états singulets non-excités et excités de la molécule émettrice. L'approche moléculaire est particulièrement adaptée au concept de cellule à colorant, avec la molécule émettrice remplaçant le colorant et les molécules sensibilisatrices présentes également dans l'électrolyte.

I.2.3. Comment caractériser les bandes intermédiaires ?

Pour s'assurer de la présence des bandes intermédiaires au sein des matériaux et de leurs bons fonctionnements dans les cellules à bandes intermédiaires, plusieurs techniques de caractérisation ont été listées par Ramiro et al⁵⁷.

I.2.3.a. Caractérisations pour le matériau

Absorption optique

Un des premiers moyens de caractérisation pouvant être mis en place est la spectroscopie d'absorption optique. La présence de la bande intermédiaire induit l'apparition de deux

nouveaux phénomènes d'absorption à des énergies plus faibles (donc des longueurs d'ondes plus élevées) que celle de la bande interdite. Trois phénomènes d'absorption distincts doivent pouvoir être identifiés en cas de présence d'une bande intermédiaire.

Photoluminescence

Ekins-Daukes et al⁷³ ont proposé en 2005 d'appliquer des mesures de luminescence pour caractériser des matériaux à bande intermédiaire, et plus précisément des mesures de photoluminescence. La photoluminescence est une spectroscopie optique, très utilisée dans le domaine des semi-conducteurs, notamment pour déterminer la valeur de la bande interdite, la présence d'impuretés... Le principe repose sur le fait d'absorber un photon d'énergie supérieure à celle de la bande interdite. Lors de la relaxation, le matériau réémet des photons par des transitions radiatives. Pour un matériau avec une bande intermédiaire, trois pics de luminescence distincts doivent être observés, aux énergies correspondantes aux transitions BC/BV, BC/BI et BI/BV.

Photoréflectance

La photoréflectance mesure le changement de réflectivité d'un échantillon par modulation d'un champ électrique. Généralement ce champ électrique est celui existant à la surface de l'échantillon et sa variation est due à la photo-génération d'une paire électron-trou par un laser⁷⁴. Trois transitions optiques peuvent donc être relevées pour un matériau avec une bande intermédiaire.

Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X⁷⁵

Cette méthode (référée à la suite par l'acronyme XPS) permet d'étudier les électrons de cœur émis sous l'action d'un rayonnement de rayons X monochromatique. L'acquisition permet d'obtenir un spectre de l'intensité des électrons photo-émis en fonction de leurs énergies cinétiques. La composition chimique et l'état d'oxydation des atomes peuvent donc être obtenus. Dans le cas des matériaux à bande intermédiaire, il est nécessaire de se focaliser sur les spectres des bandes de valence. Ils permettent d'obtenir l'écart en énergie entre la bande de valence et le niveau de Fermi. Comme expliqué précédemment, le niveau de Fermi se trouve dans la bande intermédiaire. Il est donc possible à travers les spectres XPS d'identifier la présence de la bande intermédiaire et de remonter à la valeur de la transition BV/BI.

I.2.3.b. Caractérisations de la cellule

Rendement quantique

Le rendement quantique d'une cellule est défini par le nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents (rendement quantique externe) ou sur le nombre de photons incidents et absorbés (rendement quantique interne). La mesure reflète la production d'un courant obtenu par une illumination de la cellule. Pour le cas des bandes intermédiaires, l'illumination se fait avec une énergie inférieure à celle de la bande interdite. Puisqu'une cellule simple jonction ne fournit pas de courant lorsqu'elle est illuminée avec une énergie inférieure à celle de la bande interdite, la réponse par l'apparition d'un photocourant définira la présence d'une bande intermédiaire.

Photocourant par l'absorption de deux photons d'énergies inférieures à la bande interdite

La génération d'un photocourant par l'absorption de deux photons, avec des énergies ne permettant que les transitions BV/BI et BI/BC, est une technique puissante permettant de démontrer la présence de la bande intermédiaire⁷⁶. Elle est cependant dépendante des conditions d'utilisation contrairement aux autres techniques proposées jusque-là. Il est nécessaire de pouvoir envoyer des photons avec les énergies appropriées et de s'assurer que les transitions aient lieu l'une après l'autre. Pour générer les deux photons nécessaires, une source Infra-Rouge (adaptée avec des filtres) ou directement deux sources différentes peuvent être utilisées.

Augmentation du courant de court-circuit sous lumière blanche

Par comparaison entre la cellule à bande intermédiaire et la cellule de référence (par exemple cellule CuGaSe₂ avec un fort dopage au titane et cellule CuGaSe₂ de référence), il est possible d'observer une différence au niveau du courant de court-circuit. Ce dernier peut en effet être plus important dans le cas de la cellule à bande intermédiaire de par la présence des transitions d'énergies inférieures à celle de la bande interdite.

Conservation de la tension de circuit ouvert

L'un des intérêts majeurs des cellules à bande intermédiaire réside dans le fait que la tension de circuit ouvert est conservée. Les transitions de et vers la bande intermédiaire ne doivent, en effet, pas être prises en compte pour le calcul de la tension de circuit ouvert. En mesurant une tension de circuit ouvert supérieure à n'importe quelle tension de circuit ouvert calculée à partir des valeurs d'énergies de et vers la bande intermédiaire, la preuve de l'existence de la bande intermédiaire est démontrée.

Electroluminescence

L'électroluminescence consiste à mesurer le spectre luminescent issu de l'injection d'un courant dans une jonction p-n. Trois pics de luminescence distincts doivent être observés, mais la présence d'un seul pic relatif soit à la transition BV/BI, soit à la transition BI/BC, suffit à démontrer l'existence de la bande intermédiaire. Ces pics d'émissions sont forcément présents (contrepartie de l'absorption des photons) mais peuvent être très faibles.

1.2.4. Avancées expérimentales

1.2.4.a. Cellules solaires à plots quantiques

Les plots quantiques dispersés dans une matrice sont les premiers systèmes à avoir été envisagés et, par conséquent, les plus étudiés expérimentalement. Une attention particulière a été portée aux plots quantiques InAs/GaAs. Les premières cellules réalisées ont montré une chute importante de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit⁶⁵. En 2011, Bailey et al⁷⁷ ont mis au point une cellule GaAs dans laquelle étaient implantées 10 couches de plots quantiques InAs, dans laquelle il a été possible de conserver à la fois la tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit. Les recombinaisons non-radiatives, responsables des chutes précédemment décrites, ont en effet été réduites grâce à la diminution de plots quantiques anormaux en taille générés lors de l'insertion dans la couche barrière.

Pour éviter une diminution de la tension de circuit ouvert, le passage à des plots quantiques de type II a été envisagé⁷⁸. Dans les plots quantiques de type I, une diminution de la bande

interdite peut être observée. En effet, les recombinaisons sont plus importantes, puisque les trous présentent une faible mobilité. Les plots quantiques de type II ne présentent pas ce problème, puisque leurs configurations électroniques permettent de mieux séparer les porteurs de charges⁷⁹, et sont, par conséquent, une solution avantageuse pour obtenir des tensions de circuit ouvert élevées. Expérimentalement, ils peuvent être synthétisés en ajoutant de l'antimoine dans la couche barrière GaAs du système InAs/GaAs. Chang et al⁸⁰ ont démontré ce concept à travers une expérience de photoluminescence résolue en temps, où les plots quantiques avec de l'antimoine avaient un temps de vie plus élevé.

I.2.4.b. Cellules solaires à base de matériaux massifs

Deux HMA ont particulièrement été développés depuis 2010 : le tellure de zinc dopé à l'oxygène (ZnTe:O) et l'arséniure de gallium dopé à l'azote (GaAs:N). Dans le cas du ZnTe:O, Phillips et al⁸¹ ont réussi à démontrer l'existence d'une bande intermédiaire située à 0,4 eV sous la bande de conduction. Ils ont également monté des cellules solaires standard et inverse qui présentent des rendements plus élevés lorsque le HMA est dopé avec de l'oxygène. En 2011, Lopez et al⁸² ont mis au point une cellule solaire basée sur $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. L'existence de la bande intermédiaire a été mise en évidence par un rendement quantique plus important que celui de la cellule de référence, une tension de circuit ouvert élevée, quatre pics observés sur un spectre d'électroluminescence (contre un pour la cellule de référence). Depuis ces deux preuves de concept, d'autres travaux ont été réalisés afin d'obtenir des rendements plus importants pour les cellules.

En 2013, Chen et al⁸³ ont proposé une chalcopyrite dopée au chrome, de formule $\text{CuGa}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{S}_2$, présentant des propriétés de bande intermédiaire. La présence de la bande intermédiaire a été mise en évidence par des mesures d'absorbance optique, où trois transitions au total sont observées contre une pour le matériau témoin. Lv et al⁸⁴ ont, quant à eux, synthétisé en 2014, par voie solvothermale, un film de CuGaSe_2 dopé au titane. La bande intermédiaire du matériau a notamment été mise en évidence grâce à l'absorption optique, où deux pics d'absorption supplémentaires sont observés. La bande intermédiaire se trouve donc placée à 1,75 eV sous la bande de conduction.

Tong et al⁸⁵ ont légèrement détourné le concept de dopage en 2014. En dopant la photoanode faite de TiO_2 d'une cellule à colorant (et non une cellule à base de matériaux massifs) par des ions tungstène, ils ont réussi à augmenter le courant de court-circuit.

I.2.4.c. Cellules solaires obtenues par approche moléculaire

L'insertion de bande intermédiaire par approche moléculaire a été moins développée expérimentalement que les autres approches. Néanmoins, en 2015, Simpson et al⁸⁶ ont réalisé une cellule à colorant à bande intermédiaire, avec une molécule sensibilisante à base de platine et un colorant dérivé d'un anthracène. Le colorant présente l'avantage de favoriser le transfert de charge à partir de l'état singulet excité S_1 et non pas à partir de l'état triplet excité T_1 . Ils ont réussi à obtenir un photocourant en excitant à une longueur d'onde inférieure à la bande interdite du matériau et aucune réponse n'a été observée pour les cellules témoins sans molécule sensibilisante.

II. Sol-gel hybride à base de Ti pour la réalisation d'une cellule à bande intermédiaire

La réalisation d'une cellule solaire par voie liquide, avec des matériaux abondamment présents dans la nature et présentant la possibilité de dépasser le rendement théorique de Shockley-Queisser est un véritable challenge. Afin de répondre à cette problématique, le matériau TiDMF (des oxydes de titane dispersés dans du N,N-diméthylformamide) a été développé par Hari Sustrino⁸⁷ lors de sa thèse en 2001 au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes puis breveté⁸⁸. De nombreuses études ont, par la suite, été réalisées sur les sols et gels TiDMF, notamment les thèses d' Annabelle Rouet⁸⁹, Thomas Cottineau⁹⁰, Nicolas Rousseau⁹¹ et Gildas Guignard⁹². Un résumé de leurs travaux et des propriétés du TiDMF est présenté dans cette partie.

II.1. Synthèses & propriétés du TiDMF

II.1.1. Le matériau hybride TiDMF

II.1.1.a. Historique et principe des matériaux hybrides

Historique

Les matériaux hybrides sont définis par la présence au sein d'un même matériau d'une composante organique et d'une composante inorganique. L'intégration des matériaux doit cependant se faire à l'échelle nanométrique⁹³ afin de considérer le matériau comme un matériau hybride. Ce concept est présent dans la nature depuis longtemps : le pigment bleu Maya en est l'exemple. Utilisé au IX^{ème} siècle après Jésus-Christ, il a été redécouvert en 1931⁹⁴ et décrit pour la première fois comme matériau composite dans les années 1960^{95,96}. Il est composé de palygorskite, une argile minérale, et d'indigo, la partie organique de ce matériau hybride. Les premiers matériaux hybrides (des argiles minérales intercalées avec des cations organiques) n'ont été synthétisés en laboratoire qu'en 1939 pour la première fois, par Gieseking⁹⁷.

L'intérêt des matériaux hybrides réside dans le fait de pouvoir coupler des propriétés mécaniques ou physico-chimiques particulières grâce à la composante organique et d'augmenter la tenue mécanique, de moduler l'indice de réfraction ou bien d'apporter des propriétés électrochimiques, magnétiques ou électriques par la composante inorganique. Les propriétés finales des matériaux hybrides sont potentiellement décuplées puisque, de par la dimension nanométrique des composantes, leurs propriétés ne sont plus la somme des propriétés de chaque composante, mais l'interface des matériaux peut également exalter les propriétés finales du matériau⁹⁸. Aujourd'hui, le panel de matériaux hybrides est très large avec des applications très variées : optique^{99,100}, électronique¹⁰¹, conversion et stockage d'énergie^{102,103}...

Classification

Afin de différencier les matériaux hybrides, deux types de classifications ont été mises en place : une première basée sur les différentes liaisons entre partie organique et partie inorganique au sein du matériau^{104,105} et une deuxième sur l'architecture des composés hybrides⁹³.

La première classification répartit les matériaux hybrides en deux classes, les matériaux de Classe I et les matériaux de Classe II. Les interactions ayant lieu dans les matériaux de Classe I sont des interactions faibles de type liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals, interactions Π - Π ou forces électrostatiques. Au sein du matériau, qui peut être considéré comme une structure de type "hôte-invité", aucune liaison covalente ou iono-covalente n'existe entre les composés organiques et inorganiques. Au contraire, dans le cas des matériaux de Classe II, au moins une partie des composants organiques et inorganiques est liée par des liaisons fortes (covalentes, iono-covalentes ou de type acide-base de Lewis). Des interactions faibles peuvent tout de même exister entre les molécules.

La seconde classification repose quant à elle sur l'incorporation des matériaux entre eux. Il est possible de répartir les matériaux hybrides dans trois familles selon cette classification. La première correspond aux composés d'intercalation (d'espèces ioniques⁹⁷, neutres^{106,107} ou de polymères nanocomposites¹⁰⁸), la seconde aux dérivés organiques de solides inorganiques (greffage de composés organiques sur des surfaces inorganiques¹⁰⁹) et la dernière regroupe les matériaux hybrides sol-gel¹¹⁰, basés sur des précurseurs de type Mt-O-R, avec Mt un métal.

Voies de synthèse

Afin d'obtenir un panel de matériaux aussi large, de multiples synthèses existent, dans le domaine de la chimie douce (conditions de synthèses à température inférieure à 200°C). Elles peuvent être regroupées en trois voies générales : la méthode sol-gel (qui sera explicitée dans le paragraphe II.1.1.b), la voie de l'auto-assemblage et l'assemblage de blocs nano-structurés.

La méthode de l'auto-assemblage a été décrite pour la première fois en 1992 par Kresge et al¹¹¹ et permet, grâce à la présence d'agents organiques structurants et directionnels, d'organiser les réseaux inorganiques ou hybrides. L'avantage de cette voie réside dans la facilité du contrôle et de la modification de l'interface hybride. Les réseaux obtenus sont parfaitement ordonnés.

L'assemblage de blocs nano-structurés¹¹² permet d'obtenir des matériaux hybrides dont il est possible de prévoir les propriétés et les structures finales. Pour cela, des précurseurs parfaitement calibrés sont utilisés et couplés soit à des ligands polymérisables, soit connectés grâce à des ponts organiques. L'intérêt de cette voie de synthèse se trouve dans les variétés des précurseurs calibrés existants et dans le contrôle précis de la préparation des matériaux.

II.1.1.b. Synthèse de matériaux hybrides à base de titane par le procédé sol-gel

Historique

La première synthèse sol-gel a été réalisée en 1847 par Ebelmen¹¹³, à partir de précurseurs de silice. En réalisant une synthèse par voie humide, il a pu observer une solidification d'un ester silicique en masse transparente. La même transformation a ensuite été observée pour le TiCl_4 en 1875 par Demarcay¹¹⁴. La première synthèse de matériau hybride (une molécule organique fluorescente incorporée dans un réseau inorganique de silice ou d'un mélange silice-titane) a, quant à elle, été accomplie en 1958 par Avnir¹¹⁵, soit plus d'un siècle après la première synthèse sol-gel et plus de quarante ans après les premières synthèses de matériaux hybrides⁹⁷.

Le terme sol-gel illustre la réaction chimique ayant lieu au cours du temps. Peu après le mélange des réactifs, un sol est obtenu. Il peut être défini¹¹⁶ comme un mélange de colloïdes de petite taille en solution dans lequel il est possible de trouver des monomères partiellement hydrolysés selon le degré d'avancement de la réaction. Au bout d'un certain temps (appelé temps de gel ou point de gel), un réseau se forme, gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques permettant d'assurer la cohésion du matériau tout en lui donnant un caractère rigide. Après vieillissement du gel, une expulsion du solvant peut être observée, phénomène appelé synérèse.

La majorité des précurseurs de titane utilisés sont des alkoxydes de titane¹¹⁷⁻¹¹⁹ de formule $\text{Ti}(\text{OR})_4$ avec R, un groupement organique de type butyl, propyl... Il est cependant possible de trouver des dérivés de ces alkoxydes, notamment des oxo-clusters de titane¹²⁰, de formule $[\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{OR})_z(\text{L})_w]$. Ces dérivés sont de bons candidats pour les synthèses par assemblage de blocs nano-structurés. Des sels de titane¹²¹, de formule TiX_4 , avec $\text{X} = \text{Cl}$, peuvent être également utilisés comme précurseurs.

Il est possible de compartimenter de nouveau les matériaux hybrides de classe I obtenus par sol-gel¹¹⁶ en se basant sur la classification proposée par Sanchez en 1994¹⁰⁴. La différence entre les deux sous-classes se fait au niveau de taille des objets incorporés : si l'objet ne dépasse pas la taille d'une molécule, il fera partie de la première catégorie mais, si sa structure est plus importante (comme dans le cas des nanoparticules d'oxyde), il sera alors considéré comme appartenant à la deuxième sous-catégorie.

Synthèse

Deux procédés coexistent pour les synthèses sol-gels : les synthèses hydrolytiques et les synthèses non hydrolytiques. Le procédé hydrolytique entraîne la condensation d'ions en solutions, avec les cations liés entre eux par des ponts oxygénés de type HO^- ou O^{2-} , en suivant trois étapes, comme pour des réactions de polymérisation. La première étape est une étape d'initiation, lors de laquelle une espèce hydroxylée est créée dans la sphère de coordination du précurseur métallique. Il est possible de la synthétiser en passant notamment par les équilibres d'hydrolyse du cation en solution aqueuse¹²². Pour le titane, ces espèces sont $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{4+}$ en milieu neutre, $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ pour le milieu acide et $[\text{TiO}(\text{OH})_3]^-$ pour la forme basique. Une fois l'espèce hydroxylée arrivée, l'étape de propagation se produit. Pour cela, deux réactions (Figure I.14) peuvent concourir :

- L'olation : la condensation se fait par la formation de ponts hydroxo selon une réaction de substitution nucléophile;
- L'oxolation : des ponts oxo sont formés entre les cations selon un procédé en trois étapes de substitution nucléophile, lorsqu'aucun ligand aquo n'est dans la sphère de coordination.

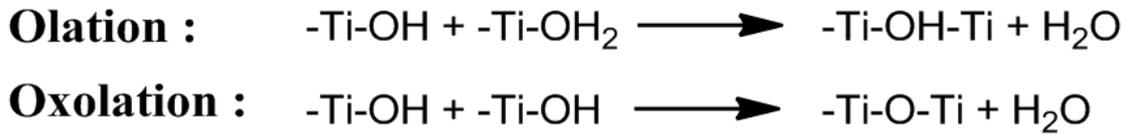


Figure I.14 : Réactions d'olation et d'oxolation pour le titane

La dernière étape, dite de terminaison, apparaît lorsque les conditions autorisant la réaction de substitution nucléophile sur le polymère ne sont plus satisfaites pour les complexes chargés ou lorsqu'un solide précipite pour les espèces neutres. Il est possible d'influencer la condensation des ions notamment grâce à la complexation. Si, des atomes donneurs ou des anions se trouvent dans la sphère de coordination du titane, ils peuvent alors se retrouver complexés soit pour un temps donné soit de façon permanente et donc se retrouver dans la structure finale du solide.

Le procédé non hydrolytique est mis en application lorsque l'espèce donneuse d'hydrogène n'est pas l'eau. Il permet notamment un meilleur contrôle de la vitesse de réaction. Il est cependant possible de générer de l'eau à travers des produits subsidiaires. On parle dans ce cas de condensation protique, l'eau entre en jeu comme donneur d'oxygène supplémentaire.

II.1.1.c. Application au TiDMF

Le sol TiDMF est obtenu à partir d'une réaction exothermique entre un précurseur de titane, l'oxychlorure de titane ($\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, noté par la suite TiOCl_2) et un solvant organique le N,N-diméthylformamide ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, noté par la suite DMF).

Précurseurs

L'oxychlorure de titane, également désigné solution aqueuse de TiCl_4 , est un liquide jaune et visqueux, faiblement soluble dans l'eau donc conservé en milieu acide concentré. Au-delà de 35°C , l'évaporation de l'acide chlorhydrique entraîne la précipitation d'oxy-hydroxyde de titane blanc et amorphe, bien que la solution soit stable à température ambiante. Ses caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du TiOCl_2

<i>Formule</i>	$\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
<i>Etat physique</i>	Liquide
<i>Couleur</i>	Jaune
<i>Odeur</i>	Irritant
<i>pH</i>	< 1
<i>Masse molaire</i>	311,6 g.mol ⁻¹
<i>Température de cristallisation</i>	< -45°C
<i>Température de décomposition</i>	> 35°C
<i>Pression de vapeur</i>	15 kPa à 30°C ; 45 kPa à 40°C ; 93 kPa à 50°C
<i>Masse volumique</i>	1,58 g.cm ⁻³ à 20°C
<i>Viscosité dynamique</i>	130 mPa.s à 0°C ; 73 mPa.s à 20°C ; 51 mPa.s à 30°C ; 129 mPa.s à 40°C

Le N,N-diméthylformamide est un solvant organique aprotique et dipolaire. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, hygroscopique et d'odeur faiblement aminée. Miscible dans l'eau, il est également utilisé en tant que solvant en raison de son haut point d'ébullition. A température ambiante, le DMF est stable. Chauffé à des températures supérieures à 350°C, il se décompose en diméthylamine et oxyde de carbone. Ses caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du DMF

<i>Formule moléculaire</i>	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
<i>Etat physique</i>	Liquide
<i>Couleur</i>	Incolore
<i>Odeur</i>	Légèrement aminé
<i>Masse molaire</i>	73,1 g.mol ⁻¹
<i>Point d'ébullition</i>	153 °C
<i>Point de fusion</i>	-61°C
<i>Indice de réfraction</i>	1,43
<i>Densité</i>	0,9445
<i>Viscosité dynamique</i>	0,802 mPa.s à 25 °C
<i>Moment dipolaire</i>	3,4D
<i>Constante diélectrique</i>	36,7 à 300 K

En milieu aqueux, le DMF s'hydrolyse très lentement en acide méthanoïque et en diméthylamine. Il est possible de catalyser cette réaction avec l'ajout d'une base ou d'un acide et/ou un traitement thermique. Etant donné le caractère acide du précurseur de titane, seule l'hydrolyse en milieu acide^{123,124} sera présentée ici (Figure I.15).

La première étape de l'hydrolyse est l'addition d'un proton sur l'amide afin de l'activer. Pendant de nombreuses années, il y a eu débat pour savoir si l'addition du proton se faisait sur l'azote ou sur l'oxygène. Il est désormais admis que la protonation s'effectue sur l'oxygène du groupement carbonyle¹²⁴⁻¹²⁶. Une molécule d'eau vient ensuite s'ajouter sur le groupement carbonyle C=O, entraînant la formation d'un intermédiaire tétraédrique dont la neutralité est

conservée (une nouvelle molécule d'eau vient capter le proton en excès). L'azote de cet intermédiaire tétraédrique capte ensuite un proton et la liaison C-N se rompt afin de former de l'acide carboxylique et l'amine protonnée¹²⁷.

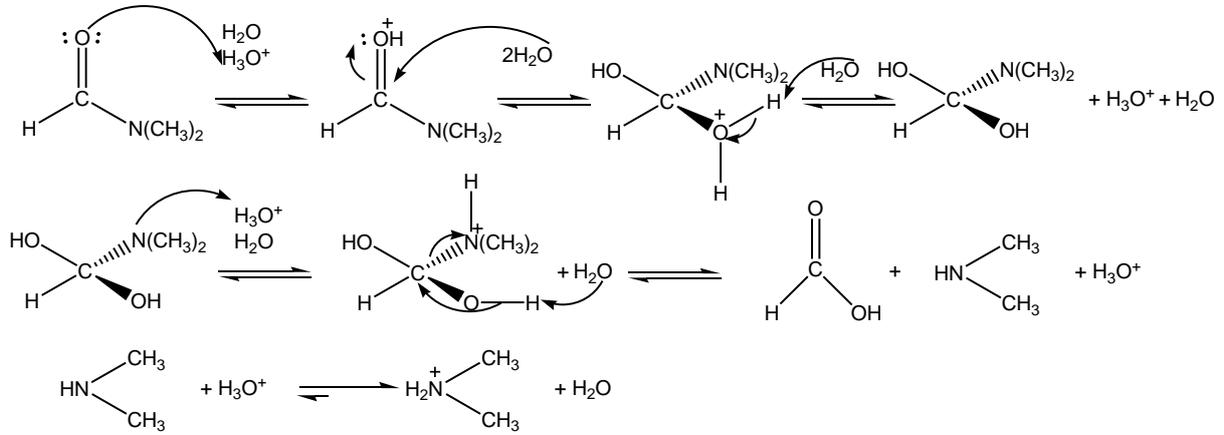


Figure I.15 : Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide du DMF

Synthèse TiDMF

La synthèse du sol TiDMF s'effectue grâce au mélange des précurseurs TiOCl_2 et DMF dans un bain de glace puisque la réaction est fortement exothermique. Pour éviter toute perte d'acide chlorhydrique, le mélange est agité à une température inférieure à 35°C pendant 30 minutes. Le sol résultant de cette réaction est légèrement jaunâtre et visqueux. Annabelle Rouet a balayé, au cours de sa thèse⁸⁹, une gamme de concentrations en titane de 0 à 2 mol.L^{-1} (la concentration initiale en titane dans le TiOCl_2 étant de $4,85 \text{ mol.L}^{-1}$). Même si tous les sols obtenus juste après synthèse sont transparents et homogènes, leur évolution dans le temps diffère selon la concentration en titane. Quatre domaines de concentration émergent :

- $[\text{Ti}] < 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$: précipité blanc d'oxyde de titane;
- $0,2 \text{ mol.L}^{-1} < [\text{Ti}] < 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$: gel TiDMF opaque;
- $0,8 \text{ mol.L}^{-1} < [\text{Ti}] < 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$: gel TiDMF transparent et homogène;
- $[\text{Ti}] > 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$: polymère blanc et opaque.

Les différents travaux^{90,92} réalisés se sont focalisés sur une concentration en titane de $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'obtenir une concentration en titane suffisamment élevée et un gel TiDMF stable. A température ambiante, il est nécessaire d'attendre quelques mois pour obtenir un gel de TiDMF. Il est toutefois possible d'accélérer la réaction en utilisant un traitement thermique à 70°C pendant une vingtaine d'heures.

Au cours de la synthèse, le DMF réagit avec l'eau et l'acide chlorhydrique nécessaire à la solubilisation du TiOCl_2 , pour s'hydrolyser et former de l'acide méthanoïque et du chlorure de diméthylammonium¹²⁸ (noté par la suite DMACl) selon la Figure I.16.



Figure I.16 : Hydrolyse du DMF en présence d'acide chlorhydrique

La présence de DMF et d'acide méthanoïque dans les sols TiDMF a été mise en évidence par les spectroscopies Infra-Rouge et Raman. Le DMF n'a donc pas un unique rôle de solvant dans la formation du sol-gel TiDMF puisque son hydrolyse consomme de l'acide chlorhydrique qui est nécessaire à la stabilisation du $TiOCl_2$. Par conséquent, le $TiOCl_2$ va donc évoluer et polymériser via un processus d'hydrolyse et de condensation faisant intervenir des processus d'olation et d'oxolation (Figure I.14). La réaction globale de la solution peut donc s'écrire comme ci-dessous¹²⁹ :

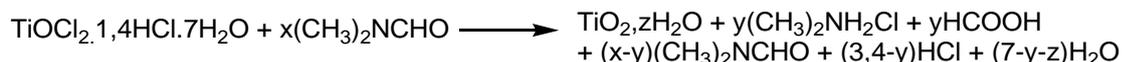


Figure I.17 : Réaction de polymérisation du TiDMF

Dans le cas du sol avec une concentration en titane égale à $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, le nombre de DMF initial est de 6,4. La réaction devient alors :

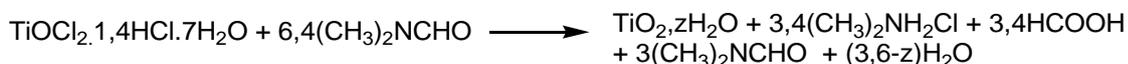


Figure I.18 : Réaction de polymérisation du TiDMF $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$

Le cation métallique présent dans le mélange peut néanmoins interférer dans la réaction d'hydrolyse du DMF. Thomas Cottineau a démontré, au cours de sa thèse, qu'une partie non négligeable du DMF peut être liée au réseau oxyde en construction et que l'hydrolyse du DMF a préférentiellement lieu sur ces molécules de DMF liées. Cette réaction peut être présentée de la manière suivante :

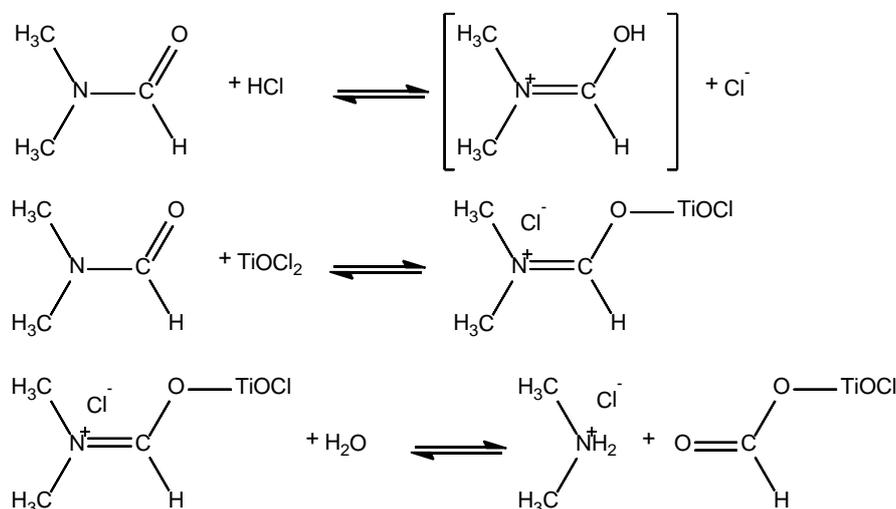


Figure I.19 : Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse du DMF avec le $TiOCl_2$

Une partie des espèces méthanoates participe donc directement à l'environnement du cation métallique et peut également venir substituer les ions chlorures.

II.1.2. Propriétés du TiDMF

II.1.2.a. Evolution structurale

Afin d'explorer la structure des sols et des gels de TiDMF et leur évolution, des études d'absorption X (XANES et EXAFS) ont été réalisées sur des sols frais et des gels vieillis de concentration $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$.

Sol frais TiDMF ($1,42 \text{ mol.L}^{-1}$)

Comme démontré précédemment par Thomas Cottineau grâce à une étude Raman¹³⁰, la structure du réseau inorganique du sol TiDMF frais possède des ligands DMF avec un rapport molaire initial maximal de 3,2 DMF/Ti. L'analyse des spectres d'absorption X au seuil K du titane indique que le titane est dans un environnement oxygéné octaédrique distordu et qu'il existe deux liaisons Ti-Ti à $3,48(5)$ et $3,74(5)$ Å, caractéristiques d'octaèdres joints par le sommet. L'existence de deux liaisons Ti-O courtes à $1,79$ Å et de quatre longues liaisons de $2,12$ Å, attribuées soit à l'oxygène d'un ligand aqua, soit à l'oxygène d'un ligand DMF, a également été démontrée.

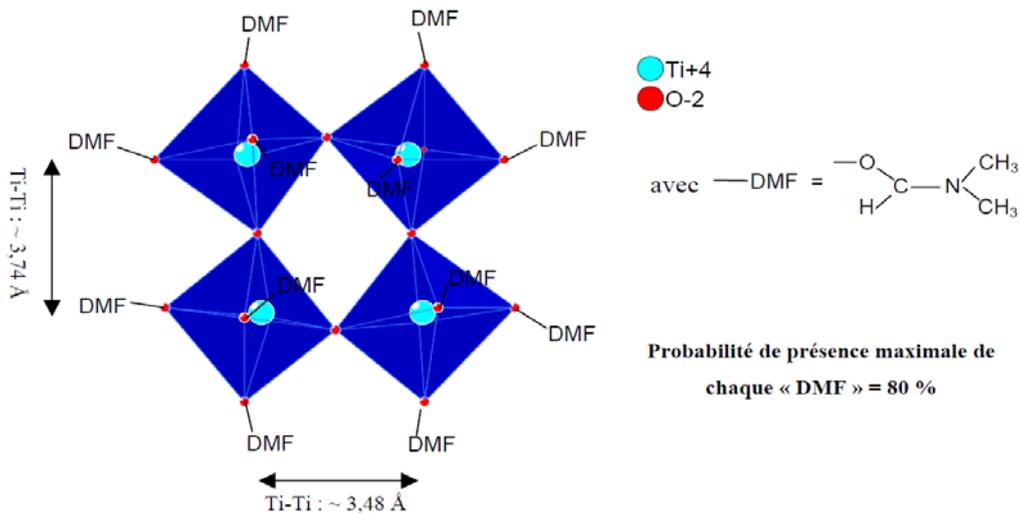


Figure I.20 : Structure 0D du cluster présent dans le sol TiDMF $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ fraîchement préparé de formulation $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{DMF})_x^{2+}$ (avec $x < 2,3$)

La structure proposée et représentée à la Figure I.20 est donc celle d'un cluster de quatre octaèdres TiO_6 distordus et reliés entre eux par les sommets. Les groupements DMF sont préférentiellement situés sur les sommets oxygénés libres avec une probabilité équivalente. Toutes les positions sont envisageables dans la structure, avec une probabilité maximale de 80% afin de respecter le ratio 3,2 DMF par Ti. En attribuant les sommets oxygénés libres à un ligand aqua, la formulation du cluster dans le sol frais devient $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{DMF})_x^{2+}$ avec $x < 3,2$. La charge positive est alors écrantée par les ions chlorures présents dans la solution.

Sols vieillis et gels TiDMF ($1,42 \text{ mol.L}^{-1}$)

Les sols vieillis et les gels de TiDMF avec une concentration de $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ présentent la même structure inorganique, proposée par Thomas Cottineau^{90,129}. Les images, réalisées en microscopie électronique à transmission haute résolution, indiquent une structure polymérique.

Le titane se trouve dans un environnement oxygéné octaédrique distordu avec des liaisons Ti-Ti de 3,16(5) Å et 3,38(5) Å d'après les résultats d'absorption X. Ces distances Ti-Ti peuvent résulter de l'établissement de liaisons entre octaèdres par des arêtes et des sommets respectivement.

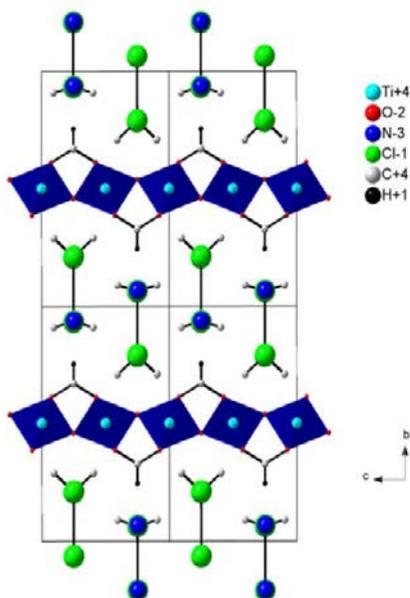


Figure I.21 : Structure relaxée du sol vieilli et du gel TiDMF 1,42 mol.L⁻¹ de formulation Ti₂O₂Cl₂(COOH)₂[(CH₃)₂NH]₂ selon l'axe [100]

La structure proposée (Figure I.21) est construite à partir d'octaèdres TiO₆ reliés entre eux par des arêtes selon a et des sommets selon c, formant ainsi des plans entre lesquels viennent s'insérer des molécules de chlorure de diméthylammonium. Les plans d'octaèdres contiennent également des groupements méthanoates pontants ou ioniques (dont la présence a été déduite par des analyses Infra-rouge). Les liaisons Ti-Ti les plus longues correspondent ici aux octaèdres reliés entre eux par un seul oxygène selon la direction c. Deux liaisons Ti-O sont également observées, une courte et une plus longue. La formulation du cluster présent dans les sols âgés et dans les gels est donc Ti₂O₂Cl₂(COOH)₂[(CH₃)₂NH]₂.

II.1.2.b. Evolution chimique

Hydrolyse du DMF

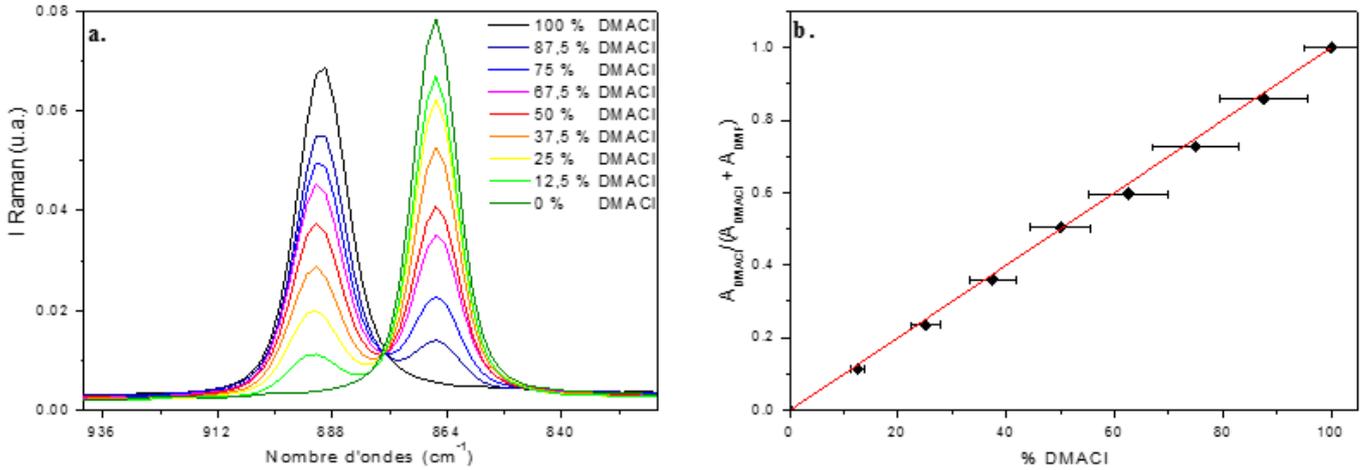
Afin d'obtenir un gel de TiDMF, un vieillissement accéléré en température à 70°C peut être réalisé en 21 heures d'étuvage. Un suivi Raman a été réalisé par Thomas Cottineau afin de quantifier le taux d'hydrolyse de DMF pendant la réaction de polymérisation^{90,130}. Gildas Guignard a complété cette analyse en reproduisant l'expérience et en corrélant ces résultats avec les analyses en spectrométrie de masse réalisées lors de sa thèse⁹².

L'évaluation de l'hydrolyse du sol TiDMF se fait grâce aux bandes d'élongation symétrique des liaisons CH₃-N localisées à 866 cm⁻¹ et 891 cm⁻¹, respectivement attribuables au ν_s(C₂N)_{DMF}¹³¹ et au ν_s(CN)_{DMA+}. Il est possible de revenir à la quantité de DMF hydrolysé en

% puisque, selon la Figure I.16, elle est égale à la quantité de DMACI généré. La calibration sera décrite plus en détail dans le Chapitre II, dans la partie I.1.1.

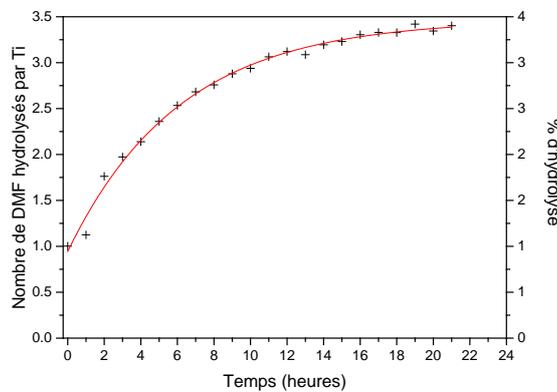
$$\text{DMF}_{\text{hydrolysé}} = 100 \frac{A_{\text{DMA}^+}/J_{\text{DMA}^+}}{A_{\text{DMA}^+}/J_{\text{DMA}^+} + A_{\text{DMF}}/J_{\text{DMF}}}$$

Equation I.1 : Calcul du taux d'hydrolyse du DMF avec A_{DMA^+} et A_{DMF} les aires des pics à 891 cm^{-1} et 866 cm^{-1} respectivement et J_{DMA^+} et J_{DMF} les coefficients de calibration



Graphe I.2 : a. Spectres Raman de mélanges de références de DMF + DMACI. b. Corrélation aire normalisée du pic 891 cm^{-1} /pourcentage DMF formé⁹⁰

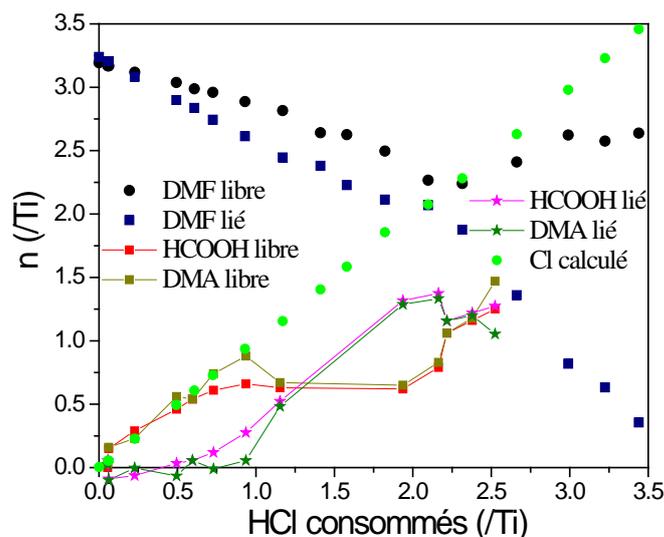
A partir du taux d'hydrolyse, il est ensuite possible d'obtenir le nombre de DMF consommés par titane. D'après l'équation globale de la réaction de polycondensation (Figure I.17), il existe 3,4 atomes de Cl disponibles au début de la réaction. Lors de la réaction, ils se transforment en DMACI. Pour obtenir le taux de DMF consommé par Ti, il suffit donc de multiplier le taux d'hydrolyse par le nombre initial de DMF par Ti, soit 6,4 dans un sol de concentration en titane de $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, dans l'hypothèse où le système est considéré comme fermé, et qu'il n'y a aucune perte de réactif.



Graphe I.3 : Hydrolyse du DMF en nombre de DMF hydrolysés par Ti dans un sol TiDMF avec $[\text{Ti}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction du temps d'étuvage à 70°C avec affinement effectué sur la cinétique d'hydrolyse

Les spectres Raman obtenus des solutions fournissent aussi d'autres informations, notamment dans la région $500-850\text{ cm}^{-1}$ où quatre pics sont identifiés. La première bande à 630 cm^{-1} est attribuée au précurseur TiOCl_2 de titane, la bande à 663 cm^{-1} correspond à la déformation angulaire (*bending*) $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$ du DMF¹³². Les bandes situées à 692 et 710 cm^{-1} sont également liées à la déformation du $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$ du DMF mais correspondent cette fois à une déformation des DMF liés à des cations $\text{Ti}(\text{IV})$ (comme présenté dans les structures sols frais et sols vieillis/gels du paragraphe Evolution structurale). Afin de mieux comprendre le processus d'hydrolyse au sein du matériau TiDMF , les quantités de DMF libre en solution et de DMF lié au réseau de titane peuvent être étudiées en fonction du taux d'hydrolyse du sol.

Pour compléter ces informations, il est nécessaire de coupler ces données Raman avec des données RMN liquide du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) réalisées par Annabelle Rouet au cours de sa thèse⁸⁹. En prenant en compte la proportion de DMF libre, il est possible d'évaluer la quantité de HCOO^- et DMA^+ en solution (libre). En prenant ensuite le taux d'hydrolyse (déterminé par spectroscopie Raman), la quantité totale de HCOO^- et DMA^+ (libre et lié) peut être calculée ainsi que, par différence avec les valeurs libres obtenues en spectroscopie RMN, la quantité de HCOO^- et DMA^+ liés au réseau de titane. Le Graphe I.4 résume l'évolution de ces espèces lors de la réaction d'hydrolyse¹³⁰.



Graphe I.4 : Evolution des différentes espèces (libres et liées) résultant de l'hydrolyse du DMF en fonction du nombre d'HCl consommés par titane pour $[\text{Ti}] = 1,42\text{ mol.L}^{-1}$ ¹³⁰

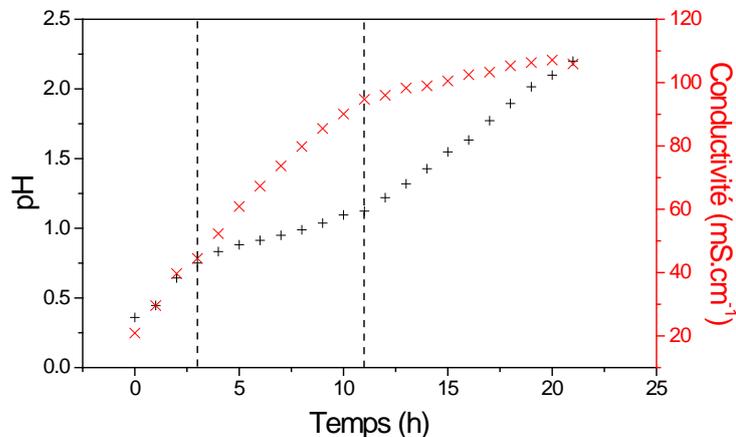
Il faut ici souligner qu'aucune donnée en RMN du liquide n'a pu être obtenue pour un taux de HCl consommé par Ti supérieur à 2,6 puisque les espèces ne sont plus suffisamment mobiles du point de vue de RMN du liquide.

Différentes étapes d'hydrolyses ressortent de ces évolutions. Pour mieux les interpréter, il est nécessaire de noter que du DMF entre dans la coordinence du titane dès le début du mélange, (information disponible par les analyses Raman) :

- 0,0-0,5 DMF hydrolysé/Ti : l'hydrolyse s'effectue en rapport équivalent à la fois sur les DMF libres et sur les DMF liés mais les espèces résultantes (HCOO^- et DMA^+) sont relarguées libres, en solution;
- 0,5-1,0 DMF hydrolysé/Ti : l'hydrolyse a, ici, principalement lieu sur le solide à travers les DMF liés et génère des espèces DMA^+ libres comme dans la première étape mais, contrairement à la première étape, des espèces HCOO^- liées;
- 1,0-2,0 DMF hydrolysé/Ti : l'hydrolyse a lieu préférentiellement sur le solide à partir du DMF lié par incorporation de DMF dans le réseau. Le DMACl qui restait en solution dans les précédentes étapes vient interagir avec le solide en construction et la quantité d'espèces en solution varie peu;
- 2,0-3,4 DMF hydrolysé/Ti : dans cette dernière étape, une diminution plus marquée du DMF lié est observée alors que la quantité d'espèce hydrolysée dans le solide est constante. L'hydrolyse se poursuit donc plutôt en solution, avec une désorption du DMF lié au cours de la condensation du réseau, permettant l'augmentation des composés HCOOH et DMACl libres. En effet, la quantité de DMF libre reste constante.

Suivi propriétés physico-chimiques

Grâce à un suivi du pH et de la conductivité des solutions en fonction du temps d'étuvage à 70°C , il a été démontré⁹² que l'évolution chimique des sols et gels de TiDMF pouvait être caractérisée en trois étapes, non dépendantes de la concentration. Quelques hypothèses sont toutefois nécessaires. Si l'hydrolyse seule du DMF (Figure I.16) contribuait à la modification du pH, la variation du pH dépendrait linéairement du temps et pourrait être modélisée par une pente de $0,08 \text{ h}^{-1}$, grâce à la consommation de l'acide chlorhydrique. La variation de la conductivité est liée également à l'hydrolyse du DMF, dû à la génération de DMACl . Il faut également noter que, même si en solution aqueuse acide la contribution de protons à la conductivité est dominante, il n'en est pas de même en milieu DMF. Dans le DMF, la conductivité molaire de HCl (pour des concentrations de $0,2$ à $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) vaut $8 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ (contre $35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ dans le milieu aqueux) puisque la dissociation n'est pas totale¹³³.



Graph I.5 : Evolution du pH (noir) et de la conductivité (rouge) d'un sol TiDMF avec $[\text{Ti}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction de la durée du traitement thermique à 70°C ⁹²

Dans la première partie de cette évolution chimique (de 0 à 3 heures, Graphe I.5), le pH augmente de façon rapide et linéaire avec une pente de $0,14 \text{ h}^{-1}$, indiquant que la seule hydrolyse du DMF ne peut pas être prise en compte afin de modéliser l'évolution du pH. Les deux molécules de HCl libérées pendant cette hydrolyse participent ensuite à l'hydrolyse du DMF et le milieu s'appauvrit en eau vis-à-vis du DMF (rapport 3 pour 2). Le milieu devient donc moins dissociant par rapport à HCl/DMAcI/HCOOH et l'évolution du pH est plus importante. La conductivité augmente également de manière rapide et linéaire. Cela est dû à l'hydrolyse du DMF non lié et à la présence d'ions chlorures provenant des DMAcI et de protons de l'acide méthanoïque. La dissociation de DMAcI et de HCOOH est plus faible en milieu DMF qu'en milieu aqueux.

Dans la seconde partie (entre 3 et 11 heures, Graphe I.5), le pH évolue toujours linéairement mais avec une pente moins importante ($0,04 \text{ h}^{-1}$ contre $0,08 \text{ h}^{-1}$ attendue). Cette étape est caractéristique de la condensation du réseau d'oxyde de titane. Le Graphe I.4 montre qu'entre 3 heures et 11 heures (soit entre 2 et 3 HCl consommés par titane), les DMF liés au complexe du titane diminuent. Des études par spectrométrie de masse ont permis d'identifier les entités polymériques générées : $\text{TiO}_2(\text{DMAcI})_2$. La faible augmentation du pH peut s'expliquer par la libération de protons générés par la consommation d'eau nécessaire à la condensation du réseau. Cette libération d'acide chlorhydrique, en plus de l'hydrolyse du DMF non lié, entraîne une augmentation de la conductivité plus importante que pendant la première étape (pente de 48 cm.mS^{-1} contre 25 cm.mS^{-1} pour la première étape).

Dans la dernière étape de la courbe de pH (de 11 heures à 21h15, Graphe I.5), la valeur de la pente de pH est supérieure à la valeur attendue ($0,11 \text{ h}^{-1}$ au lieu de $0,08 \text{ h}^{-1}$). Cette étape est directement liée à la structuration du réseau d'oxychlorure de titane, notamment aux réactions de condensation de sommets en arrêtes selon la direction du plan (101). Durant cette étape, la surface du réseau TiO_2 est complexée par des groupements méthanoates bidentates (Figure I.22). La complexation des acides méthanoïques initialement en solution en méthanoates bidentates se traduit par une augmentation du pH supérieure à celle attendue. La conductivité quant à elle continue d'augmenter mais selon une pente moins importante. En se référant au Graphe I.3, il est possible de voir que la dernière étape de la courbe correspond à des taux d'hydrolyse allant de 47% à un maximum de 54%. Au taux de 47%, il ne reste plus que 0,4 HCl/Ti servant à l'hydrolyse du DMF, il est donc logique de ne voir qu'une faible augmentation.



Figure I.22 : Réaction de complexation de la surface du réseau TiO_2

Il est possible de résumer ces différentes évolutions en fonction du nombre d'HCl consommés par titane :

- $1 < \text{HCl/Ti} < 2$: le complexe de titane est hydrolysé en entraînant une augmentation des concentrations en espèces DMF hydrolysées et liées;
- $2 < \text{HCl/Ti} < 3$: le réseau 2D d'oxy-chlorure de titane se condense par les sommets conduisant à une structuration de type $\text{TiO}_2(\text{DMAcI})_2$. Cette étape s'accompagne de la

libération des ions méthanoates liés et de la complexation du DMACI qui entre dans la coordinence du titane.

- $3 < \text{HCl/Ti} < 3,4$: les octaèdres se condensent par les sommets et arrêtes. Cette condensation s'accompagne d'une complexation par des méthanoates bidentates et par la libération d'une molécule de DMACI par titane en solution.

II.1.2.c. Propriétés optiques

Les sols et les gels TiDMF ont la particularité d'être des matériaux photochromes. A l'issue de la synthèse, les sols sont transparents avec une légère coloration jaune due au précurseur TiOCl_2 . Ils perdent ensuite leurs colorations jaunes pour devenir incolores. Sous illumination UV et en atmosphère inerte, ils prennent une coloration de violette à bleu nuit. Exposés à l'oxygène, ils redeviennent transparents, montrant ainsi la réversibilité de ce processus. Il est également possible d'entraîner ce changement de couleur chimiquement en incorporant du zinc métallique en poudre.

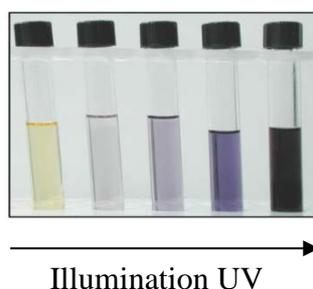


Figure I.23 : Coloration des sols et des gels de TiDMF avec l'illumination UV

Ce changement de coloration est dû à la réduction du Ti(IV) en Ti(III) . En effet, les ions Ti(III) prennent une coloration bleu nuit en solution. Il faut cependant souligner la dimension nanométrique des sols-gels qui entraîne une exacerbation des propriétés. Le réseau d'oxyde de titane est construit à base d'octaèdres TiO_6 , chaque atome de titane est encerclé par des molécules organiques pouvant participer aux réactions photochimiques.

II.2. Bande intermédiaire du TiDMF

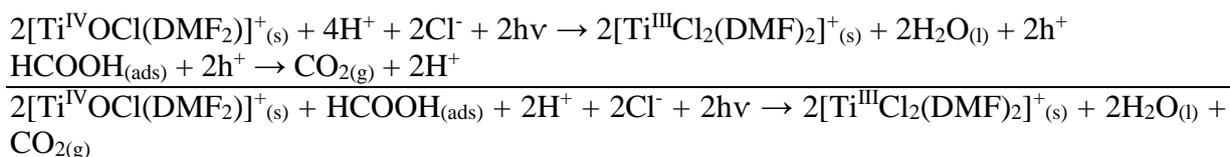
En plus d'être un matériau photochrome, le TiDMF présente l'avantage de générer une bande intermédiaire après réduction du Ti(IV) en Ti(III) et de la stabiliser grâce au côté hybride du matériau.

II.2.1. Génération de la bande intermédiaire

II.2.1.a. Réactions mises en jeu lors de la réduction du Ti(IV) en Ti(III)

Comme montré précédemment la réduction du Ti(IV) en Ti(III) peut se faire par voie chimique ou par photoréduction. Lors de cette réaction, une paire électron-trou est créée. Il a été démontré que l'espèce en solution donneuse d'électrons lors de réaction est l'acide formique (HCOOH) entraînant un dégagement gazeux d'acide carbonique (CO_2). Le mécanisme de réduction pour un gel n'est pas explicité à ce jour. Les expériences de spectroscopies de masse

de Gildas Guignard⁹² ont cependant permis, pour des sols frais de faible concentration égale à 0,05 mol.L⁻¹, de formuler les ions majoritaires pour des sols neutres [Ti^{IV}OCl(DMF)₂]⁺ et réduits [Ti^{III}Cl₂(DMF)₂]⁺. Une substitution de l'atome d'oxygène par un atome de chlore est observée lors de cette réduction. La réaction entre l'acide formique et le Ti(IV) ne peut se passer de manière spontanée du fait de la différence de potentiel négative entre l'accepteur (le couple Ti(IV)/Ti(III)) et le réducteur (couple CO₂/HCOOH). Il est donc nécessaire de générer au préalable un trou dans la bande de valence du titane grâce à un photon d'énergie supérieure à sa bande interdite. La combinaison de ces deux équations d'oxydoréduction nous permet donc de mettre en équation la réaction générale de photoréduction du titane, dans le cas d'une concentration de 0,05 mol.L⁻¹ :



Équation I.2 : Réaction de photoréduction du titane⁹²

Après la réduction du Ti(IV) en Ti(III), le trou généré dans la bande de valence du titane joue un rôle clé dans le mécanisme de génération de la bande intermédiaire. Grâce à lui, un changement de coordination des ions méthanoates (passage d'une coordination bidentate à monodentate), une lacune d'oxygène à la surface inorganique du gel et une dissociation du DMACl (puisque les ions chlorures sont réquisitionnés pour stabiliser les vacances générées) sont observés.

II.2.1.b. Conséquence de la réduction sur la bande interdite du matériau

Comme pour la structure cristalline du TiO₂, le bas de la bande de conduction du TiDMF est majoritairement constitué des orbitales 3d du titane. Lors de la réduction du Ti(IV) en Ti(III), un électron est donc transféré vers le bas de cette bande de conduction, constituée d'orbitales t_{2g} et e_g. Dû à un effet Jahn-Teller, les orbitales t_{2g} éclatent. Thomas Cottineau a étudié cet éclatement et l'a démontré grâce à des mesures de résonance paramagnétique électronique¹³⁴. Le caractère hybride du sol-gel TiDMF permet à cet éclatement d'être stabilisé jusqu'à créer un niveau intermédiaire dans la bande interdite du matériau. En effet, grâce à la dimension nanométrique de la partie inorganique du gel et la substitution anionique sur le réseau TiO¹²⁹, le trou généré est impliqué dans l'oxydation de l'acide formique (voir Équation I.2) et l'électron ne peut pas se recombiner. L'état intermédiaire est donc stabilisé et l'environnement octaédrique autour des cations de titane distordu.

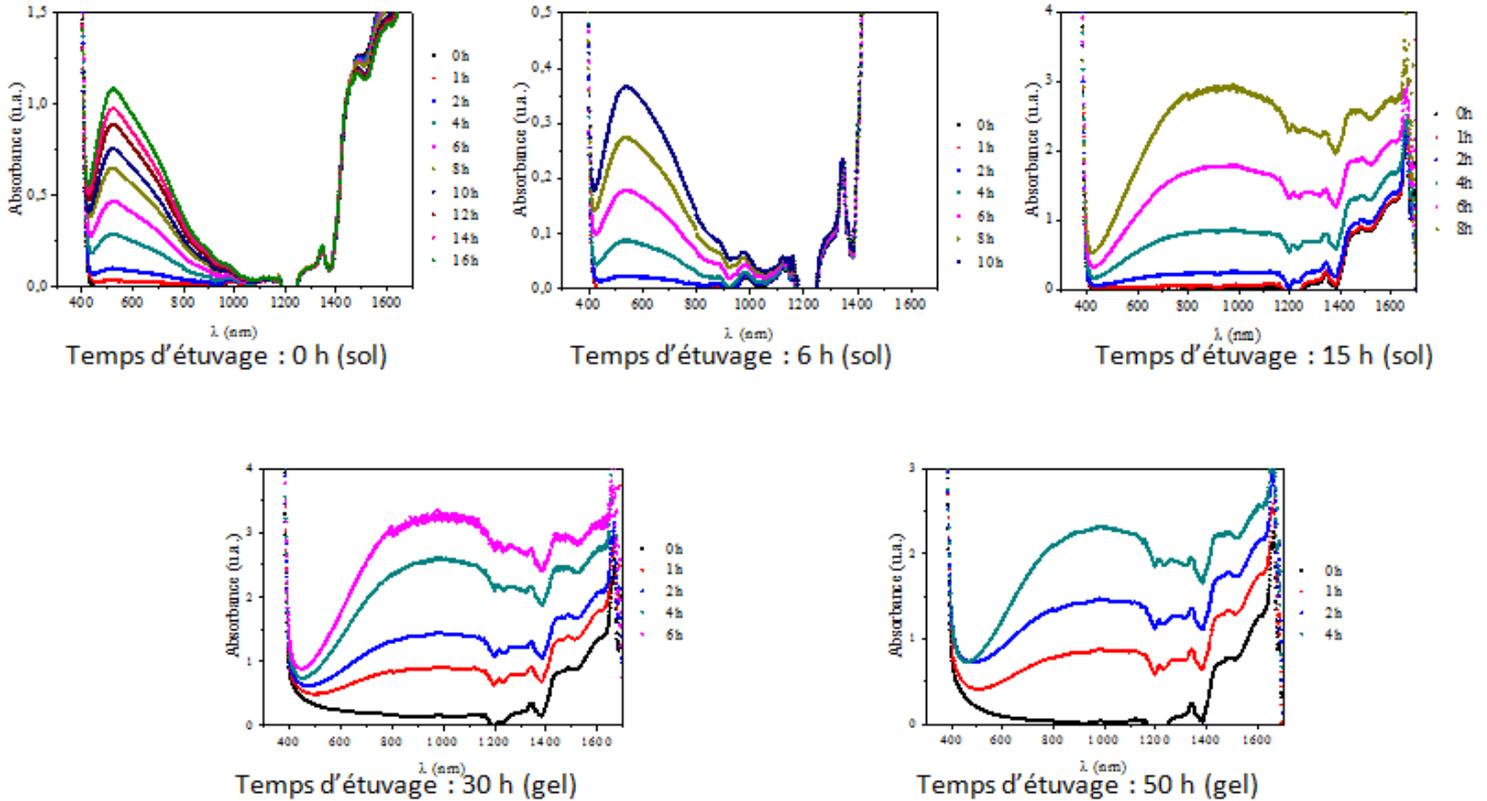
II.2.2. Caractérisation de la bande intermédiaire

II.2.2.a. Caractérisation UV-visible

Propriétés UV-visible

Au cours de leurs thèses^{89,90}, Annabelle Rouet et Thomas Cottineau ont chacun contribué à améliorer la compréhension du matériau TiDMF notamment grâce à la mise en place d'un suivi

par UV visible des sols et des gels. L'avancement de la polymérisation et le temps d'illumination (à 365 nm) sont les deux paramètres importants.

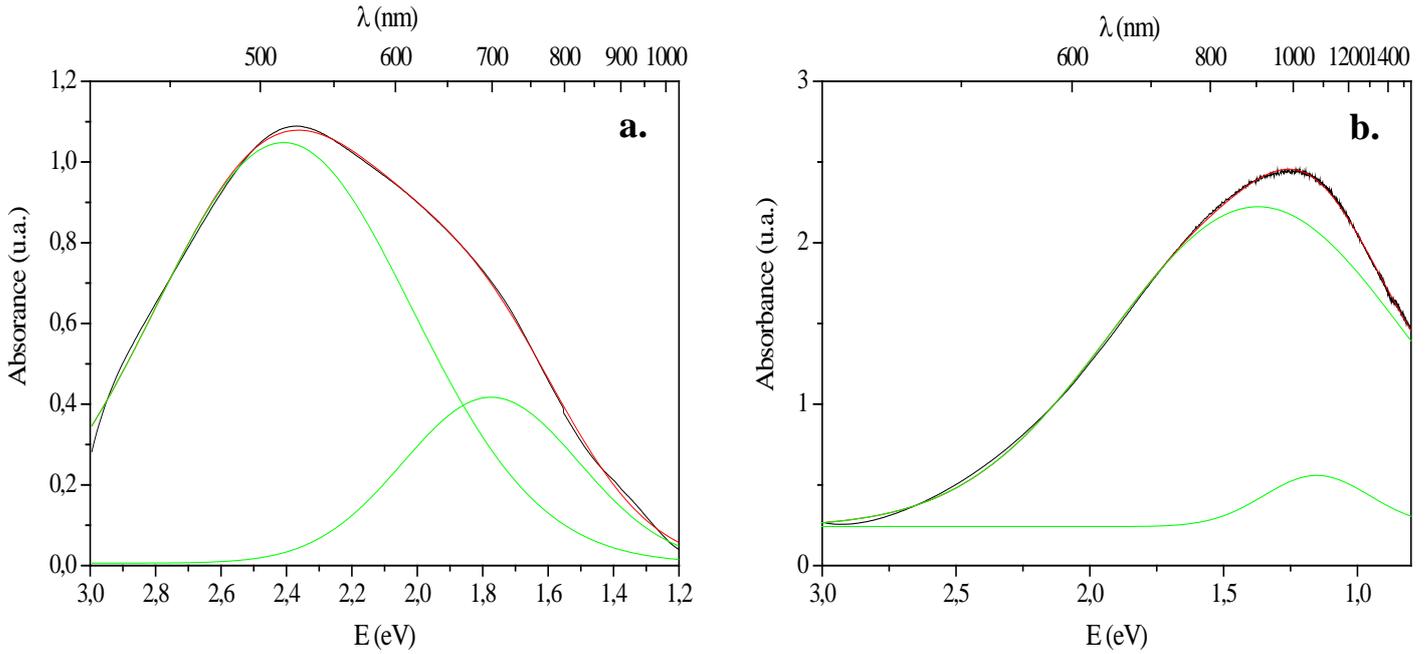


Graphe I.6 : Evolution de l'absorption des échantillons en fonction du temps d'illumination UV et pour différents temps d'étuvage

En effet, pour des sols frais (chauffés jusqu'à 6 heures à 70°C), une bande d'absorption apparaît au fur et à mesure de l'illumination entre 400 et 1000 nm, pouvant se décomposer en deux bandes à 2,40(2) eV (515 nm) et à 1,77(3) eV (700 nm). Les solutions prennent alors une coloration violette. En revanche, pour les sols âgés et les gels, un décalage de la bande d'absorption est observé vers les grandes longueurs d'onde (500 à 1600 nm) et les solutions prennent une couleur bleu nuit. Pour décomposer la large bande d'absorption, deux contributions sont ajoutées : une première dont la position varie en fonction du temps d'étuvage, 1,59(8) eV (781 nm) pour les sols non frais et 1,38(2) eV (900 nm) pour les gels et une deuxième centrée sur 1,15(1) eV (1080 nm). Les décompositions sont obtenues en utilisant des courbes Gaussiennes de formules :

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \frac{(x-x_c)^2}{\omega^2}}$$

Equation I.3 : Courbe Gaussienne avec x l'énergie en rayonnement et y l'absorbance



Graph I.7 : Décomposition des spectres d'absorption UV-visible a. sol TiDMF 1,42 mol.L⁻¹ (0 heure d'étuvage, 16 heures d'illumination) b. gel TiDMF 1,42 mol.L⁻¹ (30 heures d'étuvage, 4 heures d'illumination)

L'avancement de la réaction (donc le temps d'étuvage) influence à la fois l'intensité et la forme des bandes d'absorption dans le visible. Il faut noter que les gels se colorent plus rapidement que les sols frais sous illumination UV. Le temps d'illumination UV entraîne une modification d'intensité des bandes d'absorption. En effet, plus l'échantillon est illuminé, plus l'intensité va être importante mais les bandes ne changent pas de position.

Bande interdite du TiDMF

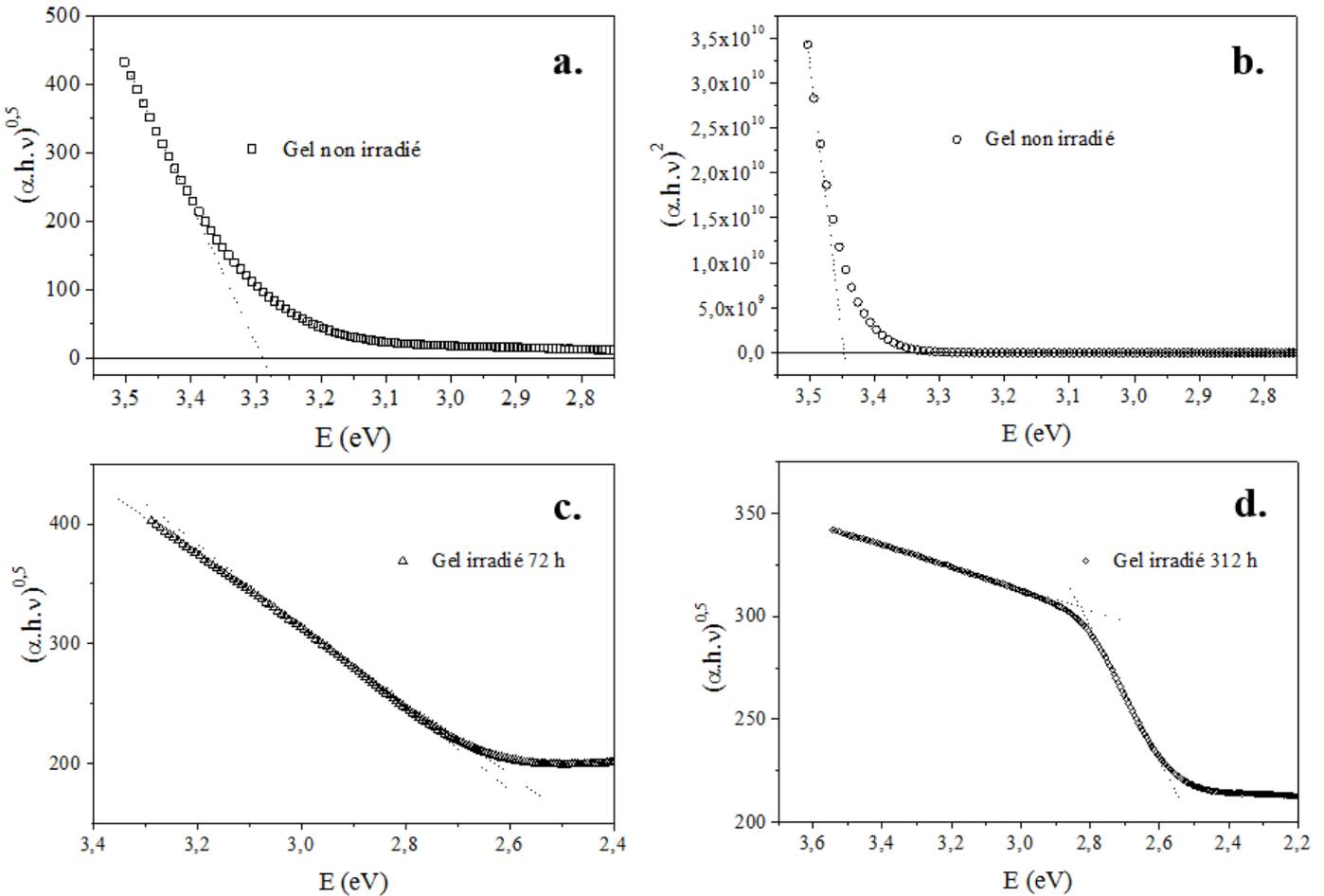
Afin de déterminer le type et la valeur des bandes interdites des semi-conducteurs (donc ici les bandes interdites du TiDMF illuminé et non illuminé), il faut passer par le calcul des coefficients d'absorption (α), puis par le tracé des courbes de Tauc. La loi de Beer-Lambert permet d'avoir accès aux coefficients d'absorption α des gels qui seront ensuite utilisés dans le tracé des courbes de Tauc.

$$\text{a. } \frac{I}{I_0} = e^{(-\alpha l)} \quad \text{b. } (\alpha h\nu)^n = a(h\nu - E_g)$$

**Equation I.4 : a. Loi de Beer-Lambert avec $I/I_0 = T$ (transmittance) = $10^{(-Abs)}$ et l , l'épaisseur traversée
b. Fonction tracée pour obtenir les courbes de Tauc avec $h\nu$ l'énergie des photons incidents, n rendant compte du type de gap (0,5 pour une transition indirecte et 2 pour une transition directe), a un coefficient de linéarité et E_g la valeur de la bande interdite recherchée**

Pour calculer la valeur de la bande interdite, il faut extrapoler la partie linéaire de la courbe vers les basses énergies. L'information sur le type de gap (direct ou indirect) est, quant à elle, obtenue par comparaison de la taille des domaines linéaires ainsi que l'ajustement entre les points expérimentaux et le calcul.

Pour le gel TiDMF non illuminé, le Graphe I.8 (a. et b.) représente les courbes de Tauc pour un $n = 0,5$ et $n = 2$ respectivement. Il s'avère que pour les deux graphes, la relation de Tauc est en bon accord avec les données expérimentales. Il est donc nécessaire de regarder le domaine de linéarité pour déterminer si la transition est directe ou indirecte. Ici, il est plus étendu pour $n = 0,5$ donc le gel non illuminé possède un gap indirect d'une valeur de 3,3 eV. En comparaison, l'anatase possède un gap indirect de 3,2 eV¹³⁵.



Graphe I.8 : Diagrammes de Tauc pour : un gel non illuminé avec $n=0,5$ (a.), un gel non illuminé avec $n=2$ (b.), un gel illuminé 72 heures avec $n=0,5$ (c.) et un gel illuminé 312 heures avec $n=0,5$ (d.)⁹⁰

Le gel illuminé est quant à lui plus difficile à interpréter. Les courbes de Tauc dépendent du temps d'illumination, comme il est possible de le voir sur le Graphe I.8 (c. et d.). Deux pentes apparaissent : une première pour les hautes énergies avec une valeur de a plus faible que la seconde aux énergies plus faibles. Il est plus facile d'identifier cette différence lors d'une illumination plus importante. Quel que soit le type de gap utilisé (direct ou indirect), cette tendance est observée. Il est donc difficile d'utiliser la méthode de Tauc pour prédire si le gap d'un gel une fois réduit est direct ou indirect. Pour pouvoir extraire cette information, il serait nécessaire de prendre en compte le fait que plusieurs types de mécanismes (liés à la coexistence du gel réduit et neutre) entrent ici en jeu.

II.2.2.b. Caractérisation par XPS

Afin de suivre l'apparition de la bande intermédiaire du TiDMF, une étude par XPS a été menée par Cottineau et al¹³⁶. La particularité de cette étude repose sur le fait qu'une illumination *in situ* ait été réalisée grâce à un porte échantillon dans lequel une diode a été incorporée.

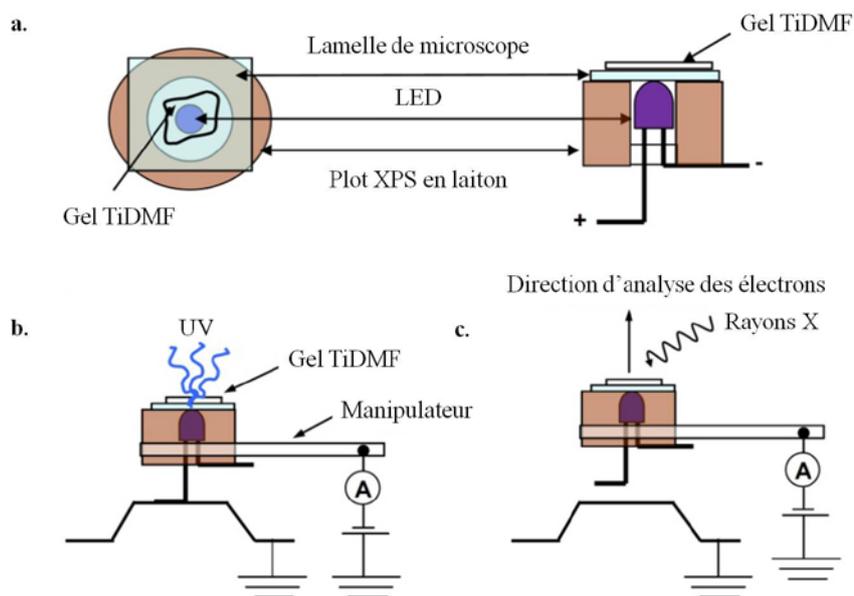


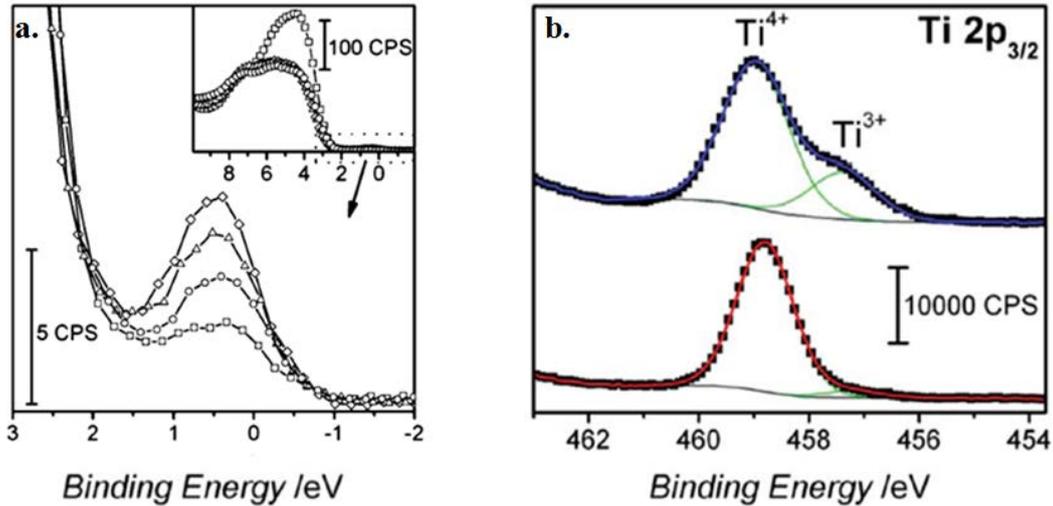
Figure I.24 : Plot XPS permettant l'illumination du gel « TiDMF » déposé sur une lamelle de microscope (a.), position du plot XPS pour l'illumination UV du gel (b.) et pour la mesure XPS (c.)⁹⁰

L'échantillon est illuminé à travers le substrat en verre, sur lequel il a été déposé, lorsque le plot est déplacé verticalement pour que la borne positive de la diode soit en contact avec la masse. La circulation d'un courant est donc possible puisque le pôle négatif est relié au générateur via le plot et le manipulateur.

L'échantillon étudié ici est un gel de TiDMF $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ déposé sur une lamelle de microscope. Les expériences sont réalisées en ultra vide sur un spectromètre Axis Ultra commercialisé par Kratos, avec une source Al $K\alpha$ monochromatisée à $1486,6 \text{ eV}$ à une puissance de 150W . Les derniers niveaux peuplés du TiDMF peuvent être étudiés en sélectionnant des photoélectrons de faible énergie de liaison (de grande énergie cinétique), dans notre cas la bande de valence (semi-conducteur), mais également le niveau de Fermi pour les métaux. Les spectres de zones de l'oxygène $1s$ ($525\text{-}540 \text{ eV}$), du titane $2p_{3/2}$ ($454\text{-}463 \text{ eV}$), de l'azote $1s$ ($395\text{-}407 \text{ eV}$), du carbone $1s$ ($281\text{-}292 \text{ eV}$), du chlore $2p$ ($194\text{-}203 \text{ eV}$) ont également été enregistrés ici avec une énergie de discrimination des électrons (pass energy) E_p constante et égale à 40 eV . Les spectres sont recalibrés en énergie par rapport au carbone de pollution situé à $284,7 \text{ eV}$, entraînant des incertitudes de $0,15 \text{ eV}$ pour les spectres de zones et de $0,4 \text{ eV}$ pour la position de la bande de valence.

L'illumination *in situ* entraîne des changements de formulation au niveau du matériau TiDMF mais surtout une modification de la bande de valence du gel. Avant illumination, la bande de valence est placée à $2,6(1) \text{ eV}$ au-dessus du niveau de Fermi (équivalent à 0 eV en

énergie de liaison) puis, une fois l'illumination commencée, cette valeur augmente à 2,8(1) eV. La position mesurée de la bande intermédiaire est proche du niveau de Fermi à une valeur constante de 2,45(5) eV. Cela est dû à la réduction de Ti(IV) en Ti(III) comme explicité ci-dessus (paragraphe II.2.1); plus le Ti(IV) est réduit, plus la bande intermédiaire devient intense. Il a été démontré qu'au bout de 34 heures d'illumination *insitu*, 15% du Ti(IV) est réduit en Ti(III) (en ne prenant pas en compte les rayons X et le neutraliseur qui ajoutent un taux de réduction de 10% pour un total de 25%).



Grphe I.9 : a. Evolution de la bande valence en fonction du temps d'illumination (\square : avant illumination; \circ : 6 heures; Δ : 24 heures; \diamond : 42 heures d'illumination UV), b. Evolution du spectre du Ti $2p_{3/2}$ avant (rouge) et après (bleu) 34 heures d'illumination¹³⁶

Il ressort également de ce travail les différentes "formulations" existantes du gel en surface avant et après illumination. Avant illumination, il a été possible de déduire la formule suivante : $TiO_{1,75}(HCOO)_{0,85} + 0,71 DMACl + 0,01 DMA + 0,08 O_b + 0,23 C_a + 0,22 Cl$, normalisée pour un atome de titane avec la composante O_b correspondant à un atome d'oxygène interagissant dans une liaison Ti-O-C et la composante C_a correspondant au carbone du DMACl. Après illumination, la formule devient : $TiO_{1,59}(HCOO)_{0,61} + 0,08 DMACl + 0,07 DMA + 0,23 O_b + 0,08 C_a + 0,27 Cl$, normalisée pour un atome de Ti.

II.2.2.c. Diagramme de bande du TiDMF

A travers les mesures réalisées en XPS et en UV-visible, il est possible de revenir à la structure de bande du gel TiDMF réduit. Après réduction (de nature photochimique ou chimique), une bande intermédiaire apparaît dans la bande interdite du matériau TiDMF de 3,3 eV (absorption dans le proche UV), induisant deux nouvelles transitions à 2,5 eV et à 0,8 eV soit respectivement dans le visible et dans le proche Infra-Rouge (b. de la Figure I.25).

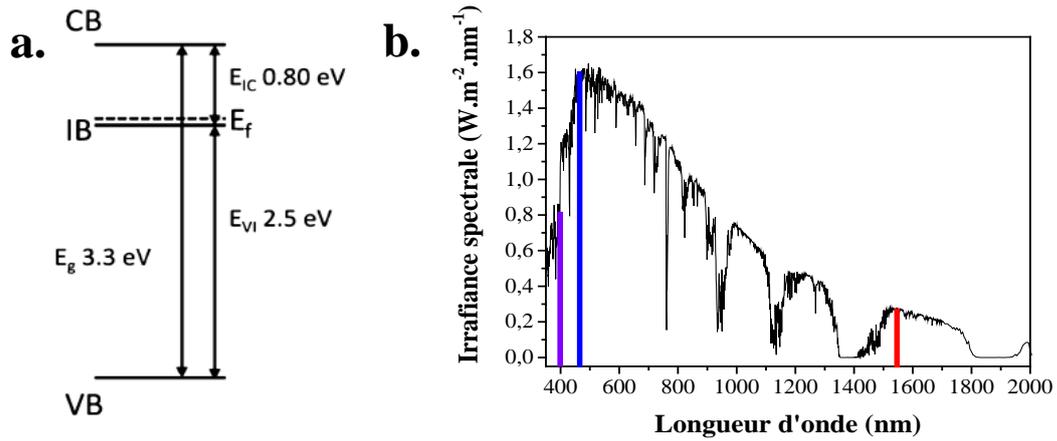


Figure I.25 : a. Structure de bande du gel TiDMF après illumination (avec CB : bande de conduction; IB : bande intermédiaire; VB : bande de valence; E_g : bande interdite du TiDMF; E_{VI} : transition bande de valence – bande intermédiaire; E_{IC} : transition bande intermédiaire – bande de conduction)¹³⁶. b. Spectre solaire avec les différents processus d'absorption au sein du matériau (violet : bande de valence – bande de conduction; bleu : bande de valence – bande intermédiaire; rouge : bande intermédiaire – bande de conduction)

Conclusion

La part du photovoltaïque dans la production mondiale d'énergie reste aujourd'hui très faible. Même si les chiffres sont encourageants avec une part d'énergie renouvelable de 23,7% dans la production électrique mondiale d'énergie en 2015¹³⁷, un travail reste à faire pour augmenter la part du photovoltaïque : seulement 1,2% de ces 23,7% représente l'énergie électrique obtenue par le photovoltaïque. Hors, malgré les subventions gouvernementales, les coûts de production restent encore trop élevés pour obtenir une part plus importante du photovoltaïque parmi les énergies renouvelables. De nouveaux concepts ont ainsi été développés dans le but d'améliorer le rapport rendement/prix, en travaillant tout aussi bien à augmenter les rendements (cellules de troisième génération) ou à diminuer les prix (cellules organiques par exemple). Un compromis pourrait venir des cellules de troisième génération déposées selon des méthodes similaires à celles des cellules organiques. Dans cette optique, le matériau TiDMF a été synthétisé au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Il présente en effet les propriétés nécessaires à générer une bande intermédiaire de par son caractère hybride et il sera déposé par voie liquide, de par son caractère sol-gel.

Références Bibliographiques

1. ADEME. *Un mix électrique 100% renouvelable ? Analyses et optimisations*. (2015).
2. Becquerel, E. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **9**, 561–567 (1839).
3. Smith, W. Effect of Light on Selenium During the Passage of an Electric Current. *Nature* **7**, 303 (1873).
4. Adams, W. G. & Day, R. E. The Action of Light on Selenium. *Proc. R. Soc. London* **A25**, 113 (1877).
5. Janolin, P.-E. De l'effet photovoltaïque aux cellules photoélectriques. *Tech. l'Ingénieur* AF6240 (2013).
6. 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).
7. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 48). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **24**, 905–913 (2016).
8. Carlson, D. E. & Wronski, C. R. Amorphous silicon solar cell. *Appl. Phys. Lett.* **28**, 671 (1976).
9. Staebler, D. L. & Wronski, C. R. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
10. Miles, R. W., Hynes, K. M. & Forbes, I. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **51**, 1–42 (2005).
11. Gobat, A. R., Lamorte, M. F. & McIver, G. W. Characteristics of High-Conversion-Efficiency Gallium-Arsenide Solar Cells. *IRE Trans. Mil. Electron.* **MIL-6**, 20–27 (1962).
12. Rappaport, P. The photovoltaic effect and its utilization. *Sol. Energy* **3**, 8–18 (1959).
13. Loferski, J. J. Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion. *J. Appl. Phys.* **27**, 777 (1956).
14. Cusano, D. A. CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II–VI compounds. *Solid. State. Electron.* **6**, 217–232 (1963).
15. Wagner, S., Shay, J. L., Migliorato, P. & Kasper, H. M. CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Appl. Phys. Lett.* **25**, 434–435 (1974).
16. Contreras, M. A. *et al.* On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers [solar cells]. in *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997* 359–362 (IEEE, 1997).
17. Rudmann, D. *et al.* Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells due to post-deposition Na incorporation. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1129 (2004).
18. Goetzberger, A. & Hebling, C. Photovoltaic materials, past, present, future. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62**, 1–19 (2000).
19. Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4**, 145–153 (2003).
20. Goubard, F. Matériaux pour les cellules photovoltaïques organiques et nanocristallines à

- colorant. *Tech. l'Ingénieur* K735 (2011).
21. Tributsch, H. Reaction of Excited Chlorophyll Molecules at Electrodes and in Photosynthesis. *Photochem. Photobiol.* **16**, 261–269 (2008).
 22. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
 23. Gong, J., Liang, J. & Sumathy, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 5848–5860 (2012).
 24. Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P. & Qiu, Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 549–573 (2006).
 25. Scharber, M. C. & Sariciftci, N. S. Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1929–1940 (2013).
 26. Bernède, J. C. Organic Photovoltaic Cells: History, Principle and Techniques. *J. Chil. Chem. Soc.* **53**, 1549–1564 (2008).
 27. Ghosh, A. K. & Feng, T. Rectification, spacecharge-limited current, photovoltaic and photoconductive properties of Al/tetracene/Au sandwich cell. *J. Appl. Phys.* **44**, 2781–2788 (1973).
 28. Ghosh, A. K., Morel, D. L., Feng, T., Shaw, R. F. & Rowe, C. A. Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag schottky-barrier cells. *J. Appl. Phys.* **45**, 230–236 (1974).
 29. Tang, C. W. & Albrecht, A. C. Chlorophyll-a photovoltaic cells. *Nature* **254**, 507–509 (1975).
 30. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183–185 (1986).
 31. Peumans, P. & Forrest, S. R. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 126 (2001).
 32. Lee, C.-C. *et al.* Decoupling the optical and electrical properties of subphthalocyanine/C₇₀ bi-layer organic photovoltaic devices: improved photocurrent while maintaining a high open-circuit voltage and fill factor. *RSC Adv.* **5**, 5617–5626 (2015).
 33. Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science (80-.)*. **258**, 1474–1476 (1992).
 34. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science (80-.)*. **270**, 1789–1791 (1995).
 35. Rousseau, T. Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs. (Université d'Angers, 2011).
 36. Karpinski, A. *et al.* Anatase colloidal solutions suitable for inkjet printing: Enhancing lifetime of hybrid organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **116**, 27–33 (2013).
 37. Zhao, W. *et al.* Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability. *Adv. Mater.* (2016).
 38. Badgular, S. *et al.* High-Performance Small Molecule via Tailoring Intermolecular Interactions and its Application in Large-Area Organic Photovoltaic Modules. *Adv. Energy Mater.* (2016).

39. Snaith, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3623–3630 (2013).
40. Weber, D. CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Z. Naturforsch.* **33**, 1443–1445 (1978).
41. Mitzi, D. B., Wang, S., Feild, C. a, Chess, C. a & Guloy, a M. Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing 110-Oriented Perovskite Sheets. *Science (80-)*. **267**, 1473–1476 (1995).
42. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds. in *210th ECS Meeting, Cancu, Mexico* (2006).
43. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–1 (2009).
44. Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W. & Park, N.-G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* **3**, 4088–93 (2011).
45. Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science (80-)*. **338**, 643–647 (2012).
46. Kim, H.-S. *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012).
47. Wojciechowski, K., Saliba, M., Leijtens, T., Abate, A. & Snaith, H. J. Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1142–1147 (2014).
48. Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A. & Snaith, H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1739 (2013).
49. Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **501**, 395–8 (2013).
50. Zhao, L. *et al.* High-Performance Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Lead Acetate Precursor with Efficiency Exceeding 18%. *Adv. Funct. Mater.* (2016). doi:10.1002/adfm.201601175
51. Leijtens, T. *et al.* Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500963–1500986 (2015).
52. Saliba, M. *et al.* Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy Environ. Sci.* (2016). doi:10.1039/C5EE03874J
53. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
54. Conibeer, G. Third-generation photovoltaics. *Mater. Today* **10**, 42–50 (2007).
55. Nelson, J. *The Physics of Solar Cells*. (Imperial College Press, 2003).
56. Luque, A. & Martí, A. Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5014–5017 (1997).
57. Ramiro, I., Marti, A., Antolin, E. & Luque, A. Review of Experimental Results Related to the Operation of Intermediate Band Solar Cells. *IEEE J. Photovoltaics* **4**, 736–748 (2014).

58. Brown, A. S. & Green, M. A. Intermediate band solar cell with many bands: Ideal performance. *J. Appl. Phys.* **94**, 6150 (2003).
59. Luque, A. & Martí, A. The intermediate band solar cell: progress toward the realization of an attractive concept. *Adv. Mater.* **22**, 160–74 (2010).
60. Mott, N. F. Recombination; a survey. *Solid. State. Electron.* **21**, 1275–1280 (1978).
61. Luque, A., Martí, A., Antolín, E. & Tablero, C. Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination. *Phys. B Condens. Matter* **382**, 320–327 (2006).
62. Martí, A., Cuadra, L. & Luque, A. Quantum dot super solar cell. in *2n Spanish Electronic Devices Conference* 363 (1999).
63. Cuadra, L., Martí, A. & Luque, A. Present status of intermediate band solar cell research. *Thin Solid Films* **451-452**, 593–599 (2004).
64. Martí, A., Cuadra, L. & Luque, A. Partial filling of a quantum dot intermediate band for solar cells. *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 2394–2399 (2001).
65. Okada, Y. *et al.* Intermediate band solar cells: Recent progress and future directions. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 021302 (2015).
66. Shan, W. *et al.* Effect of nitrogen on the electronic band structure of group III-N-V alloys. *Phys. Rev. B* **62**, 4211–4214 (2000).
67. Walukiewicz, W. *et al.* Interaction of localized electronic states with the conduction band: band anticrossing in II-VI semiconductor ternaries. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1552–5 (2000).
68. Palacios, P., Sánchez, K., Conesa, J. C., Fernández, J. J. & Wahnón, P. Theoretical modelling of intermediate band solar cell materials based on metal-doped chalcopyrite compounds. *Thin Solid Films* **515**, 6280–6284 (2007).
69. Martí, A., Marrón, D. F. & Luque, A. Evaluation of the efficiency potential of intermediate band solar cells based on thin-film chalcopyrite materials. *J. Appl. Phys.* **103**, 073706 (2008).
70. Luque, A. *et al.* Thin Film Intermediate Band Chalcopyrite Solar Cells: Theoretical Analysis of Device Performance and Prospects for Their Realisation. *23rd Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* 33–36 (2008).
71. Gonzalez-Díaz, G. *et al.* Intermediate band mobility in heavily titanium-doped silicon layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1668–1673 (2009).
72. Ekins-Daukes, N. J. & Schmidt, T. W. A molecular approach to the intermediate band solar cell: The symmetric case. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 063507 (2008).
73. Ekins-Daukes, N. J., Honsberg, C. B. & Yamaguchi, M. Signature of intermediate band materials from luminescence measurements. in *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005.* 49–54 (IEEE, 2005).
74. Misiewicz, J., Sitarek, P., Sek, G. & Kudrawiec, R. Semiconductor heterostructures and device structures investigated by photorefectance spectroscopy. *Mater. Sci.* **21**, 58 (2003).
75. Yang, C. *et al.* Observation of an intermediate band in Sn-doped chalcopyrites with wide-spectrum solar response. *Sci. Rep.* **3**, 1286 (2013).
76. Martí, A. *et al.* Production of Photocurrent due to Intermediate-to-Conduction-Band Transitions: A Demonstration of a Key Operating Principle of the Intermediate-Band Solar Cell. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247701 (2006).

77. Bailey, C. G., Forbes, D. V., Raffaele, R. P. & Hubbard, S. M. Near 1 V open circuit voltage InAs/GaAs quantum dot solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 163105 (2011).
78. Luque, A., Linares, P. G., Mellor, A., Andreev, V. & Marti, A. Some advantages of intermediate band solar cells based on type II quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 123901 (2013).
79. Kim, S., Fisher, B., Eisler, H.-J. & Bawendi, M. Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11466–11467 (2003).
80. Chang, W.-H. *et al.* Carrier dynamics of type-II InAs/GaAs quantum dots covered by a thin GaAs 1–x Sb x layer. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033107 (2008).
81. Phillips, J. *et al.* Intermediate band solar energy conversion in ZnTeO. in *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 1640–1643 (IEEE, 2013).
82. López, N., Reichertz, L. A., Yu, K. M., Campman, K. & Walukiewicz, W. Engineering the Electronic Band Structure for Multiband Solar Cells. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 028701 (2011).
83. Chen, P. *et al.* Cr incorporation in CuGaS₂ chalcopyrite: A new intermediate-band photovoltaic material with wide-spectrum solar absorption. *Phys. status solidi* **210**, 1098–1102 (2013).
84. Lv, X. *et al.* Investigation of a novel intermediate band photovoltaic material with wide spectrum solar absorption based on Ti-substituted CuGaS₂. *Sol. Energy* **103**, 480–487 (2014).
85. Tong, Z. *et al.* Introducing an Intermediate Band into Dye-Sensitized Solar Cells by W⁶⁺ Doping into TiO₂ Nanocrystalline Photoanodes. *J. Phys. Chem. C* 140404111729000 (2014).
86. Simpson, C. *et al.* An intermediate band dye-sensitised solar cell using triplet-triplet annihilation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2015).
87. Sustrino, H. Synthèse et caractérisation d'oxyde de titane (TiO₂) micro-mesostructuré à dimensionnalité contrôlée (OD, 1D, 2D et 3D). (Université de Nantes, 2001).
88. Brohan, L. *et al.* Titanium Oxide-based Gel Polymer. *FR2835246 (09/03/2004); EP1470078 (21/05/2008); JP4583758 (17/11/2010); US7524482 (14/01/2010) and US7723610 (25/05/2010)* (2003).
89. Rouet, A. De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie. (Université de Nantes, 2005).
90. Cottineau, T. Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques. (Université de Nantes, 2007).
91. Rousseau, N. Identification et modélisation de complexes du titane dans des sols-gels photosensibles. (Université de Nantes, 2013).
92. Guignard, G. Vers la réalisation d'un prototype de photo-batterie à base de sols-gels d'oxyde de titane photosensibles. (Université de Nantes, 2014).
93. Ruiz-Hitzky, E. in *Functional Hybrid Materials* (eds. Gómez-Romero, P. & Sanchez, C.) 15–49 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004).
94. Merwin, H. E. in *Temple of the warriors at Chichen-Itza Yucatan* (eds. Morris, E. H., J. Charlot, J. & Morris, A. A.) 355–356 (1931).
95. Gettens, R. J. An unsolved problem in ancient pigments. *Am. Antiq.* **7**, 557–564 (1962).

96. Van Olphen, H. Maya blue: a clay-organic pigment? *Science* **154**, 645–6 (1966).
97. Gieseking, J. E. The Mechanism of Cation Exchange in the Montmorillonite-Beidellite-Nontronite Type of Clay Minerals. *Soil Sci.* **47**, 1–13 (1939).
98. Gomez-Romero, P. & Sanchez, C. in *Functional Hybrid Materials* (eds. Gómez-Romero, P. & Sanchez, C.) 1–14 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004).
99. Innocenzi, P. & Lebeau, B. Organic–inorganic hybrid materials for non-linear optics. *J. Mater. Chem.* **15**, 3821 (2005).
100. Lebeau, B. & Innocenzi, P. Hybrid materials for optics and photonics. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 886–906 (2011).
101. Smith, B. W., Monthieux, M. & Luzzi, D. E. Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 31–36 (1999).
102. Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M. & van Schalkwijk, W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* **4**, 366–77 (2005).
103. Liu, C., Li, F., Ma, L.-P. & Cheng, H.-M. Advanced materials for energy storage. *Adv. Mater.* **22**, E28–62 (2010).
104. Sanchez, C. & Ribot, F. Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry. *New J. Chem.* **18**, 1007–1047 (1994).
105. Judeinstein, P. & Sanchez, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.* **6**, 511–525 (1996).
106. MacEwan, D. Identification of the Montmorillonite Group of Minerals by X-Rays. *Nature* **154**, 577–578 (1944).
107. Bradley, W. F. Molecular Associations between Montmorillonite and Some Polyfunctional Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 975–981 (1945).
108. Blumstein, A. Polymerization in adsorbed layers. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 899–905 (1961).
109. Iller, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica.* (Wiley-Interscience, 1979).
110. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* (Academic Press, 1990).
111. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
112. Sanchez, C. *et al.* Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chem. Mater.* **13**, 3061–3083 (2001).
113. Ebelmen, J. J. La conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **25**, 854 (1847).
114. Demarcay, M. E. & Hebd, C. R. Sur les esters titaniques. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **80**, 51 (1875).
115. Avnir, D., Kaufman, V. R. & Reisfeld, R. Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica-titania thin films by the sol-gel method. Photophysical, film and cage properties. *J. Non. Cryst. Solids* **74**, 395–406 (1985).
116. Audebert, P. & Miomandre, F. Procédé sol-gel de polymérisation. *Tech. l'Ingénieur* J5820 (2005).

117. Ivanda, M., Musić, S., Popović, S. & Gotić, M. XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO₂ synthesized by the sol-gel method based on an esterification reaction. *J. Mol. Struct.* **480-481**, 645–649 (1999).
118. Wang, Z., Chen, J. & Hu, X. Preparation of nanocrystalline TiO₂ powders at near room temperature from peroxy-polytitanic acid gel. *Mater. Lett.* **43**, 87–90 (2000).
119. Soloviev, A., Tufeu, R., Sanchez, C. & Kanaev, A. V. Nucleation Stage in the Ti(OPr i)₄ Sol-Gel Process. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4175–4180 (2001).
120. Rozes, L., Steunou, N., Fornasieri, G. & Sanchez, C. Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **137**, 501–528 (2006).
121. 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).
122. Jolivet, J.-P. *De la solution à l'oxyde*. (InterEdition / CNRS Edition, 1994).
123. Combelas, P., Costes, M. & Garrigou-Lagrange, C. Protonation du N,N-diméthylformamide: étude par spectrométries vibrationnelle et électronique. *Can. J. Chem.* **53**, 442–447 (1975).
124. Brown, R. S., Bennet, A. J. & Slebocka-Tilk, H. Recent perspectives concerning the mechanism of H₃O⁺- and hydroxide-promoted amide hydrolysis. *Acc. Chem. Res.* **25**, 481–488 (1992).
125. Fraenkel, G. & Franconi, C. Protonation of Amides. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4478–4483 (1960).
126. Kresge, A. J., Fitzgerald, P. H. & Chiang, Y. Position of protonation and mechanism of hydrolysis of simple amides. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4478–4483 (1960).
127. Zahn, D. Theoretical Study of the Mechanisms of Acid-Catalyzed Amide Hydrolysis in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12303–12306 (2003).
128. Challis, B. G. & Challis, J. A. *Reactions of the carboxamide group*. (John Wiley & Sons, Ltd., 1970). doi:10.1002/9780470771235
129. Cottineau, T. *et al.* Photosensitive Titanium Oxo-polymers: Synthesis and Structural Characterization. *Chem. Mater.* **20**, 1421–1430 (2008).
130. Cottineau, T., Richard-Plouet, M., Mevellec, J.-Y. & Brohan, L. Hydrolysis and Complexation of N , N -Dimethylformamide in New Nanostructured Titanium Oxide Hybrid Organic-Inorganic Sols and Gel. *J. Phys. Chem. C* **115**, 12269–12274 (2011).
131. Ståkhandske, C. M. V., Mink, J., Sandström, M., Pápai, I. & Johansson, P. Vibrational spectroscopic and force field studies of N,N-dimethylthioformamide, N,N-dimethylformamide, their deuterated analogues and bis(N,N-dimethylthioformamide)mercury(II) perchlorate. *Vib. Spectrosc.* **14**, 207–227 (1997).
132. Jao, T. C., Scott, I. & Steele, D. The vibrational spectra of amides—Dimethyl formamide. *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 1–17 (1982).
133. Silvester, L. F. & Rock, P. A. Dissociation constants and conductivities of hydrogen chloride and deuterium chloride in N,N-dimethylformamide at 25.deg. *J. Chem. Eng. Data* **19**, 98–100 (1974).
134. Cottineau, T. *et al.* Evidence of Interfacial Charge Transfer upon UV-Light Irradiation in Novel Titanium Oxide Gel. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2602–2610 (2008).
135. Hagfeldt, A. & Grätzel, M. Light-Induced Redox Reaction in Nanocrystalline System.

- Chem. Rev.* **95**, 49–68 (1995).
136. Cottineau, T., Rouet, A., Fernandez, V., Brohan, L. & Richard-Plouet, M. Intermediate band in the gap of photosensitive hybrid gel based on titanium oxide: role of coordinated ligands during photoreduction. *J. Mater. Chem. A* **2**, 11499 (2014).
137. Rapport sur le Statut Mondial des Energies Renouvelables en 2015. *Renew. Energy Policy Netw. 21st Century* (2016).

Chapitre II. Contrôle de polycondensation et mise en forme de gels TiDMF

INTRODUCTION	63
I. COMPREHENSION DE LA POLYCONDENSATION DU TiDMF	63
I.1. Suivi du mécanisme de polycondensation par spectroscopie.....	63
I.1.1. Calibration	63
I.1.1.a. Calibration des intensités de diffusion Raman	65
I.1.1.b. Calibration des intensités Infra-Rouge.....	66
I.1.2. Analyses Raman et Infra-Rouge.....	68
I.1.2.a. Evolution Raman.....	68
I.1.2.b. Evolution Infra-Rouge	72
I.1.3. Discussion des analyses Raman et Infra-Rouge.....	76
I.1.3.a. Formation des carboxylates.....	76
I.1.3.b. Evolution de l'hydrolyse.....	77
I.2. Méthode vectorielle	79
I.2.1. Description de la méthode vectorielle	79
I.2.2. Vérification de la validité de la méthode vectorielle	80
I.2.3. Analyse des spectres Infra-Rouge.....	81
I.3. Comparaison des méthodes de suivi d'hydrolyse	85
I.4. Analyses thermogravimétriques sur sol vieilli.....	86
I.5. Taille des particules	87
I.6. Conclusion sur la polycondensation du TiDMF.....	89
II. COUCHES MINCES DE TiDMF.....	89
II.1. Préparation des films.....	89
II.1.1. Films par enduction centrifuge	89
II.1.1.a. Technique de l'enduction centrifuge	89
II.1.1.b. Réalisation des films	90
II.1.2. Redispersion des gels	91
II.1.2.a. Etude chimique de la redispersion des gels.....	91
II.1.2.b. Mise en forme des gels redispersés.....	93
II.2. Etudes des films.....	93
II.2.1. Analyses Raman	93
II.2.1.a. Films non redispersés	94
II.2.1.b. Films redispersés.....	95
II.2.2. Analyses Infra-Rouge.....	95
II.2.2.a. Films non redispersés	95
II.2.2.b. Films redispersés.....	97
II.2.3. Analyses de surfaces (XPS)	98
II.2.3.a. Films non redispersés	98
II.2.3.b. Films redispersés.....	101
II.2.3.c. Corrélation chimique des formulations	101

II.3. Conclusion sur la mise en forme des couches minces de TiDMF	104
CONCLUSION	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	106

Introduction

Après avoir présenté les travaux antérieurs portant sur le sol-gel TiDMF, ce chapitre est consacré à l'étude et la mise en forme des sols-gels de TiDMF, tous de concentration valant $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ en titane. Dans l'optique de la réalisation de cellules solaires de troisième génération, un contrôle de l'avancement de la transition sol en sol âgé est nécessaire afin de pouvoir préparer des films minces par enduction centrifuge de manière reproductible. Pour cela, la première partie du chapitre portera sur la condensation du sol en gel. Les évolutions spectroscopiques Raman et Infra-Rouge seront donc analysées. Une méthode d'analyse vectorielle sera également développée, notamment dans l'optique d'améliorer l'interprétation des attributions Infra-Rouge. Ces données seront complétées par des analyses thermogravimétriques, afin de mieux comprendre l'évolution des structures au fur et à mesure de la polycondensation.

Dans l'optique de la réalisation de cellules solaires de troisième génération, un passage du sol-gel de TiDMF en couche mince est nécessaire. La seconde partie de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude des films de TiDMF. Leurs mises en forme et compositions chimiques seront développées dans cette étude.

I. Compréhension de la polycondensation du TiDMF

I.1. Suivi du mécanisme de polycondensation par spectroscopie

Afin de déterminer les conditions expérimentales d'étuvage à 70°C qui permettront une mise en forme optimale, des suivis par Infra-Rouge, Raman et perte de masse ont été mis en oeuvre sur des sols en fonction du temps d'étuvage à 70°C avec un volume fixé. Les mesures Infra-Rouge ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Vertex 70 à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée et les mesures Raman sur un spectromètre Raman Bruker MultiRAM, à transformée de Fourier, avec un laser de longueur d'onde 1064 nm et une puissance 300 mW . Comme explicité dans le Chapitre I (partie Evolution chimique), l'une des façons de suivre l'hydrolyse du DMF en DMAcI est de se focaliser en Raman sur les bandes de vibration à 866 cm^{-1} ($\nu_s(\text{C}'_2\text{N})$ du DMF) et à 891 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CN})$ du DMA⁺). Il est cependant nécessaire d'introduire des facteurs de sensibilité pour ces bandes, puisque leurs réponses ne sont pas nécessairement égales. Deux autres méthodes de suivi de l'hydrolyse par Infra-Rouge seront explorées également ici.

I.1.1. Calibration

Pour déterminer les facteurs de sensibilité des bandes des espèces DMF, DMAcI et HCOOH, les spectres de référence de solutions de calibration ont été enregistrés. Les solutions de calibration ont été préparées en maintenant une concentration finale constante, égale à la

concentration initiale de DMF dans un sol TiDMF à $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, soit $9,49 \text{ mol.L}^{-1}$. Les solutions de calibration sont des mélanges DMF/DMAcI d'une part (analyses Raman et Infra-Rouge) et DMF/HCOOH d'autre part (analyses Infra-Rouge), complétés avec de l'eau si nécessaire, pour maintenir la concentration constante.

Les données sont traitées avec le logiciel CasaXPS¹, habituellement utilisé pour traiter les données XPS. Il présente l'avantage de définir des formes de raies à partir de spectres expérimentaux des références et de les utiliser par la suite pour l'affinement de contributions. La précision par rapport à un autre logiciel de traitement de données s'avère donc plus importante. Pour les analyses Raman, la bande de vibration du DMF à 866 cm^{-1} et celle du DMA⁺ en solution aqueuse à 891 cm^{-1} sont extraites des spectres expérimentaux des produits purs. Ainsi, les formes de pics sont invariantes et peuvent être appliquées à chaque spectre contenant du DMF, du DMA⁺ ou un mélange des deux. En analyse Raman, une autre région est intéressante : celle de $650 \text{ à } 700 \text{ cm}^{-1}$. Dans cette région, la bande de vibration de déformation $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$ est située à 660 cm^{-1} pour le DMF dit "libre", tandis qu'elle se déplace à 690 cm^{-1} lorsque le DMF est lié au réseau d'oxyde de titane via l'oxygène du groupement aldéhyde. Il est donc possible d'établir une calibration sur la bande à 660 cm^{-1} à partir des solutions de calibration et de la bande de vibration extraite dans le spectre expérimental du DMF à l'état pur. La bande de vibration à 690 cm^{-1} ne peut pas être quantifiée à partir d'un spectre pur obtenu expérimentalement puisqu'elle n'apparaît qu'au cours de la polycondensation du sol-gel de TiDMF. Dans ce cas, une modélisation de type Pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne) est utilisée. Comme la quantité totale de DMF peut être déterminée à partir des bandes d'élongation de la zone $850\text{-}890 \text{ cm}^{-1}$, la quantité de DMF lié est accessible par différence. Les données sont toutes traitées par des fonds continus linéaires.

Pour les analyses Infra-Rouge, selon certains modes d'analyses dont la réflexion totale atténuée, la normalisation des aires ne se révèle pas nécessaire puisque les aires mesurées sont proportionnelles aux quantités d'espèces. En effet, aucune perturbation extérieure n'interagit avec le milieu lors de l'analyse (contrairement au Raman où la puissance du faisceau peut varier). Deux calibrations peuvent être réalisées. La première porte sur les bandes de vibration du DMF à 1064 cm^{-1} ($\rho(\text{CH}_3)_{\text{ip}}$) et du DMA⁺ à 1024 cm^{-1} ($\rho(\text{CH}_3)_{\text{ip}}$) tandis que la seconde est utilisée pour les bandes de vibration à 1170 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O})$) de l'acide méthanoïque et à 1255 cm^{-1} du DMF ($\nu_{\text{as}}(\text{C}'_2\text{N})$). Ici, il est difficile d'utiliser les spectres expérimentaux des produits purs pour définir les formes des bandes de vibration, puisque celles-ci présentent parfois un élargissement au cours de la condensation. Elles sont donc modélisées par des fonctions de type Pseudo-Voigt, comme pour le cas des DMF dit "liés".

Les facteurs de sensibilité sont obtenus d'après l'équation suivante :

$$A_x = J_x C_x$$

Equation II.1 : Aire de la bande (A_x) en fonction de la concentration de l'espèce chimique (C_x) et du facteur de sensibilité (J_x), avec $x = \text{DMF, DMAcI ou HCOOH}$

I.1.1.a. Calibration des intensités de diffusion Raman

11 solutions de calibration, en milieu aqueux, avec des concentrations totales constantes ont été préparées selon le Tableau II.1, puis leurs spectres ont été enregistrés par diffusion Raman (Graphe II.2, a.), ce qui suppose que la somme du DMF et du DMAcI formé reste constante.

Tableau II.1 : Descriptif des solutions de calibrations DMF/DMAcI

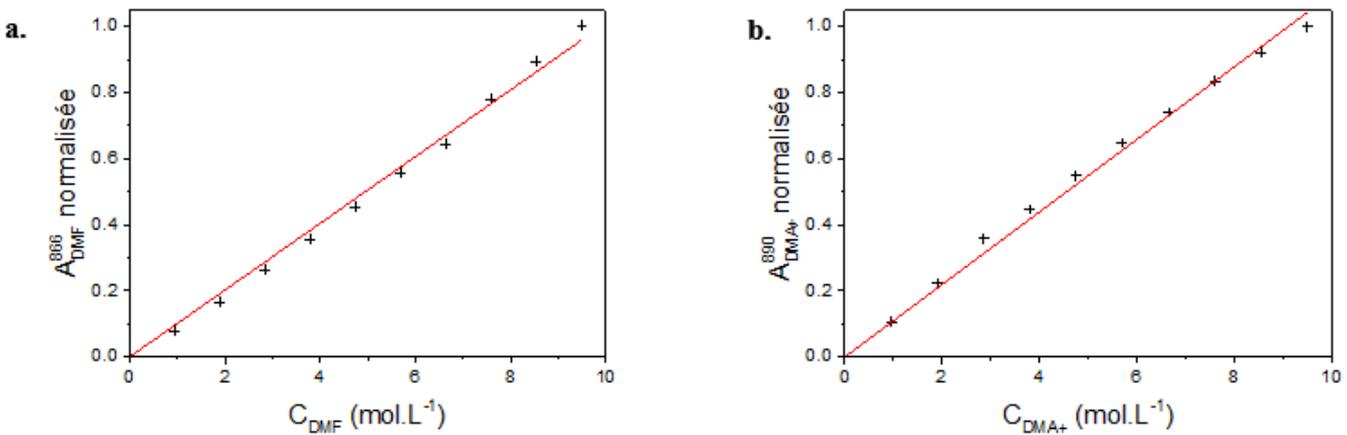
Taux d'hydrolyse	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Concentration DMF (mol.L ⁻¹)	9,494	7,595	5,696	3,798	0,000	4,747	3,798	2,848	1,899	0,949	0,000
Concentration DMAcI (mol.L ⁻¹)	0,000	1,899	3,798	5,696	9,494	4,747	5,696	6,646	7,595	8,545	9,494

Les aires ont avant tout été normalisées (Graphe II.1) afin de s'affranchir des variations d'intensité du laser d'un spectre à l'autre. Les facteurs de sensibilité obtenus sont donc :

$$J_{DMF}^{866} = 0,102 \pm 0,001 \quad r^2=0,99769$$

$$J_{DMA^+}^{890} = 0,108 \pm 0,001 \quad r^2=0,99834$$

Avec r, coefficient de corrélation entre données expérimentales et affinées.



Graphe II.1 : Courbes de calibration pour les bandes à 866 cm⁻¹ (a.) du DMF et à 890 cm⁻¹ du DMAcI (b.)

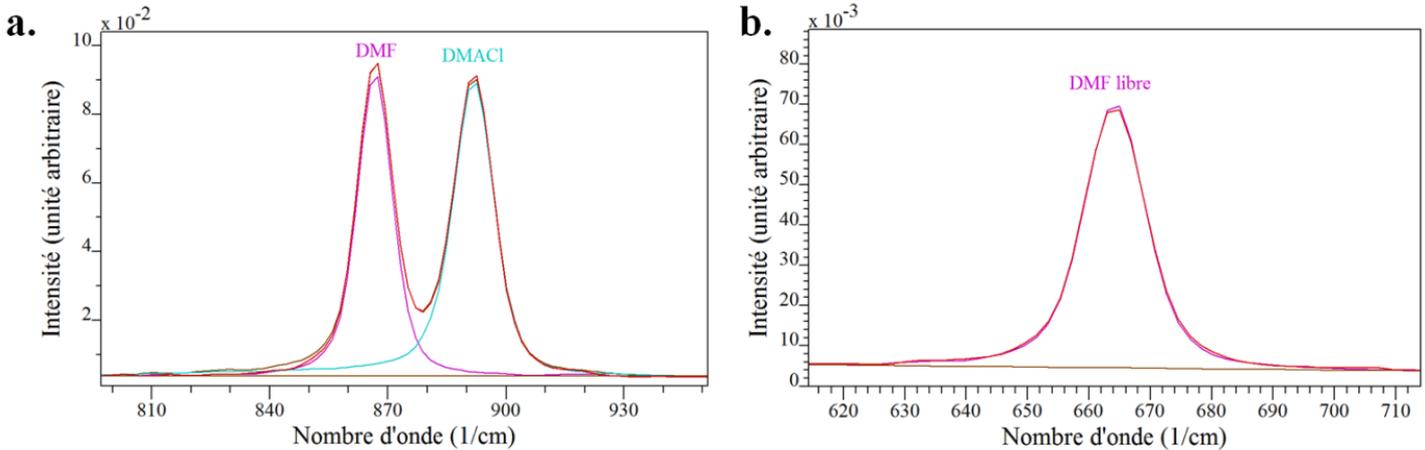
Notons que les facteurs de sensibilité sont proches pour les deux bandes de vibration considérées. Ils permettront de déduire, à partir des aires des bandes de vibration des DMF et de DMA⁺, les concentrations de ces espèces, au fur et à mesure de la polycondensation du TiDMF.

Pour la calibration de la bande de vibration du DMF libre (660 cm⁻¹), les mêmes spectres sont analysés, cette fois dans la gamme 600-720 cm⁻¹ (Graphe II.2, b.). Comme pour dans le cas de la calibration DMF/DMAcI, les aires ont été normalisées pour éviter toute variation

d'intensité. Une calibration est réalisée sur la bande de vibration du DMF libre donnant le facteur de sensibilité suivant :

$$J_{\text{DMF}}^{660} = 0,086 \pm 0,001 \quad r^2=0,99565$$

Graphe II.2 : Spectres Raman enregistrés pour la solution de calibration avec un taux d'hydrolyse de 0,5

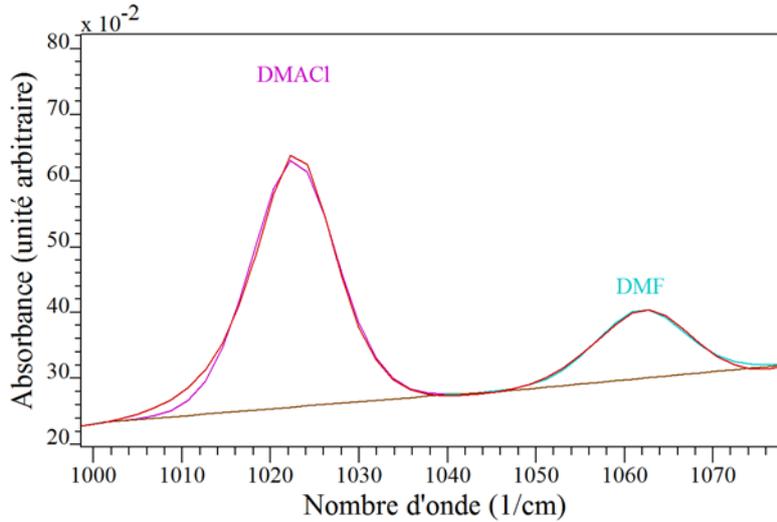


pour la région 800-950 cm^{-1} (DMF/DMA⁺, a.) et pour la région 600-750 cm^{-1} (DMF libre, b.)

I.1.1.b. Calibration des intensités Infra-Rouge

De manière similaire, une calibration des intensités Infra-Rouge (présentée en annexe II) est réalisée pour les mêmes solutions de référence pour DMF/DMA⁺ et une seconde sur une gamme de solutions DMF/HCOOH (Tableau II.1 en remplaçant le DMA⁺ par du HCOOH, également présentée en annexe II). Les spectres sont enregistrés en mode réflexion totale atténuée à l'aide d'un spectromètre Bruker Vertex 70, et sont équivalents à des données obtenues en transmission, une fois la correction appliquée. Il n'est donc pas nécessaire de normaliser les aires pour les analyses Infra-Rouge, contrairement à la diffusion Raman.

Les bandes de vibration dans la région de 1000 à 1100 cm^{-1} sont utilisées pour la droite de calibration DMF/DMA⁺, plus précisément, la bande de vibration à 1024 cm^{-1} pour le DMA⁺ ($\rho(\text{CH}_3)_{\text{ip}}$) et la bande de vibration à 1064 cm^{-1} pour le DMF ($\rho(\text{CH}_3)_{\text{ip}}$). Pour obtenir les aires, il a été nécessaire de soustraire deux contributions linéaires successives telles que reportées sur le Graphe II.3, afin que les formes des pics restent invariantes. Il n'est pas possible de faire passer une seule contribution linéaire par le plateau observé de 1040 à 1045 cm^{-1} , entre les deux bandes, sans empiéter sur les bandes de vibration du DMF et du DMA⁺.



Graph II.3 : Région de 1000 à 1080 cm^{-1} du spectre Infra-Rouge de la solution de calibration DMF/DMA⁺ avec un taux d'hydrolyse de 0,5

Les facteurs de sensibilité valent :

$$J_{\text{DMF}}^{1064} = 0,327 \pm 0,005 \quad r^2=0,99833$$

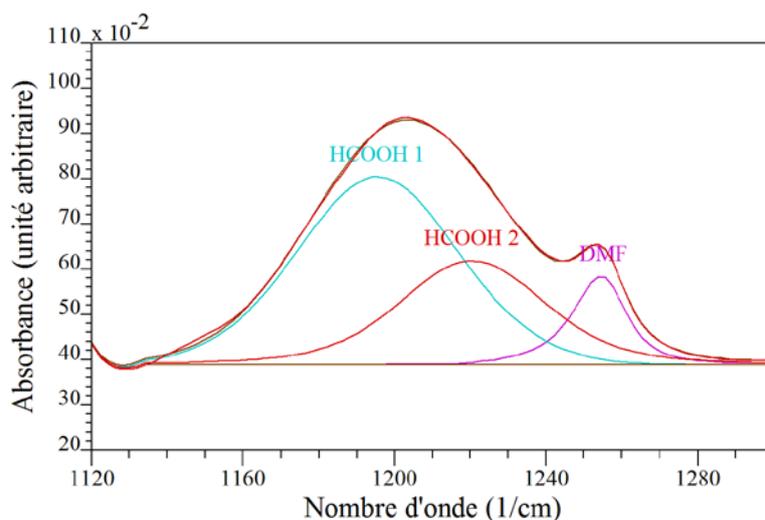
$$J_{\text{DMA}^+}^{1024} = 0,90 \pm 0,02 \quad r^2=0,99624$$

Dans le cas de la gamme étalon avec l'acide méthanoïque, les bandes de vibration de la région de 1120 à 1300 cm^{-1} servent à étalonner les facteurs de sensibilité. La bande de vibration à 1170 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O})$) est utilisée pour l'acide méthanoïque, tandis que la bande de vibration à 1255 cm^{-1} permet la calibration du DMF ($\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{N})$) (Graph II.4). Les valeurs des facteurs de sensibilité sont :

$$J_{\text{HCOOH}}^{1170} = 6,5 \pm 0,2 \quad r^2=0,99046$$

$$J_{\text{DMF}}^{1255} = 1,25 \pm 0,05 \quad r^2=0,99189$$

Pour modéliser correctement la bande de vibration de l'acide méthanoïque, deux contributions de type Gaussienne-Lorentzienne sont utilisées. La calibration est réalisée à partir de l'addition de ces deux contributions. Elles seront retrouvées par la suite pour l'exploitation des données au cours de l'hydrolyse.



Graph II.4 : Région de 1120 à 1300 cm^{-1} du spectre Infra-Rouge de la solution de calibration DMF/HCOOH avec un taux d'hydrolyse de 0,5

I.1.2. Analyses Raman et Infra-Rouge

Des contenants de 30 mL avec 2 mL de TiDMF ont été placés en étuve à 70°C et sortis toutes les heures afin de les analyser en spectroscopies Raman et Infra-Rouge. La gélification a été observée au bout de 23 heures d'étuvage à 70°C . Deux séries de contenants ont été placées en étuve : les flacons de la première série ont été sortis de 0 heure à 10 heures, heure par heure dans la journée et ceux de la deuxième, placés 11 heures en étuve puis sortis heure par heure de 11 à 23 heures (donc sans être perturbés par des changements de température dus à l'ouverture de l'étuve).

I.1.2.a. Evolution Raman

Une première analyse nécessaire est l'identification de toutes les bandes de vibration présentes sur les spectres Raman, aussi bien pour les sols frais que pour les gels. Pour cela, le Tableau II.2 récapitule les identifications des bandes de vibration observées, et ce, à partir de la littérature²⁻⁴ et des spectres des produits purs enregistrés préalablement. Dû à l'asymétrie de la molécule de DMF, les carbones des CH_3 seront dénommés 1 et 2 comme sur la Figure II.1.

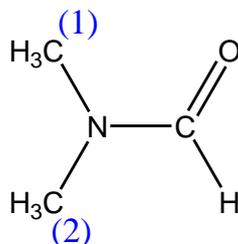


Figure II.1 : Notation des carbones du DMF

Tableau II.2 : Bandes de vibration Raman d'un sol frais et d'un gel de TiDMF de concentration 1,42 mol.L⁻¹, avec ν , bandes d'élongation; δ , bandes de déformation; ρ , bandes de rotation; ν_l , libration; as, asymétrie, ip, in plane; oop, out of plane

Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Sol frais de TiDMF	Gel de TiDMF
365	bande de vibration liée au réseau de Ti	bande de vibration liée au réseau de Ti
408	*	*
621	bande de vibration liée au réseau de Ti	bande de vibration liée au réseau de Ti
660	$\nu_{as}(CN) + \delta(NCO)$, DMF	$\nu_{as}(CN) + \delta(NCO)$, DMF
690	/	$\nu_{as}(CN) + \delta(NCO)$, DMF lié au réseau de titane
867	$\nu(C'2N)$, DMF	$\nu(C'2N)$, DMF
891	/	$\nu(CN)$, DMA ⁺
906	*	*
1024	/	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺
1063	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMF	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMF
1104	$\rho(CH_3)_{oop}$, DMF	$\rho(CH_3)_{oop}$, DMF
1126	*	/
1415	$\delta(CH_3)l$, DMF	$\delta(CH_3)l$, DMF
1451	$\delta_{as}(CH_3)_{oop}$, DMF	$\delta_{as}(CH_3)_{oop}$, DMF
1469	/	$\nu(CO)$, HCOOH
1496	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF
1673	$\nu(CO)$, DMF	$\nu(CO)$, DMF
1719	/	*
1749	/	*
2816	*	*
2867	/	ν_s et $\nu_{as} CH_3$, DMA ⁺
2941	ν_s et $\nu_{as} CH_3$, DMF	ν_s et $\nu_{as} CH_3$, DMF
2968	/	ν_s et $\nu_{as} CH_3$, DMA ⁺
3025	bande de vibration liée à la liaison C-H du DMF	bande de vibration liée à la liaison C-H du DMF

* bandes de vibration non identifiées, pouvant être liées au réseau TiDMF

Nombre de DMF hydrolysés par atome de titane

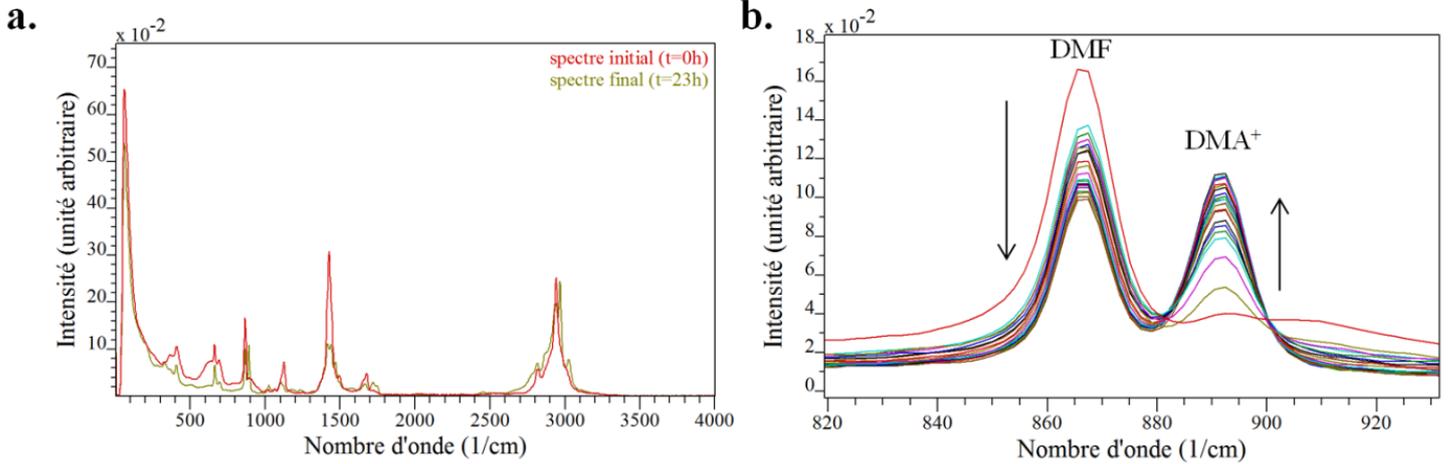
Le Graphe II.5 a. montre l'évolution des spectres Raman entre un sol (spectre initial) et un gel (spectre final). Plus précisément, le Graphe II.5 b. permet de visualiser ces changements dans la région de 800 à 950 cm⁻¹, avec les bandes de vibration $\nu_s(C'2N)$ du DMF à 866 cm⁻¹ et $\nu_s(CN)$ du DMA⁺ à 890 cm⁻¹.

Pour traiter ces données, il est donc nécessaire d'introduire les facteurs de sensibilité calculés au-dessus, et ce, en utilisant la formule présentée précédemment dans le Chapitre I :

$$n_{\text{DMF hydrolysé}} = n_{\text{DMF initial}} \frac{A_{\text{DMA}^+}/J_{\text{DMA}^+}}{A_{\text{DMA}^+}/J_{\text{DMA}^+} + A_{\text{DMF}}/J_{\text{DMF}}} \text{ et}$$

$$\%d/\text{hydrolyse} = 100 \frac{A_{\text{DMA}^+}/J_{\text{DMA}^+}}{A_{\text{DMA}^+}/J_{\text{DMA}^+} + A_{\text{DMF}}/J_{\text{DMF}}}$$

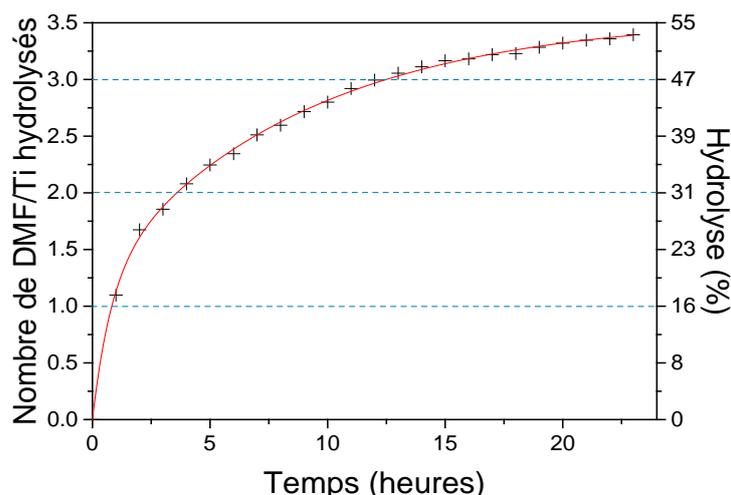
Equation II.2 : Calcul du nombre de DMF hydrolysé et du pourcentage d'hydrolyse avec A_{DMA^+} et A_{DMF} les aires des pics à 890 cm^{-1} et 866 cm^{-1} respectivement, J_{DMA^+} et J_{DMF} les facteurs de sensibilité et $n_{\text{DMF initial}}$, le nombre initial de DMF



Graphe II.5 : a. Spectres Raman d'un sol frais de TiDMF (spectre initial) et d'un gel de TiDMF (spectre final) de concentration $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$; b. Evolution au cours du temps des spectres Raman centrés sur la zone $805\text{-}945 \text{ cm}^{-1}$ des échantillons étuvés de sols de TiDMF de concentration $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ avec les tendances (croissant/décroissant) des bandes de vibration

Comme précédemment expliqué (Chapitre I, partie Evolution chimique), le suivi de la polycondensation par analyse Raman permet d'obtenir le taux de DMAcI formé et donc le pourcentage d'hydrolyse. La modélisation de la quantité de DMF hydrolysé en fonction du temps (Graphe II.6) peut se faire par une somme de deux courbes exponentielles de formule :

$$n_{\text{DMF hydrolysé}} = 1,2 \left(1 - e^{-\frac{t}{0,8}} \right) + 2,3 \left(1 - e^{-\frac{t}{8,8}} \right).$$



Grphe II.6 : Nombre de DMF hydrolysés par Ti et pourcentage d'hydrolyse en fonction du temps pour un sol de TiDMF de concentration en titane de 1,42 mol.L⁻¹

La valeur finale obtenue d'atomes de DMF hydrolysés par atome de titane est de 3,4, ce qui est cohérent avec la formule. Trois valeurs particulières sont à noter : l'hydrolyse de 1 DMF par l'utilisation de 1 H₂O et de 1 HCl se fait au bout d'une heure d'étuvage. L'hydrolyse de 2 DMF se fait, quant à elle, au bout de 4 heures de traitement. Enfin, l'hydrolyse de 3 DMF a lieu au bout de 12 heures de traitement à 70°C.

Evolution du nombre de DMF libres et de DMF liés

Tout d'abord, d'après l'équation d'hydrolyse et de condensation du TiDMF (Figure II.2), l'hydrolyse maximale serait atteinte pour l'hydrolyse de 3,4 molécules de DMF par atome de titane. D'après les données observées en Raman, ces 3,4 molécules de DMF ont bien été consommées. Il est cependant nécessaire de comprendre comment évoluent les espèces durant la polycondensation. En effet, certaines viennent se lier au réseau d'oxyde de titane tandis que d'autres restent en solution.

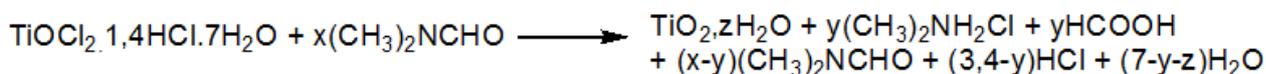


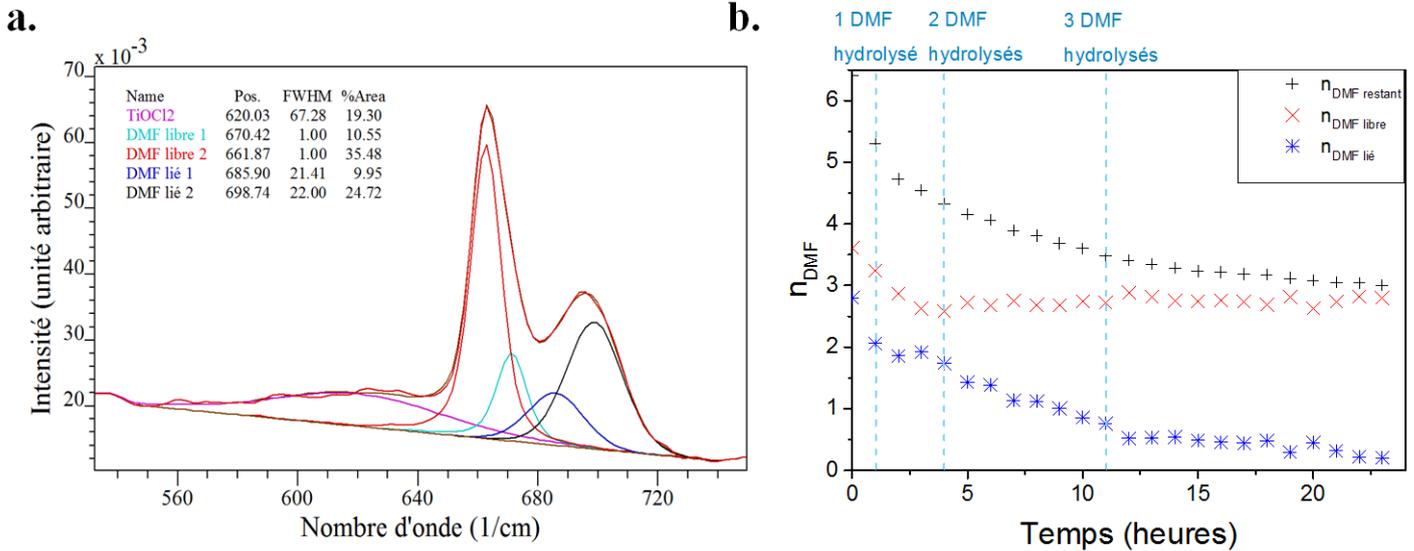
Figure II.2 : Rappel de la réaction de polycondensation du TiDMF

Le Grphe II.7 (a.) permet de suivre le déplacement de la bande de vibration $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$ du DMF libre à 660 cm⁻¹ vers la bande de vibration du DMF lié à 690 cm⁻¹. Pour une prise en compte correcte de la bande associée, deux contributions sont nécessaires. En effet, l'affinement obtenu avec une seule contribution de DMF libre ne permet pas d'obtenir un résultat satisfaisant. Les aires des deux contributions sont donc additionnées pour obtenir l'aire représentative de la bande de vibration DMF libre et celle de la bande de vibration DMF lié. A partir de la calibration réalisée sur la bande de vibration de DMF libre, il est possible de remonter à la concentration en DMF libre, puis, de là, à la quantité de DMF libre (concentration de DMF libre divisée par la concentration en titane, égale à 1,42 mol.L⁻¹). La valeur de DMF

lié est ensuite calculée avec l'Equation II.3, puis l'évolution des nombres d'atomes de DMF libre et de DMF lié en fonction du temps (Graphe II.7, b.) est tracée.

$$n_{\text{DMF lié}} = n_{\text{DMF initial}} - n_{\text{DMF hydrolysé}} - n_{\text{DMF libre}}$$

Equation II.3 : Calcul du nombre de DMF lié, avec $n_{\text{DMF initial}}$ valant 6,40 et $n_{\text{DMF hydrolysé}}$ et $n_{\text{DMF libre}}$ dépendant du temps de polycondensation



Graphe II.7 : a. Spectre Raman de la région 550-740 cm⁻¹ avec les contributions DMF libre/DMF lié pour 10 heures de traitement thermique d'un sol TiDMF de concentration 1,42 mol.L⁻¹; b. Evolution du nombre d'atomes de DMF lié et de DMF libre en fonction du nombre du temps d'hydrolyse

Trois tendances sont repérées sur les courbes. De 0 à 3 heures, une diminution du taux de DMF libre et de DMF lié est observée. De 3 à 12 heures, le taux de DMF libres augmente légèrement linéairement, alors qu'une diminution linéaire importante des DMF liés est relevée. Enfin, de 12 heures à 23 heures, le taux de DMF libre stagne tandis qu'une légère diminution est observée pour les DMF liés. Ces résultats sont en accord avec ceux notés par Thomas Cottineau dans sa thèse⁵, à savoir une hydrolyse ayant d'abord lieu sur les DMF libres puis sur les DMF liés, et seront corrélés aux résultats d'Infra-Rouge par la suite.

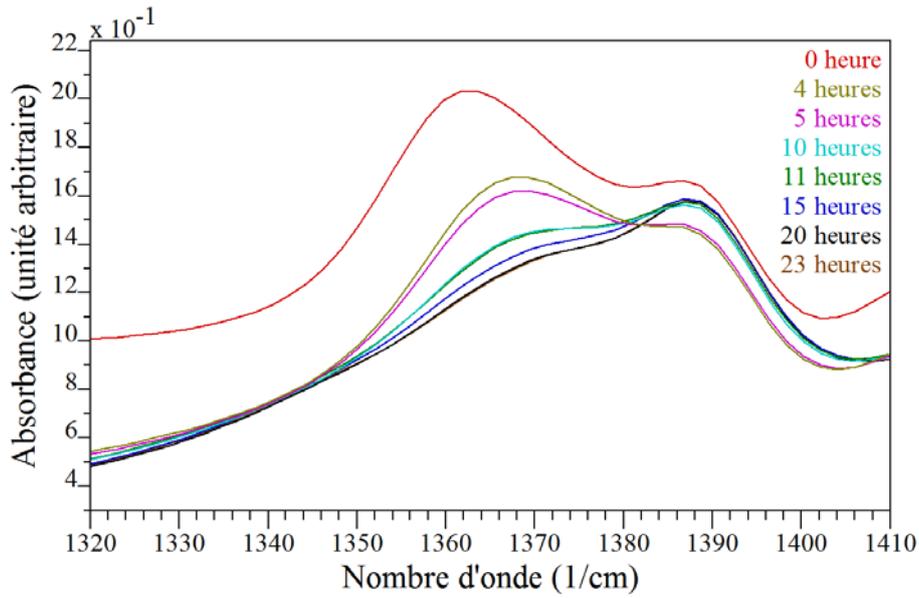
I.1.2.b. Evolution Infra-Rouge

Avant de quantifier les bandes de vibration du DMF, du DMA⁺ et de l'acide méthanoïque, il est nécessaire d'interpréter les bandes de vibration des spectres Infra-Rouge des sols et gels de TiDMF. Cette analyse est basée sur les spectres d'un sol frais de TiDMF de concentration 1,42 mol.L⁻¹ et d'un gel TiDMF de concentration 1,42 mol.L⁻¹, étuvé à 70°C pendant 23 heures, enregistrés en mode ATR (Graphe II.9 a.). Les bandes de vibration observées sont reportées dans le Tableau II.3 (les bandes de vibrations non identifiées, pouvant être liées au réseau d'oxyde de titane sont indiquées avec *), grâce à la littérature²⁻⁴ et aux spectres des produits purs enregistrés en mode ATR. Les carbones du DMF sont dénommés selon la Figure II.1.

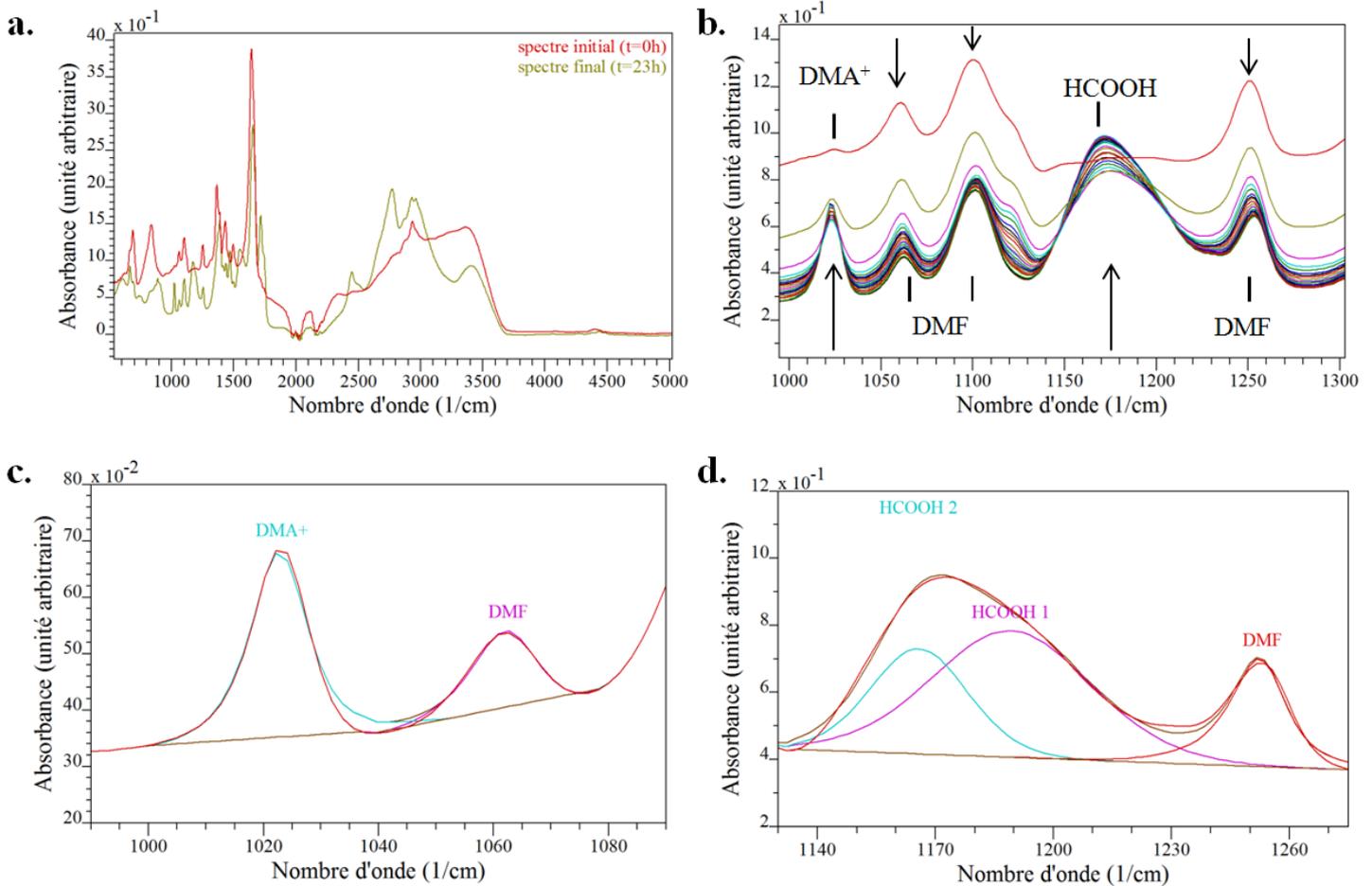
Tableau II.3 : Bandes de vibration Infra-Rouge d'un sol frais et d'un gel de TiDMF de concentration 1,42 mol.L⁻¹, avec ν , bandes d'élongation; δ , bandes de déformation; ρ , bandes de rotation; ν_l , libration; as, asymétrie, ip, in plane; oop, out of plane

Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Sol frais de TiDMF	Gel de TiDMF
594	/	TiDMF
660	$\nu_{as}(CN) + \delta(NCO)$, DMF	$\nu_{as}(CN) + \delta(NCO)$, DMF
689	TiDMF	TiDMF
738	/	$\nu_l(OH)$, H ₂ O
758	/	*
786	*	/
837	TiDMF	TiDMF
868	$\nu(C'2N)$, DMF	$\nu(C'2N)$, DMF
891	/	$\nu(CN)$, DMA ⁺
905	/	$\delta(OH)_{oop}$ (Dim), HCOOH
1023	/	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺
1060	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMF	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMF
1100	$\rho(CH_3)_{oop}$, DMF	$\rho(CH_3)_{oop}$, DMF
1170	/	$\nu(C-O)$, HCOOH
1255	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF
1368	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF
1388	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF
1390	/	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate
1415	$\delta(CH_3)1$, DMF	$\delta(CH_3)1$, DMF
1432	$\delta_{as}(CH_3)_{oop}$, DMF	$\delta_{as}(CH_3)_{oop}$, DMF
1468	/	$\delta(CH_3)$, DMA ⁺
1495	$\nu(CN)$, DMF	$\nu(CN)$, DMF
1545	/	$\nu_{as}(COO^-)$, carboxylate
1653	$\nu(CO)$, DMF	$\nu(CO)$, DMF
1715	/	$\nu_{as}(C=O)$ dimère, HCOOH
1742	/	$\nu_{as}(C=O)$ monomère, HCOOH
2448	/	*combinaison $\nu(NH)$, $\nu(C-N)$, DMA ⁺
2505	/	
Région de 2550-3200	<i>Liaisons H</i> $\nu_{as}(CH_3)$ et $\nu_s(CH_3)$, DMF et DMA ⁺ <i>Liaisons H</i> $\nu(OH)$ et $\nu(CH)$, HCOOH	
3206	/	Bande de vibration lié à la liaison N-H, DMA ⁺
3385	$\nu_l(OH)$, H ₂ O	$\nu_l(OH)$, H ₂ O

Une particularité est à noter, dans la région 1320-1400 cm⁻¹ (Graphe II.8). Théoriquement, trois contributions sont observables dans cette région : deux du DMF ($\delta(NCH)$ et $\delta_s(CH_3)$ du carbone 2, Figure II.1) et une des espèces carboxylates ($\nu_s(COO^-)$), mais expérimentalement, seules deux bandes de vibration sont bien définies. La bande de vibration de cette dernière doit donc présenter un nombre d'onde équivalent à une des deux bandes de vibration du DMF. Cela peut notamment se voir dans l'évolution des spectres : l'intensité de la bande de vibration à 1390 cm⁻¹ diminue, comme attendu pour le DMF, jusqu'au sol polymérisé pendant 4 heures, puis remonte légèrement, traduisant ainsi l'apparition d'une nouvelle espèce, les méthanoates.



Graph II.8 : Evolution de la région 1320-1400 cm^{-1} selon différents temps d'étuvage à 70°C



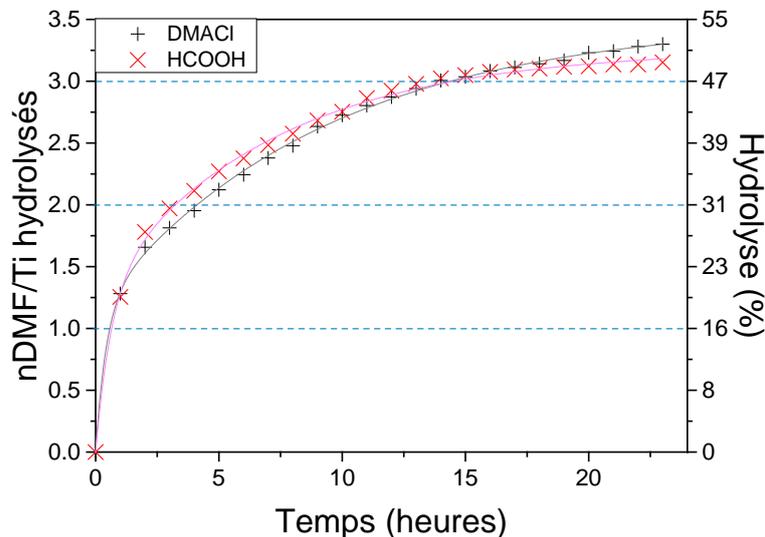
Graph II.9 : a. Spectres Infra-Rouge d'un sol frais et d'un gel de TiDMF de concentration $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$; b. Spectres Infra-Rouge centrés sur la zone $1000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ des échantillons étuvés de sols de TiDMF de concentration $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ avec les tendances (croissant/décroissant) des bandes de vibration. Exemples d'affinement DMF/DMA(c.) et DMF/HCOOH (d.) pour un sol étuvé 10 heures

L'avancement de l'hydrolyse peut être quantifié en observant l'évolution des bandes du DMA⁺ ou de l'acide méthanoïque. Comme présenté précédemment, ces analyses ont été réalisées dans la région de 1000-1100 cm⁻¹ pour l'évolution des aires DMF/DMA⁺ (respectivement 1064 cm⁻¹ et 1024 cm⁻¹) et dans la région 1200-1300 cm⁻¹ pour les bandes de vibration DMF/HCOOH (respectivement 1255 et 1170 cm⁻¹), (Graphe II.9 b.). Les données sont traitées de manière similaire à celles traitées en Raman (utilisation de l'Equation II.2, en remplaçant le DMACI par HCOOH dans le cas de la région 1200-1300 cm⁻¹). Comme pour la calibration DMF/DMACI, deux soustractions linéaires du fond continu ont permis de définir la région de 1000 à 1100 cm⁻¹ et deux contributions Gaussiennes-Lorentziennes ont été nécessaires pour définir la contribution de l'acide méthanoïque (Graphe II.9, c. et d.).

Les courbes obtenues par ces traitements de données (Graphe II.10) peuvent être modélisées selon les équations suivantes :

- $n_{\text{DMF hydrolysé}} = 1,2 \left(1 - e^{\frac{-t}{0,4}} \right) + 2,3(1 - e^{\frac{-t}{9,3}})$, dans le cas du chlorure de diméthylammonium;
- $n_{\text{DMF hydrolysé}} = 1,3 \left(1 - e^{\frac{-t}{0,6}} \right) + 2,0(1 - e^{\frac{-t}{7,2}})$, dans le cas de l'acide méthanoïque.

Au bout des 23 heures d'étuvage, 3,3 atomes de DMF par atome de titane ont été hydrolysés dans le cas des rapports d'aires DMF/DMA⁺ alors que cette valeur vaut 3,2 dans le cas des rapports d'aires DMF/HCOOH (Graphe II.10). Une différence de cinétique entre les deux courbes est notable. Ces différences sont discutées ci-dessous.



Graphe II.10 : Nombre de DMF hydrolysés par titane en fonction du temps pour un sol de TiDMF de concentration en titane de 1,42 mol.L⁻¹ calculés pour les rapports d'aires DMF/DMACI (croix noirs et affinement gris) et pour les rapports d'aires DMF/HCOOH (croix rouges et affinement rose)

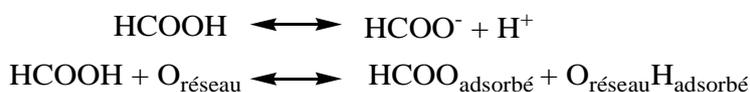
I.1.3. Discussion des analyses Raman et Infra-Rouge

Plusieurs informations sont mises en lumière lors de la comparaison des analyses Raman et Infra-Rouge entre elles et seront détaillées par la suite.

I.1.3.a. Formation des carboxylates

Au terme des 23 heures de polycondensation pour arriver à l'état gel, le nombre de DMF hydrolysés par titane dépend des bandes de vibration observées. En effet, une différence de 0,1 atome de DMF hydrolysé par atome de titane (soit une différence significative de 1,5% atome, valeur suffisamment importante pour ne pas être négligée) est observée entre les quantifications Infra-Rouge DMF/DMA⁺ et DMF/HCOOH. Cette différence peut s'expliquer par la nature de la bande de vibration observée; dans le cas de l'avancement de la polycondensation pour la région DMF/DMA⁺, des bandes de vibration d'élongation des liaisons CH₃ sont exploitées alors que pour le suivi de la polycondensation selon DMF/HCOOH, une bande d'élongation C-N et une bande d'élongation C-O sont respectivement utilisées. Dans le cas de ces deux espèces, il n'est effectivement pas possible de trouver deux bandes de vibration similaires. Alors que la quantification Infra-Rouge DMF/DMA⁺ reste dans la barre d'erreur (écart relatif de 3%), la quantification Infra-Rouge DMF/HCOOH dépasse les 5 % d'écart relatif (le calcul des écarts relatifs est donné en Annexe III).

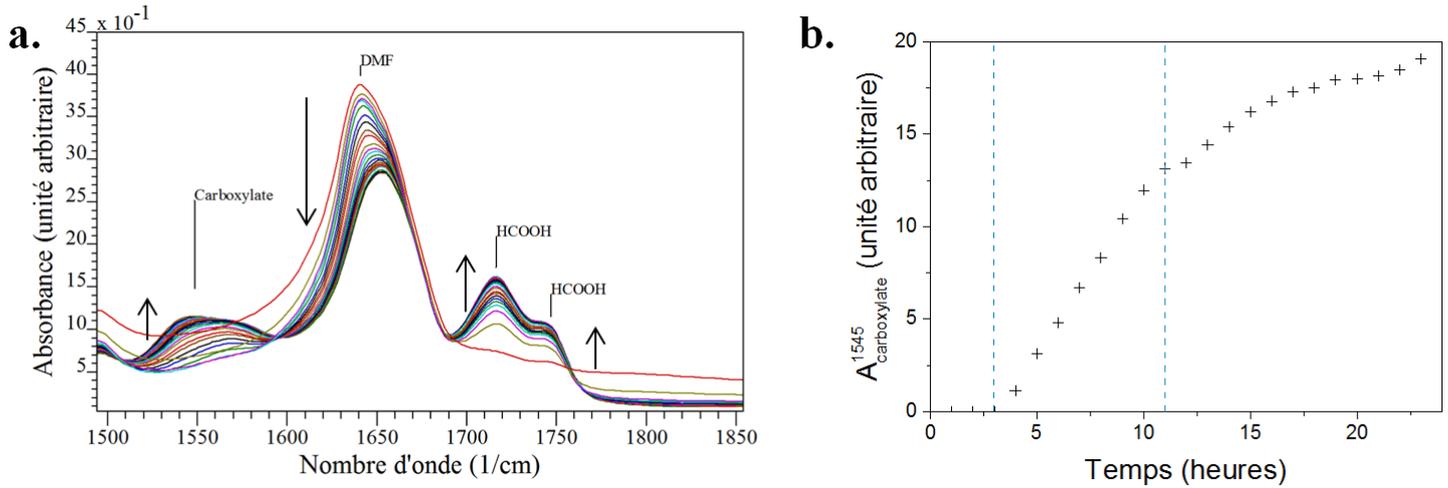
Pour expliquer cette différence observée entre les nombres de DMF hydrolysés expérimentaux et attendus, il est nécessaire de s'intéresser aux spectres Infra-Rouge obtenus au cours de la condensation, et notamment sur la bande de vibration $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ des méthanoates à 1545 cm⁻¹. Au cours de la réaction de condensation, l'acide méthanoïque peut se dissocier en solution mais également à la surface du TiO₂ pour donner des méthanoates selon les équilibres définis à l'Equation II.4.



Equation II.4 : Réactions d'équilibre de l'acide méthanoïque au cours de la condensation du TiDMF

L'évolution (**Grphe II.11**) de la bande d'élongation de la liaison C=O à 1545 cm⁻¹ permet d'observer que ces espèces n'apparaissent qu'au bout de 4 heures, c'est-à-dire après que 2 DMF par atome de titane aient été hydrolysés, alors que la détection de la bande de vibration associée à l'acide méthanoïque commence dès la première heure.

Les ions carboxylates apparaissent selon deux cinétiques distinctes : une première, linéaire, de 4 à 11 heures à 70°C et une seconde exponentielle de 11 heures à 23 heures. En couplant ces résultats à ceux des DMF libres et des DMF liés observés en Raman, il est possible de voir que durant la période de temps de 4 heures à 11 heures, une hydrolyse importante des DMF liés est observée, ce qui est en adéquation avec une hydrolyse majoritaire des DMF liés en méthanoates.



Graphe II.11 : Evolution Infra-Rouge en fonction du temps de polycondensation de la région 1500-1850 cm^{-1} avec les tendances (croissant/décroissant) des bandes de vibration (a.). Evolution de l'aire du pic carboxylate à 1545 cm^{-1} en fonction du temps de polycondensation (b.)

La complexation des méthanoates formés peut également être déduite, notamment par la différence $\Delta\nu$ entre les bandes de vibration asymétriques et symétriques⁶ ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$). Trois coordinations sont envisageables : les coordinations monodentates correspondent à des $\Delta\nu$ supérieurs ou égaux à 200 cm^{-1} , les coordinations bidentates chelatantes à des $\Delta\nu$ inférieurs ou égaux à 100 cm^{-1} tandis que les coordinations bidentates pontantes ou ioniques présentent des $\Delta\nu$ compris entre 200 et 100 cm^{-1} . Dans les cas des sols et gels de TiDMF, le $\Delta\nu$ vaut 155 cm^{-1} , les bandes associées sont relativement larges (avec une largeur à mi-hauteur supérieure à 30 cm^{-1}), typique d'une coordination bidentate pontante (Figure II.3).

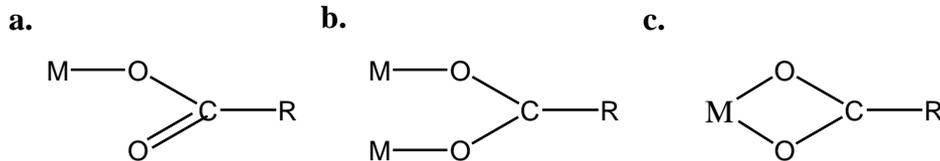
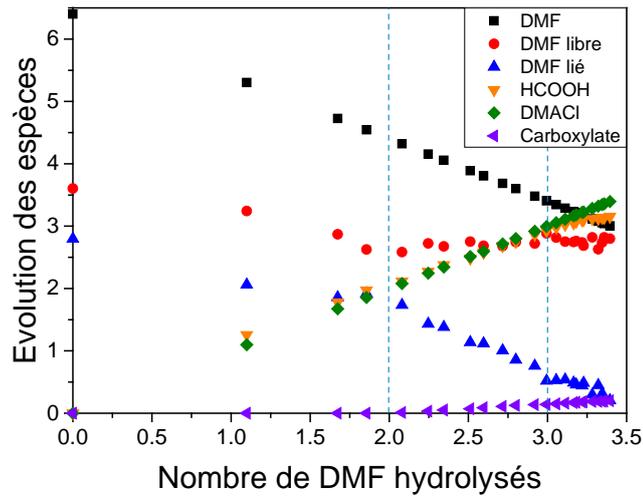


Figure II.3 : Géométries de coordination des carboxylates sur un cation métallique : (a.) monodentate, (b.) bidentate pontante et (c.) bidentate chelatante

I.1.3.b. Evolution de l'hydrolyse

En reportant tous les résultats obtenus en fonction du nombre de DMF hydrolysés, l'évolution des différentes espèces observées peut être tracée (Graphe II.12). Le taux de carboxylates a été calculé à partir du taux de HCOOH formés en Infra-Rouge. Puisqu'un taux de formation inférieur à 3,4 a été mesuré, l'hypothèse suivante a été émise : les espèces acide méthanoïque formées ont été dissociées en carboxylates, et le taux de méthanoates vaut le nombre de DMF hydrolysés auquel le nombre d'espèces acide méthanoïque formées est retranché.



Graph II.12 : Evolution des espèces en fonctions du nombre de DMF hydrolysés

Ces données permettent d'élucider la différence de cinétique entre les méthodes de détection à partir de l'acide méthanoïque ou du DMACI sur les quantifications Infra-Rouge ; elle peut donc provenir de la dissociation de l'acide méthanoïque en carboxylate.

Les formulations précédemment énoncées évoluent donc (Figure II.4), notamment avec l'apparition des carboxylates, reliés au réseau d'oxydes de titane.

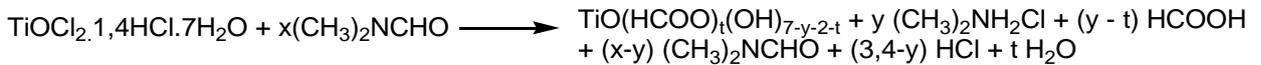


Figure II.4 : Réaction de polycondensation du TiDMF

Expérimentalement, lorsque 3,4 DMF ont été hydrolysés, (soit la quantité maximale d'hydrolyse), la quantité de méthanoates complexés au titane s'élève à 0,20 par titane.

Pour toutes les expériences réalisées en spectroscopies, lors de la modélisation du nombre de DMF hydrolysés en fonction du temps d'hydrolyse, deux contraintes de temps s'avèrent nécessaires (Tableau II.4). En effet, deux processus sont identifiables, un rapide et un lent. Il serait possible d'envisager que le processus rapide se rapporte aux espèces en solution et que le processus lent aux espèces liées au réseau, puisque ces dernières seront plus difficilement accessibles.

Tableau II.4 : Récapitulatif des paramètres d'affinement utilisés pour modéliser le nombre de DMF hydrolysés en fonction du temps d'après l'équation $n_{\text{DMF hydrolysé}} = n_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + n_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$

	τ_1	τ_2	n_1	n_2
Raman DMF/DMACI	0,8	8,8	1,2	2,3
Infra-Rouge DMF/DMACI	0,4	9,3	1,2	2,3
Infra-Rouge DMF/HCOOH	0,6	7,2	1,3	2,0

I.2. Méthode vectorielle

Les méthodes retenues pour évaluer l'hydrolyse du DMF ne se focalisent que sur des couples d'espèces, dans des régions précises. Aucune évaluation à l'échelle des spectres n'a été réalisée. Il pourrait être intéressant de voir l'évolution de l'ensemble du spectre en fonction de l'hydrolyse du DMF. Pour cela, la méthode vectorielle peut être mise en œuvre.

I.2.1. Description de la méthode vectorielle

Une autre méthode permettant d'analyser l'évolution des bandes sur l'ensemble des spectres est donc la méthode vectorielle⁷. Cette méthode, développée par Neal Fairley, est une méthode mathématique, originellement développée pour des spectres XPS, basée sur la différence pondérée de deux spectres (décrits par la suite comme spectres originaux, S_1 et S_f), issus d'une gamme de n spectres évoluant en fonction d'une variable donnée : le temps d'étuvage par exemple dans le cas présent. Chacun des spectres issus de la gamme peut être décrit selon deux états (au minimum) qui vont évoluer en proportion au cours du temps. De par les mesures expérimentales, ces deux états, l'état initial (X_1) et l'état final (X_f), ne sont pas nécessairement accessibles expérimentalement. La méthode vectorielle permet donc de trouver, à l'aide d'une différence pondérée effectuée sur les spectres originaux, les deux états décrivant les spectres. Dans un premier temps, un ensemble de vecteurs X_i ($i = 1$ à $100/f + 1$, avec f , le facteur, égal à 0,5 ou 1, selon la qualité de l'analyse désirée) est obtenu à partir de la différence pondérée des deux spectres expérimentaux, correspondant à un spectre initial (S_1) et un spectre final (S_f) tel que $X_i = (1-c_i)S_1 - c_iS_f$, c_i variant de 0 à 1 par pas de $f/100$ de telle sorte à générer $100/f+1$ vecteurs. Les vecteurs sélectionnés doivent être représentatifs d'un état particulier du spectre (réduction, oxydation, espèces chimiques précises...). Dans cette série de vecteurs calculés X_i , il s'agit ensuite d'identifier ceux qui représentent l'état initial (X_1 noté A) et l'état final (X_f , noté B), appelés vecteurs descriptifs correspondant à deux valeurs particulières de c_i , α et β (Figure II.5), et qui pourront être utilisés pour rendre compte de l'évolution de la série de spectres expérimentaux.

La Figure II.5 permet de visualiser l'application de la méthode vectorielle appliquée à deux spectres. Chacun de ces spectres peut être décrit par deux états, les états A et B, inaccessibles expérimentalement. En appliquant un coefficient compris entre 0 et 1 (α pour déduire le vecteur A et β pour déduire le vecteur B) dans une différence pondérée, il est possible d'extraire l'état A et l'état B seuls avec le coefficient α et β , respectivement.

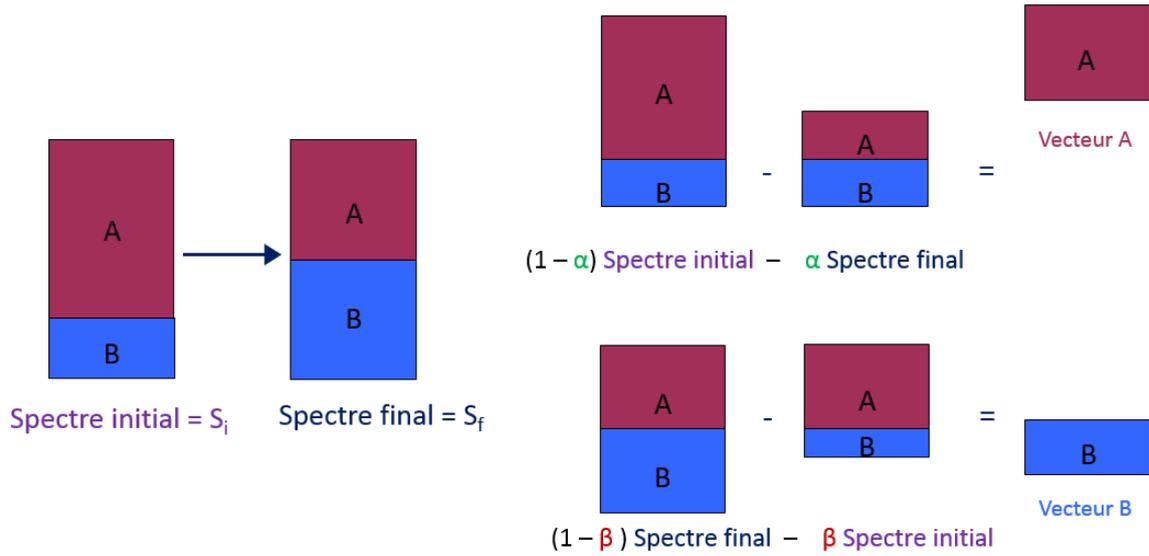


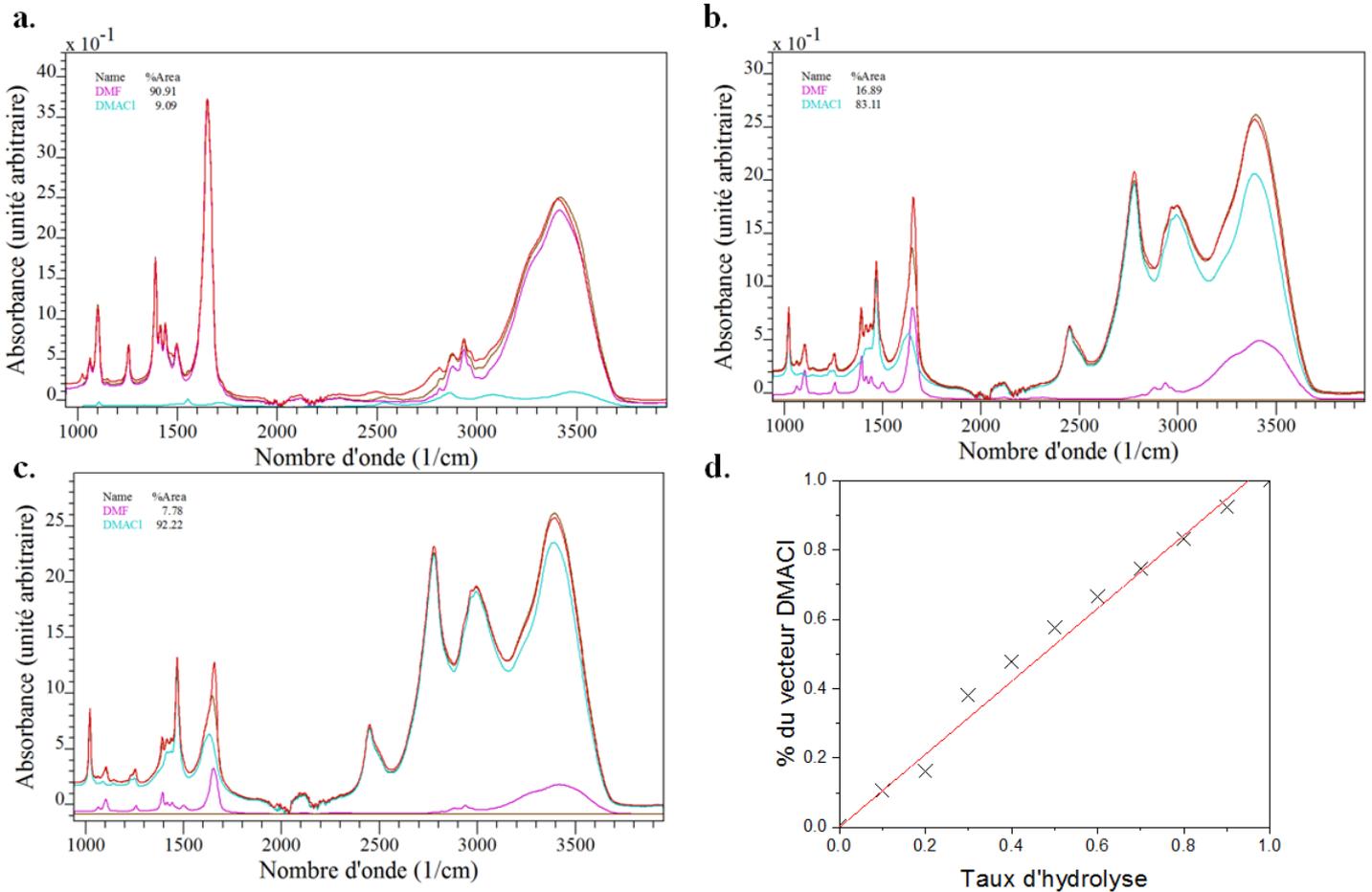
Figure II.5 : Description de la méthode vectorielle avec application de la différence pondérée sur les spectres initial et final pour obtenir les vecteurs des états A et B

Pour identifier ces vecteurs, il est possible d'utiliser le vecteur dit médian, permettant d'identifier les pics subissant les modifications entre les deux spectres originaux. Ce vecteur a la particularité de présenter des pics à la fois d'intensités positives et négatives, qui indiquent respectivement les pics apparaissant au cours des mesures, et ceux disparaissant. A partir de ces évolutions de pics, il est possible d'identifier les vecteurs qui seront ensuite utilisés pour décrire la gamme de spectres, en y retrouvant les pics du vecteur médian. Un autre critère de choix pour la définition des vecteurs descriptifs est la cohérence de leur forme par rapport à la technique spectroscopique. Les vecteurs présentant des pics négatifs seront donc éliminés. La méthode vectorielle est plus facile à mettre en œuvre lorsque les spectres présentent un nombre d'informations important (soit un nombre de pics élevés). En effet, les vecteurs choisis présentent, dans ce cas, moins de risque de présenter des pics avec des formes non appropriées. Une fois les vecteurs descriptifs choisis, ils sont testés comme composantes pour rendre compte de toute la gamme de spectres.

1.2.2. Vérification de la validité de la méthode vectorielle

Pour s'assurer de la validité de cette méthode, elle a été appliquée à un ensemble de données connues, relatif aux spectres Infra-Rouge : les mesures de calibrations réalisées sur les solutions aqueuses DMF/DMAcI (composition dans le Tableau II.1). Les taux d'hydrolyse des solutions de calibration étant connus, ils seront rapportés au pourcentage des vecteurs permettant de présenter les deux états extrêmes des solutions de calibration. Dans ce cas particulier, les deux états extrêmes sont connus et sont définis par deux vecteurs issus des spectres Infra-Rouge pour un taux d'hydrolyse de 0,0 (uniquement du DMF) et pour un taux d'hydrolyse de 1,0 (uniquement du DMAcI). Il n'est donc pas nécessaire de passer par le vecteur médian pour trouver les vibrations impactées, même s'il permet de vérifier quelles bandes sont affectées. Les vecteurs DMF et DMAcI ont été définis pour une région allant de 940 cm^{-1} à 3950 cm^{-1} . Chaque vecteur est utilisé pour affiner le spectre d'une solution de calibration dont le taux d'hydrolyse

est connu. Les affinements de quelques spectres Infra-Rouge sont présentés dans le Graphe II.13 (a., b. et c.) et une cohérence est observée aussi bien pour la qualité de l'affinement que pour les pourcentages de vecteurs.



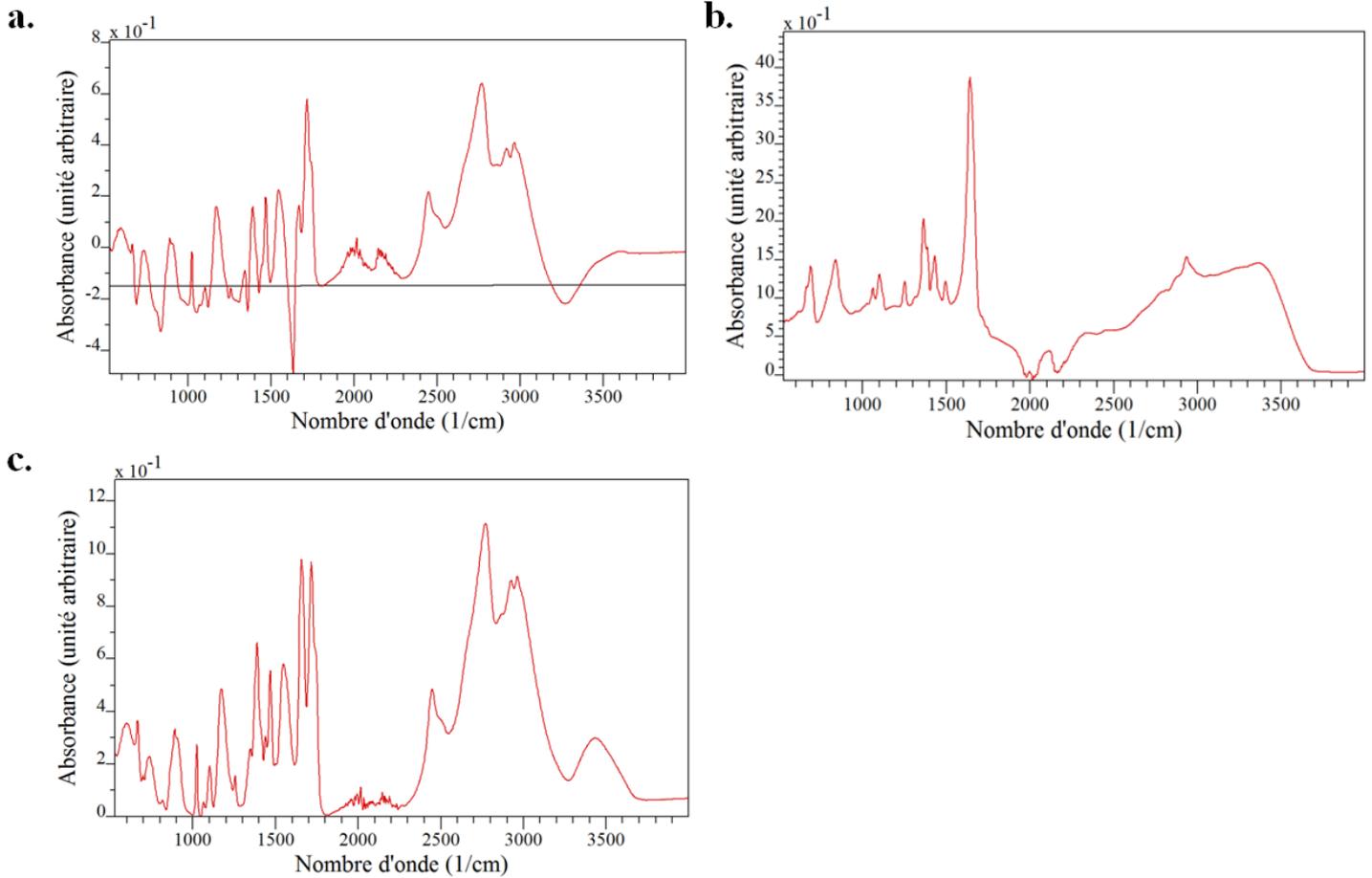
Graphe II.13 : Spectres Infra-Rouge des solutions de calibration avec un taux d'hydrolyse de 0,1 (a.), de 0,8 (b.) et de 0,9 (c.) et les décompositions en utilisant la méthode vectorielle (vecteur DMF en rose, vecteur DMACI en bleu et affinement en marron). Evolution du % de vecteur DMACI en fonction du taux d'hydrolyse (d.)

En effet, dans une solution de calibration avec un taux d'hydrolyse de 0,1, 90% pour des espèces présentes sont du DMF et les 10% restantes sont des espèces DMACI. Pour représenter cette évolution, le % du vecteur DMACI est tracé en fonction du taux d'hydrolyse des solutions de calibration (Graphe II.13, d.). La modélisation des valeurs de % du vecteur DMACI obtenues permet d'obtenir une droite d'équation $y = ax$, avec a le coefficient directeur valant $1,05 \pm 0,03$ et un facteur de corrélation r^2 de 0,99567. Cette analyse nous permet donc de définir la méthode vectorielle comme une méthode fiable, applicable à des régions plus grandes que celles utilisées précédemment. Il va donc être possible de s'en servir pour évaluer l'évolution du taux d'hydrolyse des solutions de TiDMF.

1.2.3. Analyse des spectres Infra-Rouge

Dans le cas des spectres Infra-Rouge évoluant en fonction du temps d'étuvage, les bandes de vibration présentent des différences (Tableau II.3). Ces spectres sont donc de bons candidats pour appliquer la méthode vectorielle. Les deux spectres choisis pour réaliser la méthode vectorielle sont les spectres à $t = 0$ heure et $t = 23$ heures. Le facteur de pondération vaut 1.

L'examen du vecteur médian (Graphe II.14, a.), permettant d'identifier les pics évoluant au cours de l'hydrolyse, indique clairement que les bandes d'intensité positive appartiennent aux espèces DMA^+ , HCOOH et H_2O et qu'elles évoluent similairement (Tableau II.5).



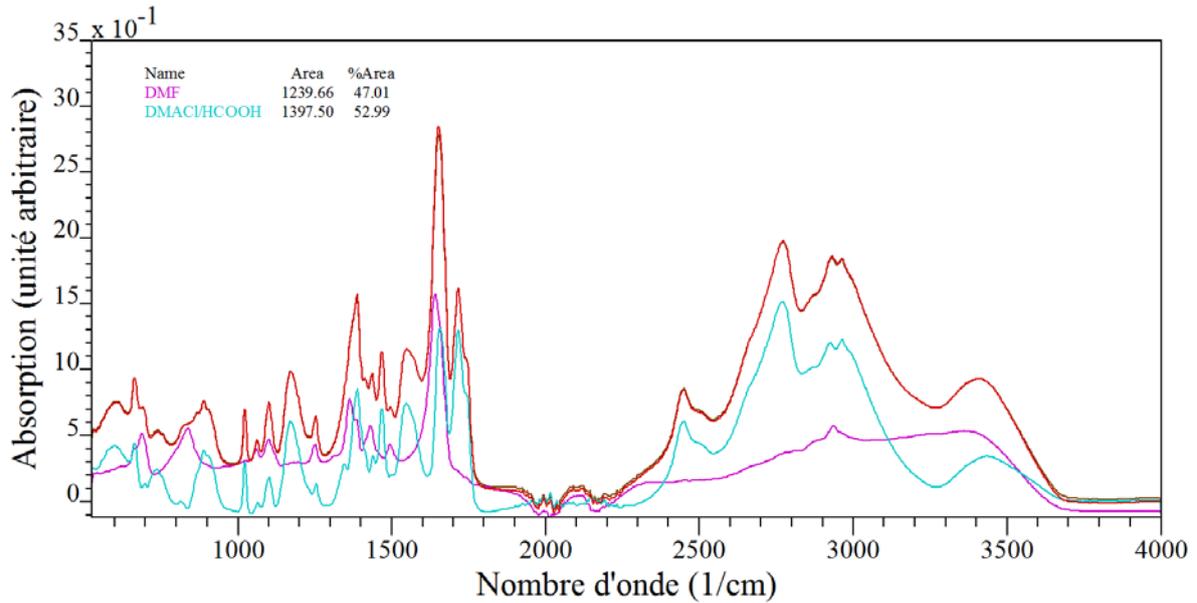
Graphe II.14 : Vecteur médian (a.) permettant l'identification des bandes de vibration des vecteurs DMF (b.) et $\text{DMA}^+/\text{HCOOH}$ (c.) utilisés pour les définitions des spectres Infra-Rouge

De plus, les pics d'intensité négative sont ceux du DMF, indiquant que cette espèce disparaît. Pour quantifier la série de spectres, il convient donc d'identifier deux vecteurs X_1 et X_f ; un concernant le DMF et l'autre concernant l'ensemble $\text{HCOOH}/\text{DMA}^+/\text{H}_2\text{O}$. Puisque le vecteur X_1 n'est constitué que de DMF, il est défini par le spectre à $t=0$ heure, avec également une contribution du TiOCl_2 (voir Tableau II.3) et servira donc à définir le premier vecteur, appelé vecteur DMF (Graphe II.14, b.). Comme expliqué au paragraphe I.2.1, le vecteur issu de la liste générée doit présenter des caractéristiques physiques cohérentes, c'est-à-dire ne pas avoir de bandes de vibration négatives, ni une allure générale incohérente (bandes de vibration élargies, pics satellites parasites...). Ce vecteur doit majoritairement se composer de bandes de vibration, d'intensités positives, caractéristiques du DMA^+ et de HCOOH , décrites dans le Tableau II.5 (Graphe II.14, c.). Le vecteur X_f choisi est donc le vecteur 69, pour lequel les pics correspondants à ces deux produits sont présents.

Tableau II.5 : Identification des bandes de vibration Infra-Rouge du vecteur médian, avec les intensités positives correspondant aux espèces augmentant au cours de l'étude et les intensités négatives correspondant aux espèces diminuant au cours de l'étude

Bandes de vibration positives		Bandes de vibration négatives	
Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Identification	Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Identification
602	TiDMF	689	TiDMF
665	$\nu_{as}(CN) + \delta(NCO)$, DMF	835	TiDMF
735	$\nu_i(OH)$, H ₂ O	1050	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMF
888	$\nu(CN)$, DMA ⁺	1077	$\rho(CH_3)_{oop}$, DMF
905	$\delta(OH)_{oop}$ (Dim), HCOOH	1245	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF
1024	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺	1360	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)_2$, DMF
1172	$\nu(C-O)$, HCOOH	1429	$\delta_{as}(CH_3)_{oop}$, DMF
1389	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate	1494	$\nu(CN)$, DMF
1441		1632	$\nu(CO)$, DMF
1468	$\delta(CH_3)$, DMA ⁺	massif 3000-3500	<i>Bandes de vibrations liées au DMF et à H₂O</i>
1548	$\nu_{as}(COO^-)$, carboxylate		
1667	H ₂ O		
1717	$\nu_{as}(C=O)$ dimère, HCOOH		
1744	$\nu_{as}(C=O)$ monomère, HCOOH		
2446	<i>Combinaison $\nu N-H$ et $\nu C-N$</i> , DMA ⁺		
2510			
2770	<i>Liaisons H $\nu_{as}(CH_3)$ et $\nu_s(CH_3)$</i> , DMA ⁺		
2919			
2968	<i>Liaisons H $\nu(OH)$ et $\nu(CH)$</i> , HCOOH		
2990			

Une fois ces vecteurs identifiés, ils sont intégrés sous forme de composantes dans les spectres Infra-Rouge mesurés au cours du temps. Le Graphe II.15 propose l'affinement du spectre final du gel de TiDMF après 23 heures d'étuve à 70°C. Comme il est possible de le voir, l'affinement est en cohérence avec le spectre Infra-Rouge obtenu; les vecteurs choisis sont donc bien adaptés à cet affinement. Cette cohérence est retrouvée pour tous les spectres Infra-Rouge enregistrés de 5 heures à 23 heures. Pour les spectres de 1 heure à 5 heures, l'affinement est moins bon. En effet, dans le vecteur 69 choisi, est présente la bande de vibration à 1545 cm⁻¹, attribuée à l'espèce méthanoate, issue de la dissociation de l'acide méthanoïque. Comme démontré dans le paragraphe I.1.3.a, cette bande de vibration n'apparaît qu'après 4 heures d'étuvage à 70°C, expliquant ainsi la différence d'affinement. Cependant, l'affinement reste correct sur le spectre pour les autres nombres d'onde.



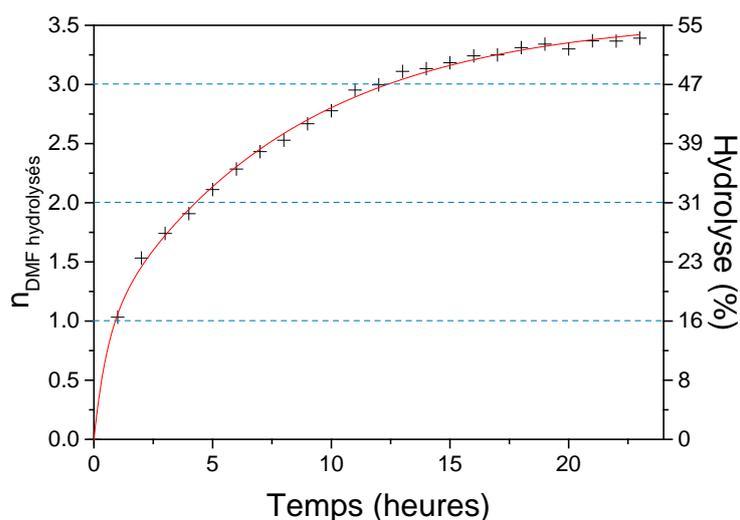
Grphe II.15 : Affinement (marron) du spectre Infra-Rouge (rouge) d'un gel TiDMF à 1,42 mol.L-1 après 23 heures d'étuve à 70°C, avec les vecteurs DMF (rose) et DMA⁺/HCOOH (cyan) obtenus par la méthode vectorielle

A partir de ces affinements, le nombre de DMF hydrolysés des sols et gels de TiDMF peut être calculé au fur et à mesure de la polycondensation. Pour cela, l'Equation II.5 est utilisée. Cette équation démontre l'avantage de la méthode vectorielle par rapport aux méthodes de calcul d'hydrolyses avec les suivis Raman ou Infra-Rouge. En effet, ici, il n'y a pas besoin d'utiliser de facteurs de sensibilité, contrairement au calcul avec les suivis des aires en Infra-Rouge et en Raman.

$$n_{\text{DMFhydrolysés}} = n_{\text{DMFinitial}} \frac{A_{\text{DMA}^+/\text{HCOOH}}}{A_{\text{DMA}^+/\text{HCOOH}} + A_{\text{DMF}}}$$

Equation II.5 : Calcul du nombre de DMF hydrolysés avec $A_{\text{DMA}^+/\text{HCOOH}}$ et A_{DMF} les aires des vecteurs servant à l'affinement des spectres Infra-Rouge $n_{\text{DMF initial}}$, le nombre initial de DMF

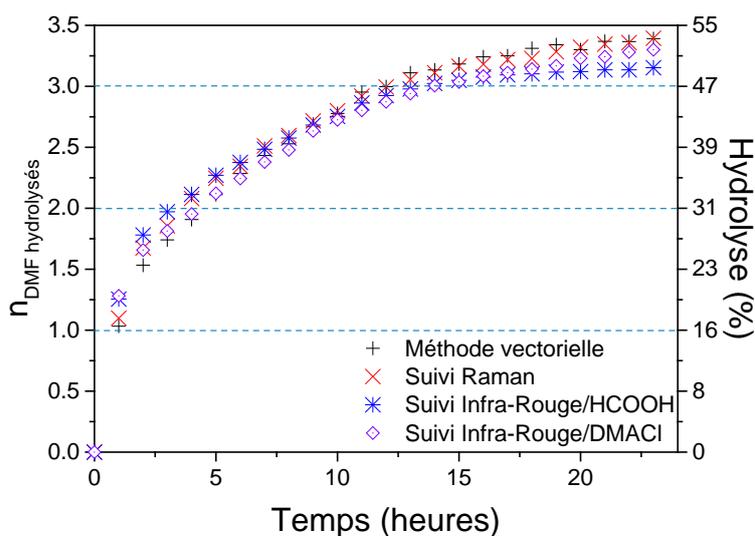
Comme pour les suivis cinétiques traités avec les aires des différents composés, une cinétique composée de deux exponentielles permet de décrire la courbe obtenue (Grphe II.16) : $n_{\text{DMFhydrolysés}} = 0,9 \left(1 - e^{\frac{-t}{0,6}} \right) + 2,7 \left(1 - e^{\frac{-t}{8,0}} \right)$. La valeur finale du nombre de DMF hydrolysés est de 3,4, en parfaite cohérence avec le nombre de DMF hydrolysés attendu.



Graphe II.16 : Nombre de DMF hydrolysés en fonction du temps pour un sol de TiDMF de concentration en titane de $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$

I.3. Comparaison des méthodes de suivi d'hydrolyse

Pour suivre l'évolution de l'hydrolyse des DMF au cours de la réaction de polycondensation, plusieurs méthodes ont été mises en œuvre (Graphe II.17). La première, déjà présentée dans la littérature⁸, permet le suivi de l'hydrolyse en fonction d'analyse Raman. Cette méthode est cohérente avec la théorie, puisque 3,4 DMF hydrolysés sont trouvés à la polycondensation du gel. D'une manière similaire, cette comparaison peut être également réalisée sur des spectres Infra-Rouge, cette fois en intégrant une nouvelle espèce, HCOOH. En effet, il n'est pas possible de réaliser un suivi Raman basé sur l'acide méthanoïque puisque cette espèce ne présente pas de bandes de vibration dans la gamme d'intérêt. Des suivis en fonction des aires de DMF/DMA⁺ d'un côté et DMF/HCOOH de l'autre sont donc réalisés. Les résultats issus des bandes de vibration DMF/DMA⁺ sont également cohérents avec la valeur attendue, puisque 3,3 atomes de DMF sont hydrolysés après les 23 heures d'étuvage. En revanche, le suivi sur les bandes de vibration DMF/HCOOH n'hydrolyse que 3,2 atomes de DMF au bout des 23 heures. Cette différence a permis de souligner le mécanisme de dissociation de l'acide méthanoïque en méthanoates, mécanisme n'ayant lieu qu'après 4 heures d'hydrolyse, soit 2 DMF hydrolysés. Enfin, la méthode vectorielle permet également d'arriver à un résultat de 3,4 DMF hydrolysés au bout des 23 heures de polycondensation. L'avantage de cette méthode par rapport à celles exploitées précédemment repose sur l'absence de l'utilisation de facteurs de sensibilité, entraînant une source d'erreur en moins. Cependant, dû à la bande de vibration des méthanoates à 1545 cm^{-1} , l'affinement n'étant pas parfait durant les premières heures d'hydrolyse. Chaque méthode utilisée ici présente donc des avantages.



Graph II.17 : Comparaison du nombre de DMF hydrolysés en fonction du temps pour les différentes méthodes d'analyses utilisées

I.4. Analyses thermogravimétriques sur sol vieilli

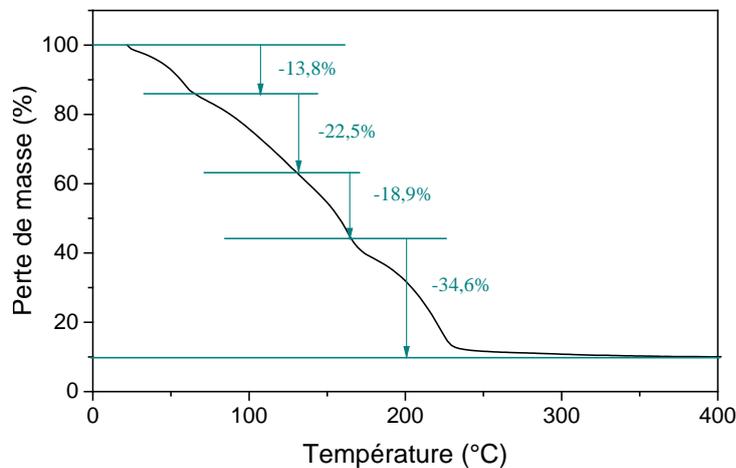
Toujours dans l'optique de comprendre la polycondensation du sol TiDMF, des études par analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur des sols de TiDMF vieillis à 70°C (Graph II.18), notamment pour identifier les réactifs partant lors de la polycondensation. Les analyses ont été enregistrées sur un appareil de chez Perkin-Elmer TGS2 avec une vitesse de 1 °C.min⁻¹, jusqu'à 800°C. Au vu des températures utilisées, seul du TiO₂ est attendu à la fin. Un sol vieilli avec un taux d'hydrolyse de 53,9% (vérifié par analyse Raman) est analysé, soit un sol vieilli de formule : TiO(OH)₂ 1,6 H₂O 3,4 HCOOH 3,4 DMAcI 3 DMF. Il est possible de calculer les pertes de masse attendues, regroupées dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : Pourcentages massiques des différentes espèces présentes dans le sol vieilli TiDMF calculés pour un taux d'hydrolyse de 53,9%

Espèces	TiO ₂	H ₂ O	HCOOH	DMAcI	DMF
%massique attendu	10,2	6,0	20,1	35,6	28,1
%massique expérimental	10,2	13,8	18,9	34,6	22,5

Quatre pertes de masse ont été identifiées sur le Graph II.18 à partir de la courbe dérivée : une première de 13,8% de la température ambiante à 65°C, une seconde de 22,5% (65°C à 129°C), une troisième de 18,9% (129°C à 160°C) et une dernière de 34,6% (160°C à 275°C). La perte totale vaut 89,2 % et correspond à la perte de la partie organique du gel, en accord avec

le pourcentage massique théorique de 10,2% du TiO₂ calculé dans le Tableau II.6. Grâce à d'autres analyses thermogravimétriques, il a été possible de s'assurer que le DMACI commençait à se décomposer à une température de 150°C; il est donc pertinent d'associer la perte de masse de 34,6% à la perte du DMACI, ce qui correspond aux valeurs attendues énoncées dans le Tableau II.6 avec une marge d'erreur relative de 2%. La décomposition restante est plus difficile à interpréter. En regroupant les deux premières pertes de masses (soit un total de 36,3% de perte de masse), il est possible d'y intégrer deux espèces chimiques : H₂O et DMF. Cet ensemble (qui court de la température ambiante à 129°C) représente un total attendu de 35,6%, soit une erreur relative de 6%. Le reste de la décomposition correspond alors à l'acide méthanoïque HCOOH, avec une erreur relative de 5%. La perte de l'eau dans la première perte de masse a été confirmée par une mesure de spectrométrie de masse couplée à une analyse thermogravimétrique.



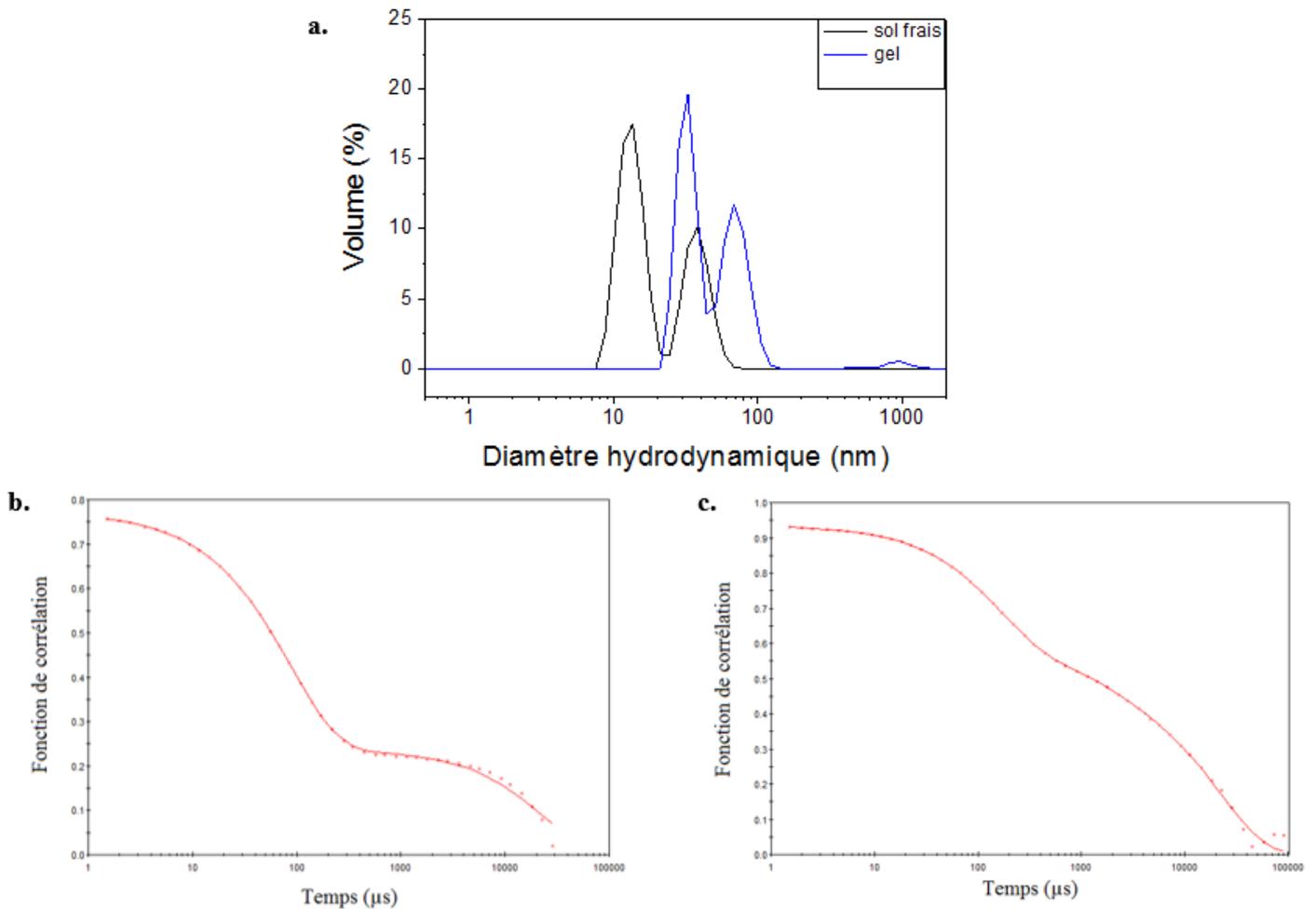
Graphique II.18 : Courbe d'analyse thermique d'un sol vieilli de TiDMF enregistrée sous air avec une vitesse de chauffage de 1 °C.min⁻¹

Il paraît surprenant que le DMF soit évaporé avant l'acide méthanoïque puisque ce dernier a une température d'ébullition moins élevée que DMF (101°C contre 153°C). Il devrait donc théoriquement s'évaporer en premier. Or, comme il a été démontré dans la partie I.1.3, pour un sol avec une hydrolyse avancée (supérieure à 49%), le DMF restant est présent en solution. Les analyses Infra-Rouge ont démontré que HCOOH était lié au réseau d'oxyde de titane sous la forme de HCOO⁻, retardant donc son départ du matériau.

I.5. Taille des particules

Des mesures par diffusion dynamique de la lumière (dynamic light scattering, DLS) (réalisées sur un appareil Zetasizer Nanoseries de chez Malvern) ont permis de comparer la taille des particules formées dans les sols et les gels de TiDMF. Les mesures ont été réalisées sur un sol frais de concentration 1,42 mol.L⁻¹ et sur un gel avec un taux d'hydrolyse de 52,9% (soit 3,4 atomes de DMF hydrolysés par atome de titane). Il est important de noter que

l'affinement de la fonction d'autocorrélation est correct (Graphe II.19, b. et c.), indiquant que la taille des particules les plus petites est fiable. Au début de la condensation, des particules de petite taille (15 nm de diamètre hydrodynamique) peuvent s'agglomérer pour donner des entités allant jusqu'à 3 particules (Graphe II.19 a.). Une fois le sol devenu un sol vieilli, la taille des particules double et atteint 30 nm de diamètre hydrodynamique. Il est également possible de trouver des agglomérats de deux particules dans les gels de TiDMF. Ce grossissement des particules peut être imputé à l'interaction de molécules comme le DMF et le DMACI avec le réseau d'oxyde de titane.



Graphe II.19 : a. Distribution en volume de la taille des particules d'un sol et d'un gel de TiDMF de concentration $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$. Fonctions d'autocorrélation en fonction du temps d'un sol frais (b.) et d'un gel de TiDMF de concentration $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ (c.)

I.6. Conclusion sur la polycondensation du TiDMF

Plusieurs méthodes de suivi de polycondensation ont été utilisées pour comprendre le mécanisme de polycondensation du sol-gel TiDMF en solution. Elles ont été couplées avec des analyses thermogravimétriques et de mesure de taille de particules. Ces méthodes ont permis de quantifier le niveau d'avancement de l'hydrolyse du DMF des sol-gel de TiDMF en DMAcI et acide méthanoïque. Lors de la préparation de sols frais de TiDMF, des particules d'oxydes de titane de 15 nm se forment. Puis, après une hydrolyse contrôlable du DMF pour donner du DMAcI et de l'acide méthanoïque, qu'il est possible de quantifier selon différentes analyses et méthode (spectroscopies Raman et Infra-Rouge, méthode vectorielle), le sol est transformé en gel (3,4 DMF hydrolysés). Cette transformation entraîne une augmentation de la taille des particules, jusqu'à atteindre des agrégats de 30 nm, avec incorporation de molécules de DMF et de DMAcI à l'intérieur des réseaux d'oxydes. Il est possible également de suivre l'évolution des espèces greffées sur le réseau d'oxyde de titane. Il ressort de cette information que les espèces monodentates carboxylées ne se greffent qu'après un certain taux d'hydrolyse (deux DMF hydrolysés). Les analyses thermogravimétriques ont, quant à elles, permis d'identifier une très légère perte de masse lors de la polycondensation en température du TiDMF, imputée à une perte de DMF. Cette perte est cependant suffisamment faible pour être négligée dans les calculs.

II. Couches minces de TiDMF

Maintenant que la polycondensation du TiDMF est plus explicitée, il est nécessaire de le mettre sous forme de couche mince pour être utilisé comme couche active dans des cellules solaires. La mise en forme par couche mince passe par une compréhension des mécanismes de séchage, une maîtrise des épaisseurs des couches et également une maîtrise de la composition chimique et de son homogénéité.

II.1. Préparation des films

II.1.1. Films par enduction centrifuge

II.1.1.a. Technique de l'enduction centrifuge

Parmi les techniques de dépôt par voie liquide, l'enduction centrifuge⁹ (ou spin coating en anglais) est celle qui a été utilisée pour réaliser les couches minces de TiDMF. Cette technique permet d'obtenir une couche mince, uniforme. Les dépôts ont été réalisés sur un dispositif de la marque Laurell Technologies. Sur un substrat maintenu par le vide, un sol plus ou moins étuvé de TiDMF est déposé puis, l'ensemble est mis en rotation à grande vitesse, de manière à éjecter le surplus de sol sous l'action de la force centrifuge.

II.1.1.b. Réalisation des films

Le sol-gel TiDMF a une viscosité qui évolue en fonction du temps d'étuvage. En s'aidant des repères pris sur la courbe d'hydrolyse (nombre d'atomes de DMF hydrolysés par atome de titane, Graphe II.6), il est possible de cibler quel sol ou gel utiliser en fonction de l'épaisseur désirée. En effet, plus un sol ou un gel va présenter une viscosité élevée, plus l'épaisseur du film sera importante. Le Tableau II.7 résume les paramètres physico-chimiques des sols et gels de TiDMF à une concentration de 1,42 mol.L⁻¹. La viscosité dynamique et la masse volumique ont été mesurées à 20°C, à l'aide d'un densimètre couplé à un viscosimètre Anton-Paar. Notons que, comme attendu à l'approche de la transition sol-gel, la viscosité diminue pour augmenter fortement par la suite. Pour des grandes épaisseurs, les gels avec 3,4 atomes de DMF hydrolysés par atome de titane sont utilisés. Pour les plus faibles épaisseurs, les sols avec un avancement de 3 atomes de DMF hydrolysés par atome de titane sont déposés par spin coating.

Tableau II.7 : Paramètres physico-chimiques des sols et gels de TiDMF en fonction du nombre d'atomes de chlore par atome de titane consommés

	0 Cl/Ti consommé	1Cl/Ti consommé	2Cl/Ti consommés	3 Cl/Ti consommés	3,4 Cl/Ti consommés
Viscosité dynamique (mPa.s)	110,4	53,4	39,0	16,5	869,8

Par la suite, chaque substrat (verre ou silicium) sera nettoyé selon le même procédé : 5 minutes de lavage en eau déionisée en bain à ultra-sons, suivi de deux autres lavages dans les mêmes conditions dans l'éthanol et le 2-propanol. Les substrats sont ensuite séchés à l'azote puis placés pendant 30 minutes en étuve à 100°C pour parfaire le séchage.

Plusieurs programmes de dépôts (dont certains sont présentés dans le Tableau II.8) ont été mis au point pour obtenir une gamme d'épaisseur allant de 500 nm à 10 µm. Le programme permettant d'obtenir des épaisseurs de 500 nm (mesurées sur un profilomètre Dektak 8 de chez Bruker Nano) est défini avec deux étapes de deux minutes chacune, et des vitesses de rotation de 5800 rpm et 6100 rpm. Pour les épaisseurs plus importantes, le programme utilisé nécessite trois étapes : une première de 10 secondes avec une rotation de 1500 rpm, une deuxième de 20 secondes à 2000 rpm et une dernière de 10 secondes à 1500 rpm. Pour tous les dépôts effectués par la suite l'accélération est de 012, soit 1008 rpm.

Tableau II.8 : Conditions de dépôts de sols vieillis et épaisseurs obtenues

Hydrolyse du sol	Programme	Epaisseur (nm)
3,4 DMF hydrolysés	2 min 5800 rpm (acc 005) 2 min 6100 rpm (acc 012)	510 ± 5
3,4 DMF hydrolysés	2 min 4000 rpm (acc 005) 2 min 5000 rpm (acc 012)	1006 ± 20
3,4 DMF hydrolysés	10 sec 1500 rpm (acc 005) 20 sec 2000 rpm (acc 012) 10 sec 1500 rpm (acc 005)	10 023 ± 31

La mouillabilité des sols et gels de TiDMF s'avère suffisamment bonne pour ne pas avoir à faire de pré-traitement sur les substrats de dépôts. L'apparence des films est homogène, mais la couche est "fragile". En effet, il n'est pas possible d'effectuer de séchage sur les couches de TiDMF puisque un recuit engendre l'apparition de cristaux de DMACl en surface du dépôt. La couche déposée sèche donc à température ambiante avec l'évaporation du DMF notamment. La dureté de l'échantillon reste donc faible, puisque lors des mesures de profilométrie, une force de 0,3 N suffit à rayer la couche.

II.1.2. Redispersion des gels

Bien que les couches obtenues présentent une gamme d'épaisseur importante, pour certaines applications, notamment l'évaluation des indices optiques par ellipsométrie, il est nécessaire de descendre sous la barre des 500 nm. Il a donc été envisagé de diminuer la viscosité des gels pour obtenir ces épaisseurs. Pour cela, une redispersion des gels avec une hydrolyse de 3,4 DMF par atome de titane dans du DMF a été effectuée.

II.1.2.a. Etude chimique de la redispersion des gels

Il est possible de diminuer la viscosité des gels de TiDMF en les redispersant dans du DMF puisque la viscosité du DMF est de 0,92 mPa.s. Afin d'avoir un état de polycondensation similaire à celui des films épais, il a été décidé d'utiliser des sols avec 3,4 DMF hydrolysés plutôt que d'utiliser des sols présentant une hydrolyse moindre. Le sol a donc été étuvé à 70°C pendant 21 heures avant d'être dilué. Par la suite, ce sol est nommé gel, de manière raccourcie. Pour cela, trois formulations ont été mises au point et sont décrites dans le Tableau II.9.

Tableau II.9 : Paramètres des gels redispersés de TiDMF

	Gel redispersé R 2,5	Gel redispersé R 3	Gel redispersé R 3,5
Préparation du gel redispersé	2 mL de TiDMF dans 5 mL de DMF	2 mL de TiDMF dans 6 mL de DMF	2 mL de TiDMF dans 7 mL de DMF
Concentration en titane (mol.L ⁻¹)	0,37	0,32	0,29
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,0218	1,0045	0,9983
Viscosité dynamique (mPa.s)	6,00	3,33 (limite de détection)	3,48 (limite de détection)

Les gels redispersés présentent donc des viscosités suffisamment faibles pour atteindre des épaisseurs inférieures à 500 nm. Il est néanmoins nécessaire de vérifier si les propriétés opto-électroniques du gel sont conservées. Comme expliqué dans le Chapitre I, sous illumination UV le gel bleuit puisqu'une réduction du Ti(IV) en Ti(III) a lieu et que le Ti(III) en solution est de couleur bleue. Un bleuissement de la solution, initialement transparente, est observé lorsque les gels redispersés sont illuminés, ce qui doit engendrer une bande intermédiaire. La concentration en titane sort néanmoins du domaine de stabilité des sols-gels TiDMF énoncé dans le Chapitre I. Après 48 heures, le sol redispersé évolue en gel de TiDMF opaque et blanc.

Une synérèse du DMF est également observée. La redispersion des gels doit donc avoir lieu juste avant leur utilisation.

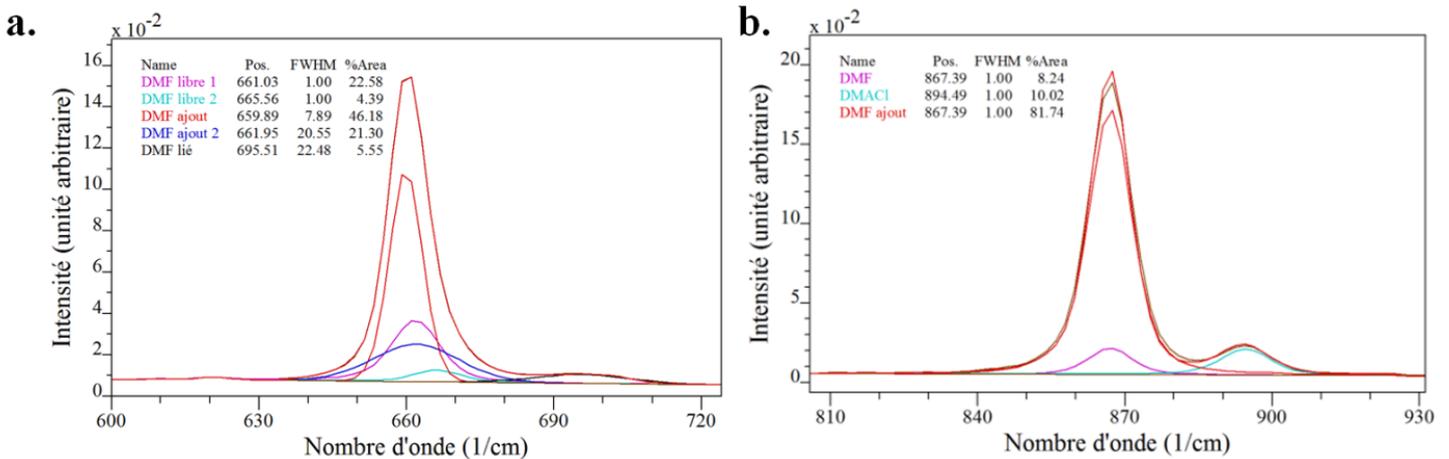
Il est également possible de caractériser les gels redispersés par Raman. L'étude s'est portée sur les gels redispersés R3, ceux qui seront utilisés par la suite pour les différents dépôts. Les mesures sont effectuées sur spectromètre Raman Bruker MultiRAM, à transformée de Fourier avec un laser de longueur d'onde de 1064 nm et une puissance de 300 mW. Comme pour l'étude par Raman du suivi de l'hydrolyse, il est nécessaire de procéder à une calibration normalisée pour chaque concentration de redispersion. Les facteurs de sensibilité sont reportés par la suite :

$$J_{\text{DMF}}^{866} = 0,084 \quad r^2 = 0,099998$$

$$J_{\text{DMA}^+}^{891} = 0,080 \quad r^2 = 0,99965$$

$$J_{\text{DMF}}^{660} = 0,071 \quad r^2 = 0,99965$$

A partir de ces facteurs, il est possible de connaître les concentrations de DMF et de DMACI en solution redispersée. Le Graphe II.20 (a. et b.) représente les bandes de vibration pour les espèces DMF et DMA⁺. Comme pour le traitement des solutions non redispersées, il est nécessaire de mettre plusieurs contributions pour le DMF libre alors que la bande de vibration du DMF lié peut être décomposée par une seule contribution, du fait de sa faible aire. Les contributions pour le DMF libre sont au nombre de quatre, deux pour le DMF libre correspondant au DMF libre du gel, et deux nouvelles pour le DMF libre ajouté (DMF ajout, contributions gaussienne-lorentzienne 30:70, rouge et bleu foncé sur le Graphe II.20 a.). Cette même contribution de DMF ajouté est retrouvée dans la région 850-950 cm⁻¹.



Graphe II.20 : Spectres Raman des gels redispersés dans la région 600-750 cm⁻¹ (a.) pour les bandes de vibration DMF libre et DMF lié et dans la région 850-950 cm⁻¹ pour les bandes de vibration DMF et DMA⁺ (b.)

Afin de connaître le nombre de DMF ajoutés par atome de titane, il est envisageable de reprendre l'Equation II.2 et de la modifier pour ajouter la contribution du DMF ajouté (Equation II.6), puisque les contributions du DMF ont été réalisées à partir de la même forme de pic.

$$\%_{\text{hydrolyse}} = 100 \frac{\frac{A_{\text{DMA}^+}}{J_{\text{DMA}^+}}}{\frac{A_{\text{DMA}^+}}{J_{\text{DMA}^+}} + \frac{A_{\text{DMF}_{\text{initial}}}}{J_{\text{DMF}}} + \frac{A_{\text{DMF}_{\text{ajouté}}}}{J_{\text{DMF}}}} = 100 \frac{n_{\text{DMACl}}}{n_{\text{DMACl}} + n_{\text{DMF}_{\text{initial}}} + n_{\text{DMF}_{\text{ajouté}}}}$$

Equation II.6 : Calcul du taux du pourcentage d'hydrolyse pour les gels redispersés, avec A, les aires des contributions, J, les facteurs de sensibilité et n, le nombre de molécules par atome de titane

Le pourcentage d'hydrolyse des gels redispersés, calculé à partir des données expérimentales, vaut 9,6%. Un calcul peut être également réalisé, afin de vérifier la cohérence des données mesurées. Le nombre de DMF ajouté par atome de titane vaut 30,6 pour un gel redispersé R3, et le taux d'hydrolyse théorique en résultant est de 9,2%. Une erreur relative de 4% entre les calculs issus des données expérimentales et théoriques est obtenue, prouvant ainsi la cohérence des formules utilisées au long de ce chapitre.

II.1.2.b. Mise en forme des gels redispersés

Les gels redispersés sont déposés sur substrats de verre ou de silicium. Sur ces substrats, aucun problème de mouillabilité n'a été observé. Un programme avec une grande vitesse de rotation a été mis en place pour arriver à diminuer l'épaisseur en dessous de 500 nm. Deux étapes de deux minutes chacune sont nécessaires; une première à 5800 rpm et une seconde de 6100 rpm (accélération de 1008 rpm dans les deux cas). Avec ce programme, il est possible d'atteindre des épaisseurs de 250, 200 et 150 nm pour respectivement un gel redispersé R3,5, un gel redispersé R3 et un gel redispersé R2,5 (Tableau II.10)., mesurées sur un profilomètre Dektak 8 de chez Bruker Nano.

Tableau II.10 : Conditions de dépôts des gels redispersés et épaisseurs obtenues

Redispersion du gel	Programme	Epaisseur (nm)
R3,5	2 min 5000 rpm (acc 005) 2 min 6000 rpm (acc 012)	154 ± 4
R3	2 min 4000 rpm (acc 005) 2 min 5000 rpm (acc 012)	199 ± 3
R2,5	2 min 4000 rpm (acc 005) 2 min 5000 rpm (acc 012)	253 ± 1

II.2. Etudes des films

En raison du caractère hybride du sol-gel TiDMF, il n'est pas possible d'observer en microscopie électronique à balayage (MEB) les couches de TiDMF. En effet, une fraction de la partie organique s'évapore lors des différentes étapes de préparation d'entrée en MEB (métallisation notamment et passage sous vide). Il en résulte une couche craquelée. Au microscope optique, les couches de TiDMF apparaissent uniformes. D'autres peuvent cependant être effectuées, aussi bien pour caractériser la partie organique des couches que la partie inorganique.

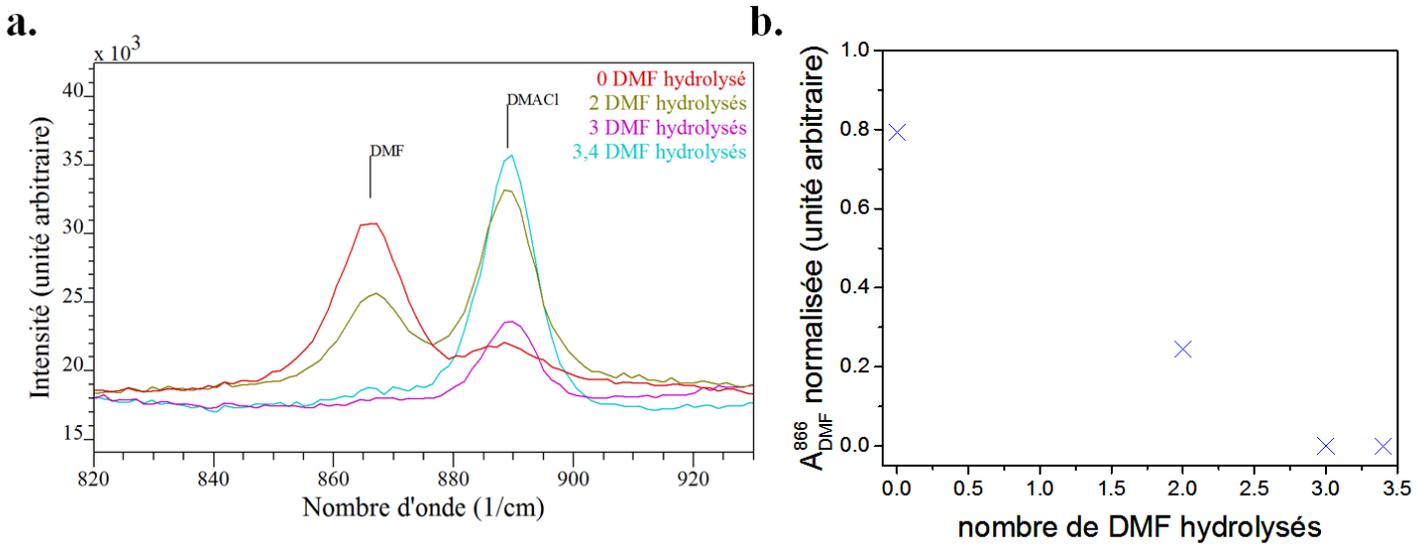
II.2.1. Analyses Raman

Pour évaluer la teneur en DMF et DMACl des films de TiDMF, des analyses ont été menées sur un micro-spectromètre Raman Renishaw Carto, à une longueur d'onde de 514 nm et une

puissance de 15 mW, sans contrôle d'atmosphère. Des sols, des gels et des gels redispersés R3 ont été déposés sur des substrats de verre et de silicium puis analysés.

II.2.1.a. Films non redispersés

Les spectres Raman (Graphe II.21) montrent des bandes de vibration similaires à celles observées en solution (Tableau II.2). Quelques différences sont cependant notées, notamment au niveau des intensités des bandes de vibration de DMF. Une diminution, voire une disparition pour certains échantillons, de ces bandes de vibration est observée. Cela s'explique par le processus de séchage des échantillons : comme expliqué grâce aux analyses thermogravimétriques, les premières espèces à s'évaporer sont le DMF et l'eau, entraînant donc une diminution de ces bandes de vibration.



Graphe II.21 : Spectres Raman de la région 800-950 cm⁻¹ des films de TiDMF à différents taux d'hydrolyse (a.) et Evolution de l'aire normalisée du DMF en fonction du nombre de DMF hydrolysés (b.)

Une différence est cependant observée entre les intensités des bandes de vibration, en fonction de l'avancement de l'hydrolyse du DMF (0, 2, 3 et 3,4 DMF hydrolysés par atome de titane, vérifiés en solution par analyse sur le FT Raman). Si la bande de vibration du DMF est observable pour les films préparés avec le sol non hydrolysé et celui pour lequel 2 DMF ont réagi, ce n'est pas le cas quand 3 et 3,4 DMF ont été hydrolysés. Il s'avère donc que plus l'hydrolyse est avancée, moins il reste de DMF dans le film. Cela est à mettre en relation notamment avec la proportion entre le DMF libre et le DMF lié. En effet, le taux de DMF lié est très faible lorsque des taux d'hydrolyse de 2 DMF par titane sont dépassés, la majorité de DMF restant étant sous la forme de DMF libre en solution. Une fois la couche de TiDMF déposée, ce DMF libre est le plus susceptible de s'évaporer lors de la phase de séchage des couches de TiDMF. Pour les sols avec des faibles taux d'hydrolyse, une partie importante du DMF se trouve sous la forme de DMF lié (Graphe II.7) ; il sera plus difficilement extrait de la préparation que le DMF libre, en raison des liaisons chimiques existantes entre le DMF et le réseau d'oxyde de titane. L'absence de DMF pour les films réalisés avec les solutions 3 DMF hydrolysés et 3,4 DMF hydrolysés est donc due à une évaporation rapide du DMF libre en solution et à une évaporation plus lente du DMF lié au réseau.

II.2.1.b. Films redispersés

Dans le cas des films redispersés, aucune bande de vibration du DMF n'est observée. L'évaporation du DMF est donc totale. La majeure partie du DMF se trouve sous forme de DMF libre. Ceci s'explique par la formulation du gel avant redispersion (utilisation de gel avec 3,4 DMF hydrolysés, donc très peu de DMF lié) et par l'ajout de DMF, essentiellement sous forme de DMF libre, en solution, ce qui facilite l'évaporation.

II.2.2. Analyses Infra-Rouge

Les sols et gels de TiDMF ont été préalablement étudiés en solution, mais il est également possible de les étudier sous forme de films grâce à la technique de la réflexion diffuse¹⁰. Cette méthode, normalement utilisée pour des échantillons solides rugueux ou pulvérulents, est qualitative et parfois quantitative pour des signaux peu intenses. Les échantillons sont placés dans une cellule fermée hermétiquement par des hublots en KBr dans l'Infra-Rouge.

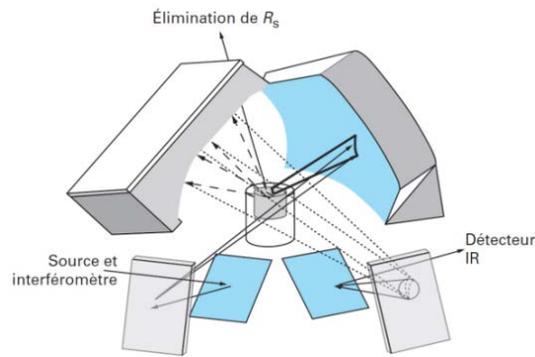


Figure II.6 : Schéma de principe d'un montage de réflexion diffuse¹⁰

Deux miroirs ellipsoïdaux permettent de focaliser le faisceau infrarouge (provenant de l'interféromètre) dans le milieu (en gris sur la Figure II.6) et de recueillir la diffusion de lumière en dehors de la réflexion spéculaire, R_s , (éventuellement présente en cas de particules de grandes tailles). Seule une partie de la réflexion diffuse est collectée. Celle-ci a subi des absorptions et des diffusions par l'échantillon et porte l'information spectroscopique de bandes de vibration.

Les mesures ont été réalisées sous différentes atmosphères, puisqu'il est possible de placer cette cellule sous vide secondaire (10^{-5} mPa), et en atmosphère sèche, en plaçant du silica gel à l'intérieur de la cellule hermétique. Les échantillons ont été déposés par enduction centrifuge sur des substrats de silicium de type p.

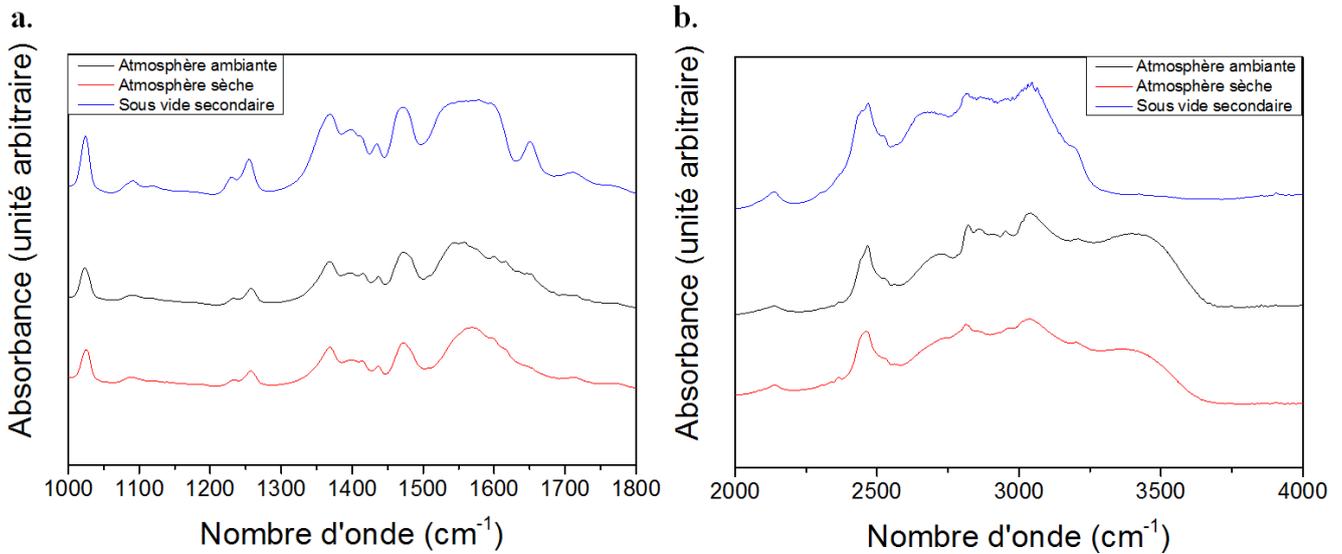
II.2.2.a. Films non redispersés

Une seule formulation, sous trois atmosphères différentes, a été étudiée pour les films non redispersés : le sol hydrolysé à hauteur de 3,4 DMF (Graphe II.22). Les bandes de vibration obtenues sont répertoriées dans le Tableau II.11. Une des premières constatations possibles est l'impact de la présence d'eau dans l'atmosphère analysée. Sous vide secondaire, la qualité des spectres est meilleure, puisque l'eau ne vient plus créer d'interférences comme cela peut être observé sur les deux autres spectres. Dans tous les spectres, il est possible de voir des bandes de vibration du DMF, du DMACl et de l'acide méthanoïque. De nombreuses bandes de vibration

ne peuvent pas être attribuées à ces trois espèces; l'hypothèse qu'elles appartiennent à des bandes de vibration spécifiques du TiDMF peut donc être émise.

Tableau II.11 : Bandes de vibration Infra-Rouge de couches de TiDMF de concentration 1,42 mol.L⁻¹, obtenues sous différentes atmosphères avec ν , bandes d'élongation; δ , bandes de déformation; ρ , bandes de rotation; ν_l , libration; as, asymétrie, ip, in phase; oop, out of phase

Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Atmosphère ambiante	Atmosphère sèche	Atmosphère sous vide secondaire
610	*	*	*
750	*	*	*
890	$\nu(CN)$, DMA ⁺	$\nu(CN)$, DMA ⁺	$\nu(CN)$, DMA ⁺
918	$\delta(OH)_{oop}$ (Dim), HCOOH	$\delta(OH)_{oop}$ (Dim), HCOOH	$\delta(OH)_{oop}$ (Dim), HCOOH
1024	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺
1089	$\rho(CH_3)_{oop}$, DMF	$\rho(CH_3)_{oop}$, DMF	$\rho(CH_3)_{oop}$, DMF
1120	*	*	*
1230	$\rho(CH_3)$, DMA ⁺	$\rho(CH_3)$, DMA ⁺	$\rho(CH_3)$, DMA ⁺
1254	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF
1369	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF
1396	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate
1414	$\delta(CH_3)l$, DMF	$\delta(CH_3)l$, DMF	$\delta(CH_3)l$, DMF
1472	$\delta(CH_3)$, DMA ⁺	$\delta(CH_3)$, DMA ⁺	$\delta(CH_3)$, DMA ⁺
1542	$\nu_{as}(COO^-)$, carboxylate	$\nu_{as}(COO^-)$, carboxylate	$\nu_{as}(COO^-)$, carboxylate
1570	TiDMF	TiDMF	TiDMF
1598	*	*	*
1651	$\nu(C=O)$, DMF	$\nu(C=O)$, DMF	$\nu(C=O)$, DMF
1712	$\nu_{as}(CO)$ dimère, HCOOH	$\nu_{as}(CO)$ dimère, HCOOH	$\nu_{as}(CO)$ dimère, HCOOH
1773	$\nu_{as}(CO)$ monomère, HCOOH	$\nu_{as}(CO)$ monomère, HCOOH	$\nu_{as}(CO)$ monomère, HCOOH
1898	DMA ⁺	DMA ⁺	DMA ⁺
2131	$\nu_{as}(CH_3)$ et $\nu_s(CH_3)$, DMF et DMA ⁺ $\nu(OH)$ et $\nu(CH)$, HCOOH vapeur de CO ₂		
2336			
2364			
2438			
2464	Combinaison $\nu N-H$ et $\nu C-N$, DMA ⁺	Combinaison $\nu N-H$ et $\nu C-N$, DMA ⁺	Combinaison $\nu N-H$ et $\nu C-N$, DMA ⁺
2718	$\nu_{as}(CH_3)$ et $\nu_s(CH_3)$, DMF et DMA ⁺ $\nu(OH)$ et $\nu(CH)$, HCOOH		
2819			
2863	ν_{as} ou $\nu_s(CH)$, DMF	ν_{as} ou $\nu_s(CH)$, DMF	ν_{as} ou $\nu_s(CH)$, DMF
2959	$\nu_s(CH_3)N$, DMF	$\nu_s(CH_3)N$, DMF	$\nu_s(CH_3)N$, DMF
3037	ν_{as} ou $\nu_s(CH)$, DMF	ν_{as} ou $\nu_s(CH)$, DMF	ν_{as} ou $\nu_s(CH)$, DMF
3205	N-H, DMA ⁺	N-H, DMA ⁺	N-H, DMA ⁺
3400-3500	bandes de vibration de H ₂ O	bandes de vibration de H ₂ O	

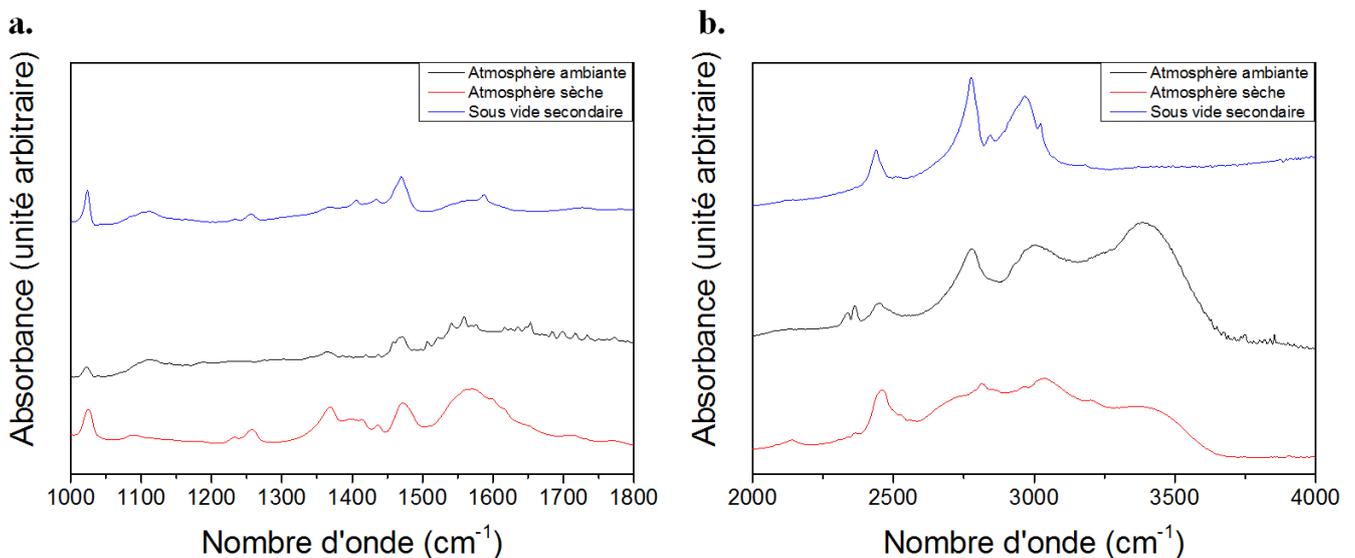


Grphe II.22 : Spectres Infra-Rouge en réflexion diffuse des gels de TiDMF déposés sur silicium sous différentes atmosphères pour deux régions : 1000 à 1800 cm⁻¹ (a.) et 2000 à 4000 cm⁻¹ (b.)

Il n'est toutefois pas possible ici d'obtenir d'informations quantitatives sur la quantité de DMF hydrolysé par atome de titane, puisqu'aucune calibration n'a pu être effectuée avec le système de réflexion diffuse. Relativement, les intensités du DMF sont moins importantes que les intensités du DMACl, lorsqu'une comparaison est faite avec les solutions mesurées en dispositif ATR, confirmant ainsi l'évaporation du DMF.

II.2.2.b. Films redispersés

De la même manière, les films redispersés ont été mesurés en Infra-Rouge, pour la formulation R3, dans les trois atmosphères précédemment décrites. Les spectres enregistrés présentent des bandes de vibration similaires (Grphe II.23) à celles observées pour les films non redispersés, notamment au niveau des bandes de vibration du DMF (contrairement aux analyses Raman).



Grphe II.23 : Spectres Infra-Rouge en réflexion diffuse des gels de TiDMF redispersés R3 déposés sur silicium sous différentes atmosphères pour deux régions : 1000 à 1800 cm⁻¹ (a.) et 2000 à 4000 cm⁻¹ (b.)

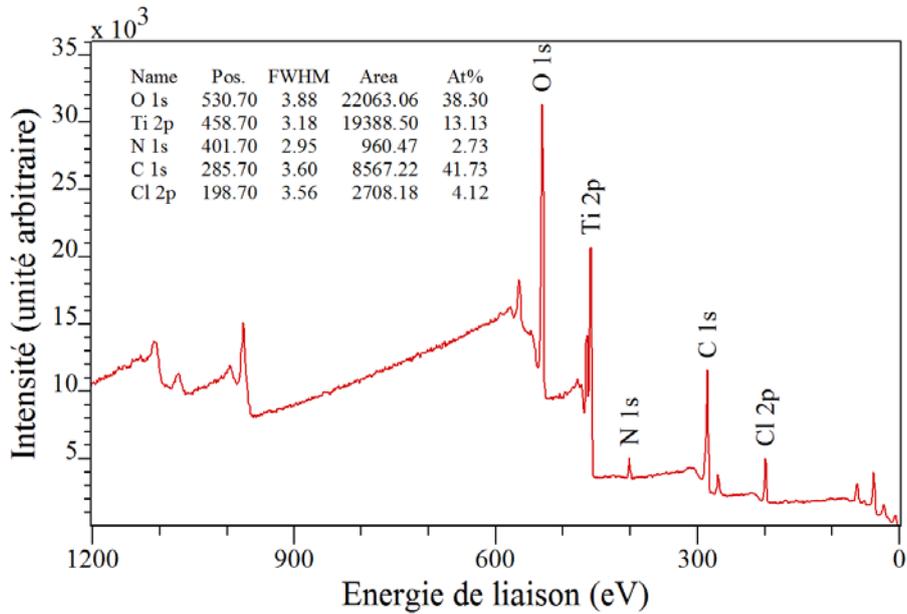
II.2.3. Analyses de surfaces (XPS)

Une des techniques d'analyses permettant à la fois de caractériser la partie inorganique et la partie organique des couches de TiDMF est la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, dénommée par la suite XPS. Cette méthode permet d'analyser les premiers nanomètres des couches TiDMF. Une fois les échantillons irradiés par un rayonnement électromagnétique X, les énergies de liaison des différents atomes présents sur la couche apparaissent. Les couches ont été analysées sur des substrats de silicium et des substrats de verre. Pour chaque couche, un premier spectre, dit spectre large, est enregistré de 1300 eV à -5 eV, permettant ainsi d'avoir un aperçu des atomes présents dans la couche. Puis, pour chaque atome présent, le pic majoritaire est enregistré de manière plus résolue, afin d'avoir des renseignements sur l'environnement chimique des atomes ainsi que sur leurs degrés d'oxydation. Les mesures sont effectuées sur deux spectromètres, en ultra vide, un Axis Ultra et un Axis Nova, commercialisés par Kratos, avec une source Al K α monochromatisée à 1486,6 eV à une puissance de 150W. Les spectres larges sont enregistrés avec une énergie constante de discrimination des électrons de 80 eV et les spectres de zone avec une énergie constante de discrimination des électrons de 40 eV. La calibration en énergie a été effectuée sur le pic du carbone de pollution, à 284,7 eV.

Les contributions suivantes ne comportent pas de DMF dans les spectres XPS, et ce, aussi bien pour les films non redispersés, que les films redispersés. Sous l'effet de l'ultravide, tout le DMF pouvant être présent dans les films est évaporé. Ce résultat est confirmé par analyse Infra-Rouge : avant passage en XPS, des échantillons mesurés sous vide secondaire présentent des bandes de vibration du DMF. Les spectres Infra-Rouge de ces mêmes échantillons sont de nouveau enregistrés et aucune bande de vibration du DMF n'est observée.

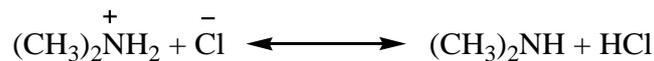
II.2.3.a. Films non redispersés

Plusieurs formulations ont été passées en XPS pour les films redispersés mais le travail s'est majoritairement porté sur les gels avec une consommation de 3,4 DMF et sur les sols vieillis avec une consommation de 3 DMF. Il est possible de savoir quels atomes sont présents dans le TiDMF en observant les spectres larges (Graphe II.24) et donc de revenir aux compositions de surface des films avec les données XPS. Comme attendu, les éléments présents en surface du TiDMF sont le titane, l'oxygène, le carbone, l'azote et le chlore. Les spectres de zone de ces atomes (Graphe II.25) permettent ensuite de revenir aux compositions chimiques.

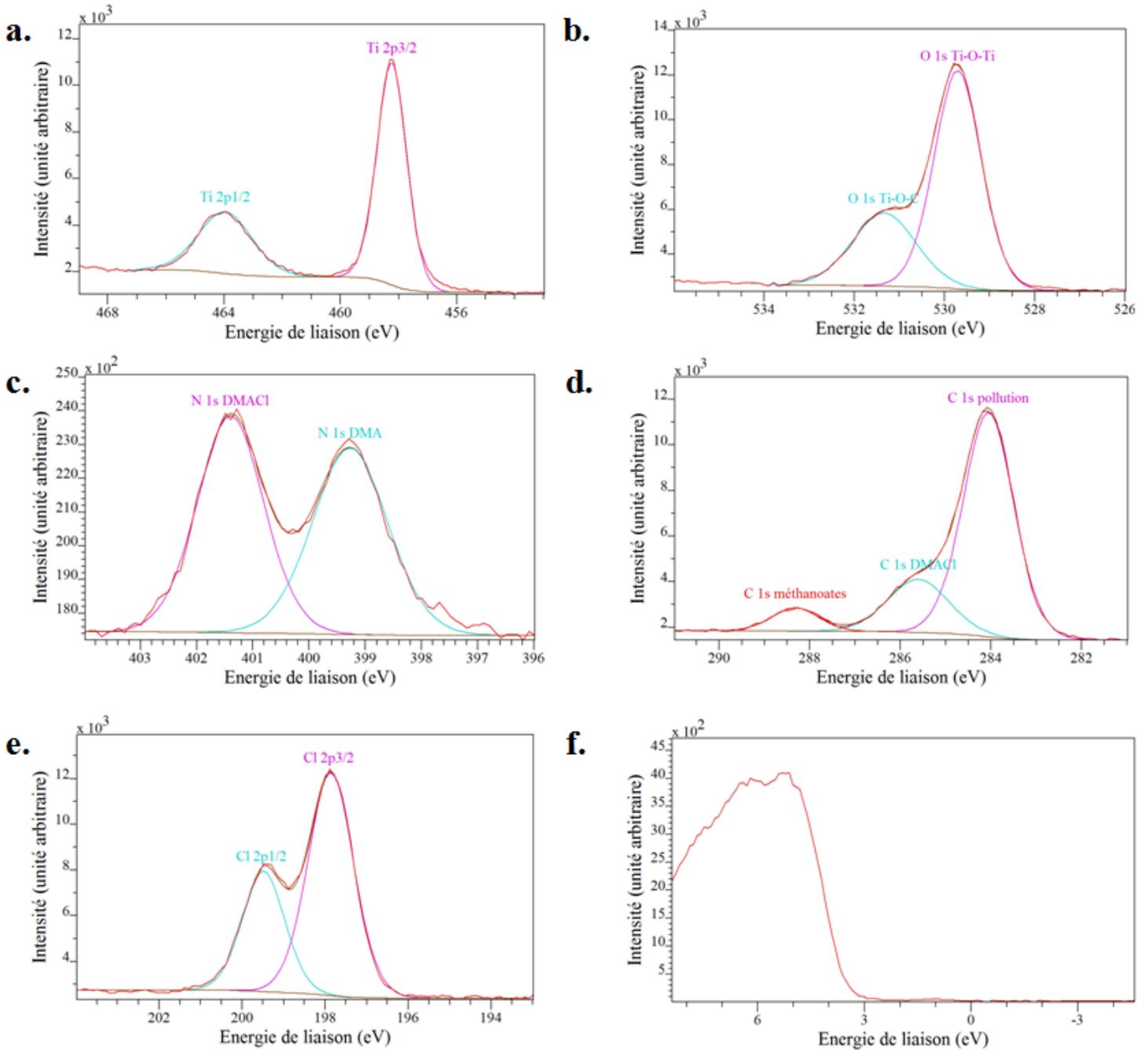


Graphie II.24 : Exemple de spectre large d'un gel avec une consommation de 3,4 DMF

Les spectres de zone du titane sont enregistrés pour le titane 2p, de 468 à 453 eV; une seule contribution est observée pour le titane, le Ti(IV), à 458,4 eV pour la contribution Ti(IV) 2p 3/2 et 464,2 eV pour la contribution Ti(IV) 2p 1/2. L'oxygène présente quant à lui trois contributions dans la région O 1s de 536 à 526 eV. Une première contribution est relevée à 529,7 eV, représentant la liaison Ti-O du réseau d'oxyde de titane. Deux autres contributions sont respectivement présentes à 531,4 eV et 532,3 eV. La contribution à 531,4 eV est caractéristique d'une liaison Ti-O-X. Sous cette appellation, trois différentes contributions sont retrouvées : une contribution Ti-OH (X=H), une contribution Ti-OH₂ (X=H₂) et une contribution Ti-O-C (X=C), typique des méthanoates. Elles ne sont cependant pas dissociables les unes des autres car trop proches en énergie. La dernière contribution est typique d'un oxygène lié à un carbone pour les espèces carboxylates. Cependant, les contributions Ti-O-X et C=O sont difficiles à distinguer l'une de l'autre, elles seront donc englobées sous une même contribution. La contribution de l'azote N 1s (dans la région de 406 à 394 eV) est décomposée en deux espèces, d'un côté le DMA⁺ associé à la contribution du DMACl à 401,8 eV, et de l'autre la diméthylamine (DMA) à 399,7 eV, obtenue selon l'Equation II.7. La contribution du carbone C 1s se divise en trois composantes : une première à 284,7 eV, représentant le carbone de pollution, une seconde représentant le DMACl à 286,2 eV et une dernière à 288,6 eV, typique des méthanoates. Le spectre de zone du Cl 2p est représentatif uniquement du DMACl, avec le pic du Cl 2p 3/2 ressortant à 197,9 eV et celui du Cl 2p 1/2 à 199,5 eV. Enfin les spectres de valence des gels TiDMF sont enregistrés.



Equation II.7 : Réaction d'équilibre entre le DMACl et la DMA



Graphe II.25 : Spectres de zone d'un sol vieilli (3,4 DMF hydrolysé) de TiDMF du titane (a.), de l'oxygène (b.), de l'azote (c.), du carbone (d.), du chlore (e.) et de la bande de valence, avec les contributions en rose, bleu et rouge et l'affinement en marron

Une fois les différents spectres de zone enregistrés, les formules des couches de TiDMF peuvent être extraites des données, en normalisant les contributions pour un atome de titane. De manière générale, la formulation attendue pour un sol de TiDMF est $\text{Ti}(\text{O},\text{OH})_x(\text{HCOO})_t$, y DMACl, (6,4-y) DMF, (y-t) HCOOH, t H_2O , avec y le taux d'hydrolyse et t le taux de complexation des méthanoates. D'après les résultats obtenus en spectroscopie Infra-Rouge, t vaut 0,14 lorsque 3 DMF ont été hydrolysés et 0,20 dans le cas de l'hydrolyse de 3,4 DMF. En appliquant cette formule aux taux d'hydrolyse utilisés ici, et en reprenant les valeurs obtenues dans le Graphe II.12, les formulations attendues sont donc :

- $\text{Ti}(\text{O},\text{OH})_x(\text{HCOO})_{0,14}$, 3,4 DMF, 3 DMAcI, 2,86 HCOOH, 0,40 HCl, 2,40 H_2O pour le sol avec une hydrolyse de 3 DMF ;
- $\text{Ti}(\text{O},\text{OH})_x(\text{HCOO})_{0,20}$, 3 DMF, 3,4 DMAcI, 3,20 HCOOH, 1,60 H_2O , pour un gel sous forme de film.

De par le passage sous ultra-vide, certaines espèces non liées au réseau disparaissent, notamment le DMF, l'acide méthanoïque et l'eau. Les formules présentées ci-dessous ont été obtenues après avoir moyenné les formules de différentes couches de même taux d'hydrolyse. Les couches minces de sols avec 3 molécules de DMF hydrolysées s'écrivent sous la forme suivante : $\text{TiO}_{1,66}(\text{HCOO})_{0,15}(\text{OH})_{0,53} + 0,35 \text{ DMAcI} + 0,05 \text{ DMA} + 0,44 \text{ Cl}^-$. Pour les couches minces de gels avec 3,4 DMF hydrolysés, la formule suivante est déduite des mesures expérimentales : $\text{TiO}_{1,75}(\text{HCOO})_{0,26}(\text{OH})_{0,24} + 0,12 \text{ DMAcI} + 0,07 \text{ DMA} + 0,50 \text{ Cl}^-$. Le taux d'hydroxyles est calculé en tenant compte de l'électro-neutralité du complexe de titane (et non à partir de la contribution Ti-O-X). Quatre charges positives sont présentes sur le titane, l'oxygène présente deux charges négatives et les carboxylates et hydroxyles une seule. Une évolution des formulations est obtenue entre les couches avec différents taux d'hydrolyse. Comme attendu au vu de l'évolution des formulations des sols, le taux de carboxylates reliés au réseau d'oxyde de titane augmente entre les couches minces réalisées avec 3 et 3,4 DMF hydrolysés, tout en présentant une cohérence avec les valeurs des formulations attendues. A l'inverse, le taux de DMAcI devrait théoriquement augmenter entre les deux couches de formulation différente, mais cette augmentation n'est pas observée. Cette différence est difficile à interpréter, ainsi que l'excès de chlore observé dans les deux formulations. En effet, la contribution du chlore n'est présente qu'avec le DMAcI, notamment pour les gels avec 3,4 DMF hydrolysés. Une partie du DMAcI peut être évaporée sous ultra vide, certains groupements peuvent restés adsorbés sur le solide et ne pas être éliminés.

II.2.3.b. Films redispersés

Les spectres larges enregistrés pour le TiDMF redispersé donnent les mêmes atomes présents en surface des échantillons des gels et sols non redispersés. Les attributions obtenues sont les mêmes, sans décalage d'énergie observé. Il est possible, comme dans le cas des gels et sols vieillis non redispersés, de remonter à la formulation suivante des couches redispersées R3 : $\text{TiO}_{1,55}(\text{HCOO})_{0,54}(\text{OH})_{0,36} + 0,12 \text{ DMAcI} + 0,06 \text{ DMA} + 0,20 \text{ Cl}^-$. Cette formule est cohérente avec celle des gels ayant servis à la redispersion, ayant hydrolysés 3,4 DMF ($\text{TiO}_{1,75}(\text{HCOO})_{0,26}(\text{OH})_{0,24} + 0,12 \text{ DMAcI} + 0,07 \text{ DMA} + 0,50 \text{ Cl}^-$), notamment pour les nombres de DMAcI et de DMA trouvés. Cependant, en surface, une diminution des oxygènes reliés au réseau de titane est observée, tandis que le nombre de carboxylates augmente.

II.2.3.c. Corrélation chimique des formulations

Les analyses XPS réalisées sur les films de TiDMF ont permis de déterminer leurs formulations de surface. A partir de ces dernières, il est possible d'obtenir une image moyenne du réseau d'oxyde de titane et de son niveau de condensation. Pour cela, il est nécessaire de redéfinir quelques notions.

Dans les conditions de préparations utilisées la formulation générale du réseau peut s'écrire $\text{TiO}_n(\text{OH})_{4-2n}$, avec n, une valeur comprise entre 0 et 2. En rapportant aux formules des sols-

gels de TiDMF dans lesquelles le titane est également relié à des ions méthanoates, la formulation suivante relative au titane devient : $\text{TiO}_{n-z}(\text{OH})_{4-2n+z}(\text{HCOO})_z$. L'indice z est obtenu à partir du nombre de molécules d'acide méthanoïque transformées en ions méthanoates. Cette réaction libère z protons H^+ qui viennent réagir avec les oxygènes liés au titane (d'où l'indice $n-z$ de l'oxygène lié au titane), formant ainsi un ion hydroxyle (expliquant ainsi l'ajout de z ion hydroxyle) également lié au réseau du titane. A partir de la formule générique, le nombre de ligands (ε) du réseau de titane peut être calculé selon l'Equation II.8 :

$$\varepsilon = \text{nombre d'oxygène} + \text{nombre d'ions hydroxyles} + \text{nombre d'ions méthanoates}$$

$$\varepsilon = n - z + 4 - 2n + z + z = 4 - n + z$$

Equation II.8 : Calcul du nombre ε de ligands reliés au titane

Des analyses des spectres d'absorptions X au seuil K du titane^{5,11} ont prouvé que le titane était dans un environnement oxygéné octaédrique, aussi bien pour le sol que pour le gel. Par conséquent, le titane sera donc relié à six ligands oxygénés et sa stœchiométrie s'exprimera TiL_ε , avec ε compris entre 2 et 3 au vu des valeurs expérimentales de n , et L représentatif de l'oxygène, des hydroxyles ou des méthanoates, dans les films obtenus à partir de sols. Deux cas extrêmes sont observés : lorsque ε vaut 2 ou lorsqu'il vaut 3. Dans le cas où ε vaut 2, chaque ligand est de type μ_3 , est engagé dans 3 liaisons avec le métal et est comptabilisé à hauteur de un tiers par titane ou octaèdre, comme pour TiO_2 . Dans l'autre cas extrême, lorsque ε vaut 3, les ligands sont de type μ_2 et ne sont engagés que dans deux liaisons avec le métal, comme dans CaTiO_3 , où les octaèdres " TiO_6 " partagent les sommets. En vue de proposer une composition et une connectivité moyenne par octaèdres, il convient de déterminer la quantité χ de ligands de type μ_2 et la quantité ω de ligands de type μ_3 , en fonction de la stœchiométrie. Ceci s'exprime selon l'Equation II.9 puisque, par octaèdre, ω ligands contribuent à hauteur de 1/2 par titane et χ ligands à hauteur de 1/3, avec $\omega + \chi = 6$.

$$\varepsilon = \frac{\chi}{3} + \frac{\omega}{2} = \frac{6 - \omega}{3} + \frac{\omega}{2}$$

$$\omega = 6\varepsilon - 12$$

Equation II.9 : Calcul du nombre de ligands ω reliés à deux atomes de titane, à partir du nombre de ligand total ε et du nombre χ de ligands reliés à trois atomes de titane

Un récapitulatif des différentes données calculées à partir des formulations expérimentales obtenues en XPS est présenté dans le Tableau II.12, en fonction du taux d'hydrolyse des films préparés.

Tableau II.12 : Récapitulatif du nombre de ligands à 2 ou 3 voisins pour les différents taux d'hydrolyse mesurés en XPS

Taux d'hydrolyse	3 DMF hydrolysés	3,4 DMF hydrolysés	Gel redispersé R3
Formulation expérimentale	$\text{TiO}_{1,66}(\text{OH})_{0,53}(\text{HCOO})_{0,15}$	$\text{TiO}_{1,75}(\text{OH})_{0,24}(\text{HCOO})_{0,26}$	$\text{TiO}_{1,55}(\text{OH})_{0,36}(\text{HCOO})_{0,56}$
ϵ	2,34	2,25	2,47
ω	2	1,5	2,8
χ	4	4,5	3,2

A partir de ces données, il est possible de construire une représentation moyennée d'un octaèdre (Figure II.7) pour les différentes formulations étudiées en XPS. Les liaisons rouges et vertes matérialisent les liaisons des ligands μ_2 et μ_3 respectivement. L'Infra-Rouge a montré que les méthanoates sont bidentates donc de type μ_2 . Pour arriver à une stœchiométrie cohérente, ils seront complétés avec les ligands hydroxo, tandis que les oxygènes seront considérés comme des ligands μ_3 majoritairement. Dans le cas où la liaison est représentée par un trait noir, cela rend compte d'une liaison qui implique statistiquement un ou deux cations métallique avec le pourcentage correspondant pour chaque type de connections en pointillé. C'est en effet le cas pour les sols vieillis avec 3,4 DMF hydrolysés et pour les sols vieillis redispersés.

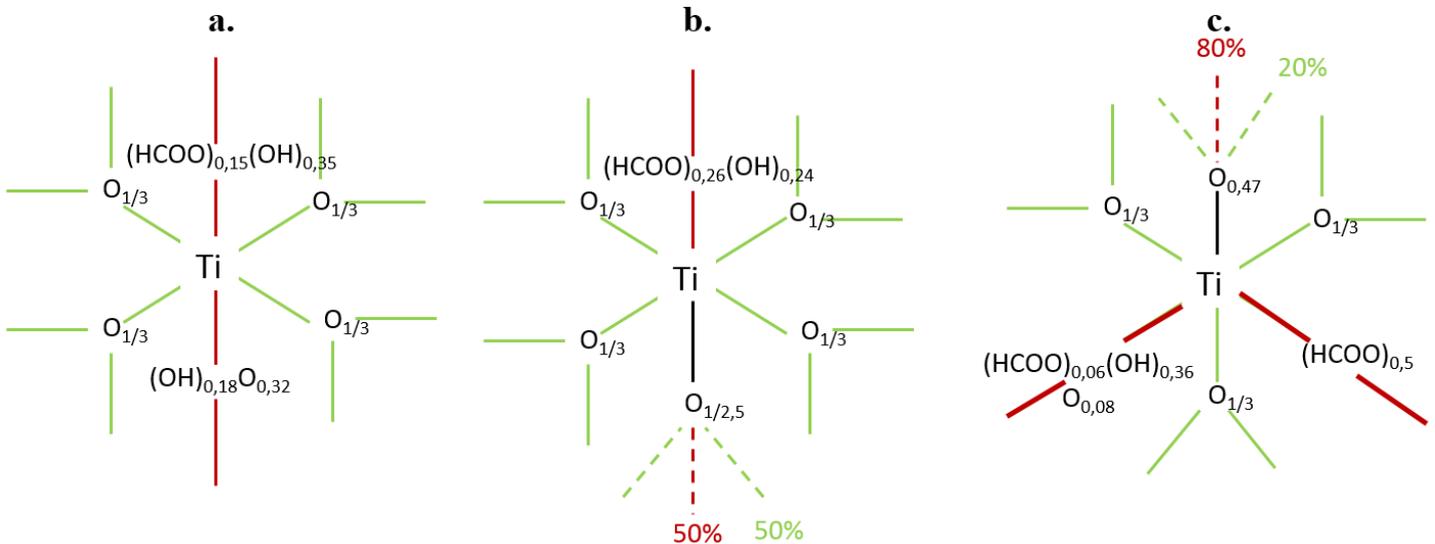


Figure II.7 : Représentations moyennées des ligands du titane pour un sol avec une hydrolyse de 3 DMF (a.), un sol avec une hydrolyse de 3,4 DMF (b.) et un gel redispersé R3 (c.)

Cette représentation schématique permet de comparer de manière qualitative la condensation du réseau des différents types d'échantillons. Ainsi, l'augmentation du nombre de DMF hydrolysés se traduit par une condensation du réseau, en lien avec le passage de 4 à 4,5 ligands par titane de type μ_3 . Cette condensation est cohérente avec le fait que la basicité du milieu augmente également lors de l'hydrolyse du DMF (consommation d'acide chlorhydrique). En revanche, lors de la redispersion du sol vieilli avec 3,4 DMF hydrolysés, le mécanisme de polycondensation est moins efficace. Cela peut être lié à la dilution par le DMF qui limite la

condensation entre les espèces. De plus, il est à noter que la complexation par les méthanoates est favorisée, alors même que le milieu dilué par le DMF est à priori moins dissociant. Il semblerait que la dilution en diminuant la viscosité favorise l'accessibilité des méthanoates dans le proche environnement du titane. Cette complexation plus élevée constitue également une limite à la polycondensation du réseau.

II.3. Conclusion sur la mise en forme des couches minces de TiDMF

Une large gamme d'épaisseurs est obtenue en passant le sol-gel TiDMF sous forme de couches minces, notamment en utilisant le principe de redispersion. En effet, en abaissant la viscosité des sols et des gels, il est possible d'obtenir des épaisseurs inférieures à 500 nm, tout en gardant des propriétés de photoréduction. Le passage sous forme de couches minces de TiDMF a permis d'observer une forte évaporation du DMF, liée au taux d'hydrolyse du sol TiDMF. Les couches minces de TiDMF et de TiDMF redispersé présentent des bandes de vibration similaires même si une légère différence est observée en XPS. Cette différence peut être modélisée en termes de ligands, autour du titane. Une polycondensation du réseau est bien observée lors de l'augmentation du taux d'hydrolyse du DMF. Pour les gels redispersés, la condensation diminue légèrement, notamment à cause de la présence du DMF rajouté.

Conclusion

Le mécanisme de polycondensation du TiDMF a été étudié dans ce chapitre. Il fait notamment intervenir l'hydrolyse du DMF en deux espèces, l'acide méthanoïque et le DMACl. Pour mieux suivre l'évolution de cette hydrolyse, plusieurs méthodes de suivi ont été mises en place. Deux suivis par spectroscopies Raman et Infra-Rouge, en se focalisant sur les espèces DMACl et acide méthanoïque, ont été réalisés. Pour cela, l'intensité de vibrations spécifiques au DMF et au DMACl d'un côté et au DMF et à l'acide méthanoïque ont été suivies tout au long de la polymérisation, grâce à des solutions de calibration préalablement étudiées. Il ressort de cette étude plusieurs points importants : tout d'abord, il est possible de quantifier la polycondensation selon le taux d'hydrolyse du DMF. Lorsque le sol vient d'être préparé, aucun DMF n'est hydrolysé alors que la transition sol-gel a lieu lorsque 3,4 DMF ont été hydrolysés. Plusieurs points d'études peuvent donc être utilisés : 0 DMF hydrolysés, 1 DMF hydrolysé, 2, 3 et 3,4 DMF hydrolysés. Une particularité a également été mise en évidence, au niveau de l'acide méthanoïque. Une partie de l'acide méthanoïque généré réagit pour donner des ions méthanoates qui viennent se greffer au réseau d'oxyde de titane. Cette réaction n'est cependant pas instantanée et n'apparaît qu'au bout d'un certain temps d'hydrolyse (2 DMF hydrolysés, soit 4 heures de polymérisation en étuve à 70°C). Ce greffage au réseau d'oxyde de titane vient être confirmé notamment par l'augmentation de la taille des particules au fur et à mesure de la polycondensation. En effet, le diamètre hydrodynamique des particules passe de 15 nm pour un sol frais à 30 nm pour un sol avec une hydrolyse de 3,4 DMF. Lors du suivi Infra-Rouge, il a également été possible de mettre en place une nouvelle méthode de traitement des données, la méthode vectorielle. Cette méthode permet de s'affranchir de toute solution de calibration et de générer des vecteurs permettant de définir des états caractéristiques de la polycondensation. Les différentes méthodes de suivi ont donné des valeurs de condensation cohérentes entre elles.

Dans un second temps, ce sol-gel est mis sous forme de couches minces. Ce passage en film mince permet d'observer une diminution du taux de DMF en fonction du taux d'hydrolyse du sol-gel, notamment grâce à des analyses Raman. Des analyses XPS ont été mises en œuvre afin d'étudier les compositions des films. Il ressort que, sous ultraviolette, une disparition du DMF a lieu. Cette information peut être corrélée aux analyses thermogravimétriques réalisées, dans lesquelles il a été prouvé que le DMF était le premier à s'évaporer en température, alors qu'il présente une température d'ébullition supérieure à celle de l'acide méthanoïque. Cela peut s'expliquer par le fait que l'acide méthanoïque vient s'insérer dans le réseau d'oxyde de titane et est donc plus difficile à évaporer. Pour atteindre de faibles épaisseurs (nécessaire par la suite, pour de nouvelles analyses), une redispersion de gel a été effectuée. Grâce à cette redispersion des gels dans le DMF, il est possible d'obtenir des épaisseurs contrôlées dans une gamme de 150 à 500 nm, tout en gardant les propriétés photosensibles du gel.

Références Bibliographiques

1. Fairley, N. Casa Software Ltd.
2. Ståkhandske, C. M. V., Mink, J., Sandström, M., Pápai, I. & Johansson, P. Vibrational spectroscopic and force field studies of N,N-dimethylthioformamide, N,N-dimethylformamide, their deuterated analogues and bis(N,N-dimethylthioformamide)mercury(II) perchlorate. *Vib. Spectrosc.* **14**, 207–227 (1997).
3. Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. & Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (1991). doi:10.1016/B978-0-08-057116-4.50024-9
4. Bellanato, J. Infra-red spectra of ethylenediamine dihydrochloride and other amine hydrochlorides in alkali halide disks. *Spectrochim. Acta* **16**, 1344–1357 (1960).
5. Cottineau, T. Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques. (Université de Nantes, 2007).
6. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Elements* **85**, (1986).
7. Baltrusaitis, J. *et al.* Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model. *Appl. Surf. Sci.* **326**, 151–161 (2015).
8. Cottineau, T., Richard-Plouet, M., Mevellec, J.-Y. & Brohan, L. Hydrolysis and Complexation of N,N-Dimethylformamide in New Nanostructured Titanium Oxide Hybrid Organic–Inorganic Sols and Gel. *J. Phys. Chem. C* **115**, 12269–12274 (2011).
9. Lawrence, C. J. The mechanics of spin coating of polymer films. *Phys. Fluids* **31**, 2786–2795 (1988).
10. Humbert, B., Mevellec, J.-Y., Grausem, J., Dossot, M. & Carteret, C. Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. *Tech. l'Ingénieur* 2850 (2012).
11. Cottineau, T. *et al.* Photosensitive Titanium Oxo-polymers: Synthesis and Structural Characterization. *Chem. Mater.* **20**, 1421–1430 (2008).

Chapitre III. Influence de la réduction du Ti(IV) sur les films de TiDMF

INTRODUCTION	111
I. SUIVI DE L'EVOLUTION DES FORMULATIONS PAR XPS	111
I.1. Suivi dans le temps	111
I.1.1. Descriptif technique	111
I.1.2. Exploitation des mesures.....	112
I.1.2.a. 3 DMF hydrolysés.....	112
I.1.2.b. Gels redispersés R3	116
I.1.3. Conclusion sur l'évolution des formulations	118
I.1.4. Méthode vectorielle	121
I.1.4.a. Description de la méthode.....	121
I.1.4.b. Application pour les couches déposées à partir d'un sol avec une hydrolyse de 3 DMF	121
I.1.4.c. Application pour les couches déposées à partir d'un gel redispersé R3.....	123
I.1.4.d. Conclusion sur la méthode vectorielle.....	125
I.1.5. Conclusion	126
I.2. Imagerie	126
I.2.1. Techniques de l'imagerie XPS	126
I.2.1.a. Mesures	126
I.2.1.b. Traitement des données	127
I.2.2. Application au couches minces de TiDMF	128
I.2.2.a. Descriptif technique.....	128
I.2.2.b. Résultats	128
I.2.3. Conclusion sur l'imagerie.....	131
I.3. Conclusion sur le mécanisme de photoréduction sous ultravide	131
II. SUIVI DE L'EVOLUTION DE LA PARTIE ORGANIQUE PAR INFRA-ROUGE	132
II.1. Mesures Infra-Rouge	132
II.1.1. Descriptif technique	132
II.1.2. Films non redispersés.....	132
II.1.3. Films redispersé R3	136
II.2. Analyse par méthode vectorielle	137
II.2.1. Etude des vecteurs médians	137
II.2.2. Détermination des vecteurs neutres et réduits	139
II.2.2.a. Vecteurs neutres.....	139
II.2.2.b. Vecteurs réduits.....	139
II.2.3. Evolution des taux de réduction dans les couches de TiDMF	141
II.2.4. Interprétation des différences d'évolution sous les atmosphères.....	144
II.2.5. Caractérisation par XPS des couches réduites	145
II.3. Conclusion des mesures Infra-Rouge	147
III. EVOLUTION DES PARAMETRES OPTIQUES DES GELS	147
III.1. Technique de l'ellipsométrie	147

III.2. Obtention des coefficients optiques	149
III.2.1. Mesures ellipsométriques	149
III.2.1.a. Dispositif technique	149
III.2.1.b. Evolution des mesures en fonction de la présence de la bande intermédiaire	149
III.2.2. Calcul des coefficients	151
III.2.3. Conclusion sur les paramètres optiques du TiDMF.....	153
 CONCLUSION.....	 154
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 155

Introduction

De par l'apparition de la bande intermédiaire dans la bande interdite du TiDMF, des modifications de formulations et de propriétés vont être induites. Afin de quantifier ces modifications, des films de TiDMF ont été photoréduits dans le temps et diverses analyses ont été entreprises. Pour mieux comprendre le mécanisme de transformation *in situ*, des analyses ont également été réalisées avec un suivi en continu dans le temps afin d'étudier l'évolution des formulations notamment. Le problème rencontré ici est lié à la réactivité des films réduits. Aussitôt remis à l'air, un mécanisme d'oxydation a lieu, diminuant ainsi, en surface, le taux de réduction des films de TiDMF.

I. Suivi de l'évolution des formulations par XPS

Comme il a été montré dans le Chapitre II, il est possible d'obtenir une formulation des couches de TiDMF par XPS. Une comparaison entre des films minces de TiDMF présentant ou non une bande intermédiaire peut donc être réalisée. Pour cela, plusieurs types d'expériences ont été mis en œuvre sur des films réduits via un dispositif d'illumination *in situ*. Des traitements de données ont été réalisés pour extraire les informations pertinentes. Une analyse par imagerie a été également menée sur des couches de TiDMF présentant à la fois des zones réduites et non réduites.

I.1. Suivi dans le temps

Afin de réaliser un suivi de la réduction des couches minces de TiDMF dans le temps, le système de réduction décrit dans le Chapitre I (paragraphe II.2.2b.) a été utilisé de nouveau. Contrairement aux expériences ayant pu être menées par Thomas Cottineau^{1,2}, les mesures ont été réalisées sur des films de TiDMF (d'épaisseur maximale de 500 nm) et non sur un matériau en volume, plus précisément sur des formulations totalement hydrolysées et redispersées ou avec une hydrolyse de 3 DMF, afin de les comparer avec les données précédemment obtenus par Thomas Cottineau. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Vincent Fernandez (IMN) et analysées avec l'aide de Neal Fairley (Casa Software Ltd), notamment pour l'application de la méthode vectorielle.

I.1.1. Descriptif technique

Les mesures sont effectuées en ultra vide, sur un spectromètre Axis Ultra, commercialisé par Kratos, avec une source Al K α monochromatisée à 1486,6 eV à une puissance de 150W. Les spectres larges sont enregistrés avec une énergie constante de discrimination des électrons de 80 eV et les spectres de zone avec une énergie constante de discrimination des électrons de 40 eV. La calibration en énergie a été effectuée sur le pic du carbone de pollution, à 284,7 eV.

L'expérience se déroule en deux temps : dans un premier temps, les spectres XPS sont enregistrés à une hauteur optimisée afin d'obtenir un maximum de signal, puis, dans un second temps, l'illumination a lieu. Pour cela, la position du plot doit être abaissée. En effet, le dispositif d'éclairage utilisé est un plot XPS percé, dans lequel une diode UV est insérée. Pour pouvoir contrôler l'illumination, la borne positive de la diode est reliée à la masse via le bâti, et le pôle négatif est relié au générateur via le plot et le manipulateur ; un courant peut donc circuler.



Figure III.1 : Plot XPS percé avec une diode centrale utilisé pour les mesures sous illumination

Une tension de 3,4 V est ensuite appliquée afin de maintenir le flux de courant constant. Les couches minces de TiDMF sont déposées sur des substrats de verre et donc illuminées à travers ce substrat. Les données sont ensuite traitées avec le logiciel CasaXPS.

1.1.2. Exploitation des mesures

Un risque de réduction dû aux rayons X et aux électrons du neutraliseur peut intervenir également. Il est possible de maîtriser ce risque en mesurant sur une zone extérieure à la zone d'illumination de la diode, le taux de Ti(III) généré au cours des expériences. Pour les expériences menées ici, aucune réduction due à ces éléments extérieurs à la diode n'a été observée. En considérant également l'échantillon comme homogène, les mesures de réglages sont faites sur une zone extérieure à cette zone d'illumination.

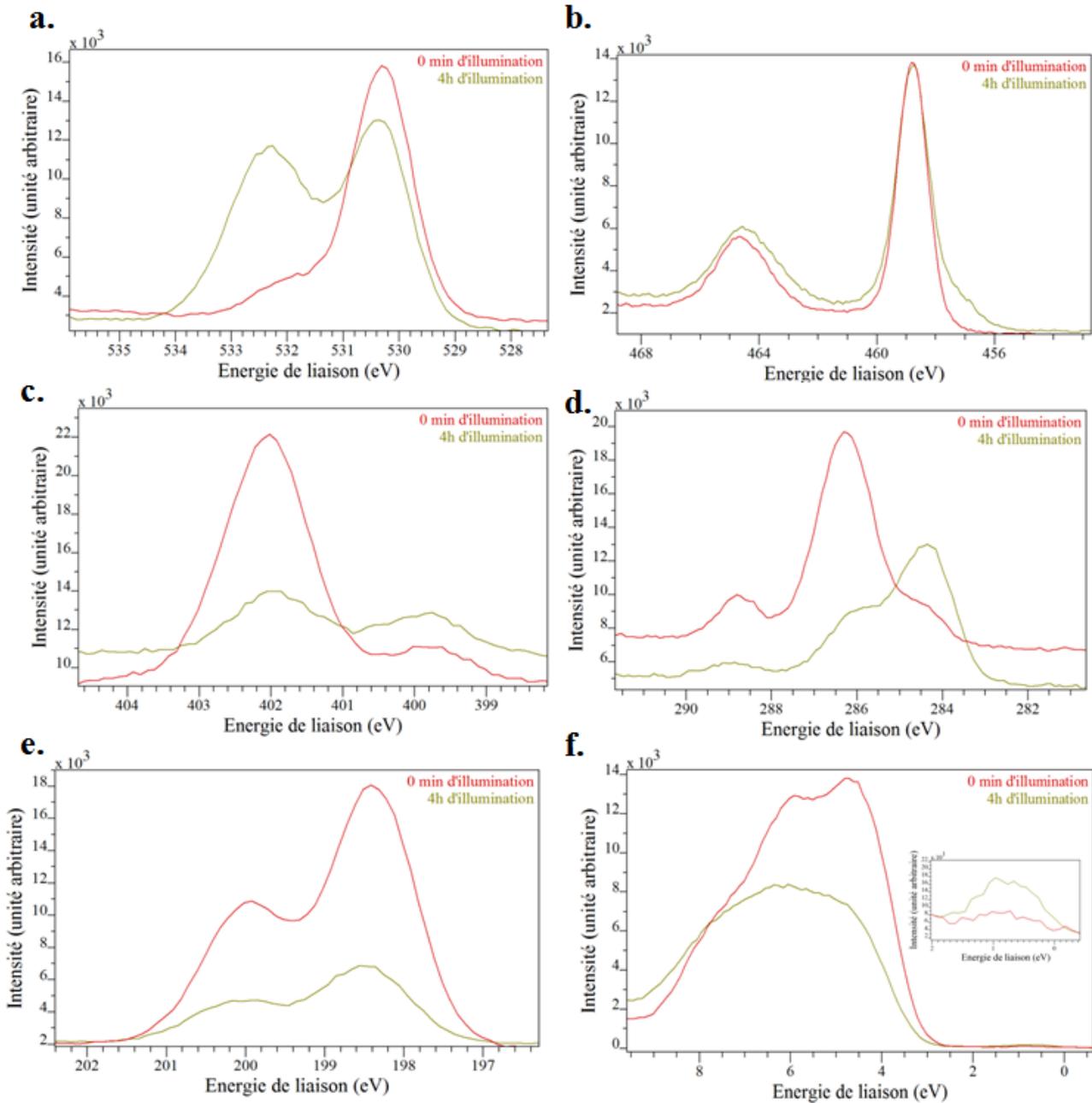
1.1.2.a. 3 DMF hydrolysés

L'expérience a été menée sur des échantillons de TiDMF avec 3 DMF hydrolysés. Ces échantillons ont été déposés sur des substrats de verre puis mesurés à raison d'un spectre toutes les 10 minutes d'illumination pendant la première heure puis un spectre toutes les 30 minutes jusqu'à atteindre quatre heures d'illumination.

Les affinements ont été réalisés en utilisant des fond continus de type Shirley, et des modélisations de type Gaussienne-Lorentzienne. Pour s'assurer d'une évolution cohérente des affinements des spectres, seules deux contributions ont été définies pour les spectres liés à l'oxygène.

Les spectres de zone (Graphe III.1) permettent d'observer des changements une fois la réduction terminée. Aucune nouvelle contribution n'est visible sur les spectres de zone de l'oxygène (voir paragraphe II.2.3.a du Chapitre II) mais un changement d'intensité est observé, notamment pour les liaisons Ti-O-X à 532,7 eV. Les spectres du titane présentent deux

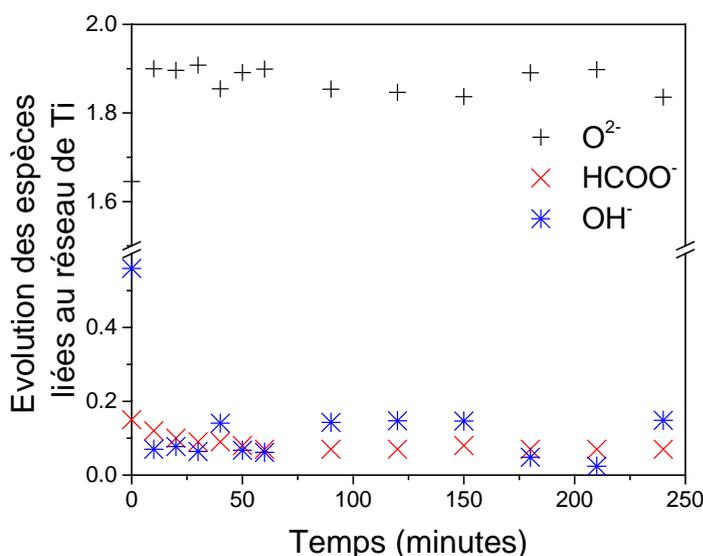
nouvelles contributions, décalées de 1,6 eV par rapport aux pics du Ti 2p 3/2 et Ti 2p 1/2, correspondant au Ti(III), selon la littérature³. Il est également possible de noter un léger décalage du pic du titane (IV) une fois la réduction terminée par rapport à sa position originelle. Cette nouvelle contribution est accompagnée de l'apparition de la bande intermédiaire entre 2 et 0 eV, au-dessus de la bande de valence. Il faut aussi noter que ce spectre présente un changement de forme après réduction. Dans le cas des spectres de l'azote et du carbone, la contribution du DMACI (401,8 eV pour l'azote et 286,7 eV pour le carbone) est en forte diminution et ces données peuvent également être recoupées avec la diminution de l'intensité du spectre de chlore.



Graphe III.1 : Spectres de zone des régions O 1s (a. 536-527 eV), Ti 2p (b. 469-453 eV), N 1s (c. 405-398 eV), C 1s (d. 292-280 eV), Cl 2p (e. 202,5-196 eV) et de la bande de valence (f. 9-0 eV avec un zoom sur la bande intermédiaire) pour les spectres avant réduction (courbes rouges) et après réduction (courbes vertes) pour des films de TiDMF avec 3 DMF hydrolysés

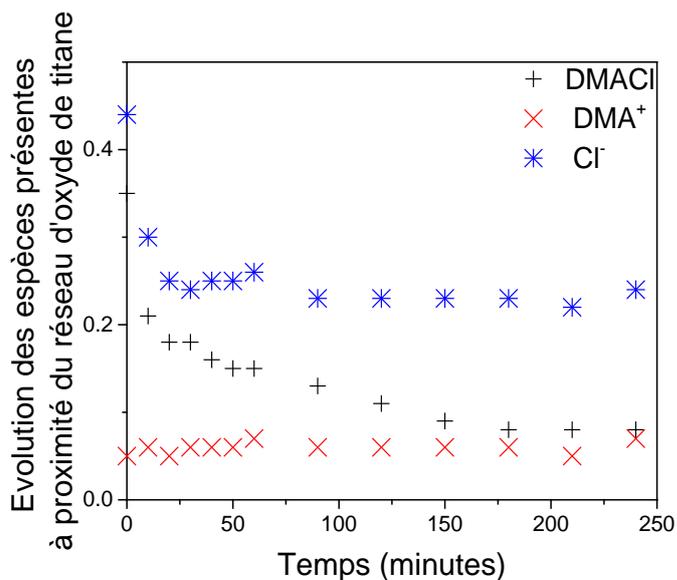
Il est également possible de raisonner en termes de formulation, comme vu dans le chapitre II. La formulation initiale des couches est $\text{TiO}_{1,65}(\text{HCOO})_{0,15}(\text{OH})_{0,56} + 0,35 \text{ DMACl} + 0,05 \text{ DMA} + 0,44 \text{ Cl}^-$. Une fois la réduction terminée, la formule devient $\text{Ti(IV)}_{0,89}\text{Ti(III)}_{0,11} \text{O}_{1,84}(\text{HCOO})_{0,07}(\text{OH})_{0,15} + 0,08 \text{ DMACl} + 0,07 \text{ DMA} + 0,24 \text{ Cl}^-$. Il est ainsi possible de déterminer les espèces les plus impactées par la réduction : les carboxylates et le DMACl.

Les deux espèces identifiées ci-dessus présentent une diminution drastique. Il serait cependant intéressant d'évaluer leur cinétique de diminution. Pour cela, un suivi de l'évolution de la formulation est effectué, à partir des spectres de zones. Au fur et à mesure de l'illumination, le titane (IV) est réduit en titane (III), changeant ainsi le nombre de charges positives du complexe. L'évolution du taux d'hydroxyle dépend donc également de cette réduction du titane. Des trois espèces oxygénées, trois tendances ressortent (Graphe III.2). Les carboxylates (sortant à 288,6 eV) présentent une diminution jusqu'à 60 minutes puis se stabilisent à une valeur de 0,07. Le changement pour les espèces oxygénées est directement lié aux premières minutes de réduction. En effet, une forte augmentation du taux d'oxygène (lié au Ti) a lieu après 10 minutes de réduction, pour atteindre des valeurs de 1,90, pour ensuite se stabiliser pendant le reste de la réduction. Une déshydroxylation du réseau a lieu : d'abord une diminution drastique de 0,56 à 0,07 d'espèces OH^- puis une oscillation des valeurs comprises entre 0,02 et 0,14.



Graphe III.2 : Evolution des espèces oxygénées liées au réseau de titane en fonction du temps de réduction pour un sol avec une hydrolyse de 3 DMF, avec les pics de O^{2-} situé à 529 eV, de HCOO^- situé à 288 eV et de OH^- situé à 531 eV

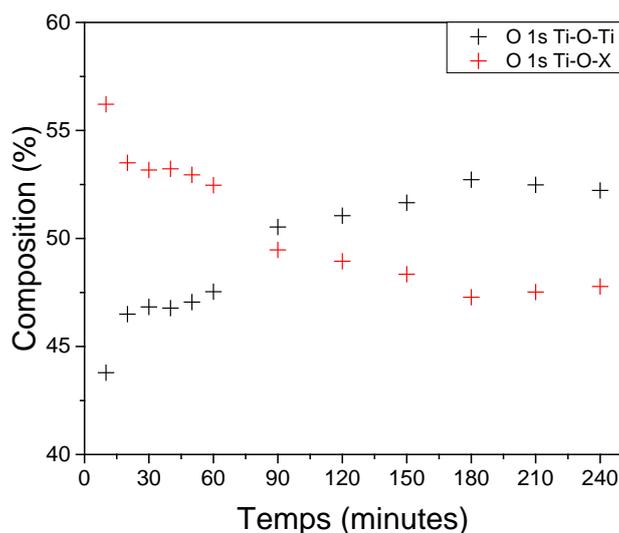
Pour les espèces évoluant autour du réseau d'oxyde de titane, les changements sont moins brutaux (Graphe III.3). En effet, le taux de DMA n'évolue pas avec la réduction, alors que les taux de Cl^- et de DMACl diminuent selon deux cinétiques différentes. La diminution des ions Cl^- est plus rapide que la diminution des DMACl. En effet, après 60 minutes de réduction, le taux de Cl^- se stabilise à une valeur de 0,24 alors que la stabilisation de DMACl n'apparaît qu'en fin de réduction, après 180 minutes, pour atteindre une valeur de 0,08.



Graphe III.3 : Evolution des espèces évoluant autour du réseau d'oxyde de titane en fonction du temps de réduction pour un sol avec une hydrolyse de 3 DMF

Cette évolution est probablement liée à la réactivité de la partie DMA⁺ du DMACl en DMA lors de la mesure.

De manière similaire, en s'intéressant aux spectres de zone de l'oxygène 1s, il est possible de voir deux tendances d'évolution pour les deux contributions utilisées (Ti-O-Ti et Ti-O-X). En reportant leurs évolutions en pourcentage en fonction du temps d'illumination (Graphe III.4), il s'avère que la contribution des oxygènes liés à deux titanes augmente avec le temps d'illumination tandis que celle liée à un titane présente une diminution.



Graphe III.4 : Evolutions des pourcentages des contributions Ti-O-Ti à 530,2 eV et Ti-O-X à 532,2 eV en fonction du temps d'illumination

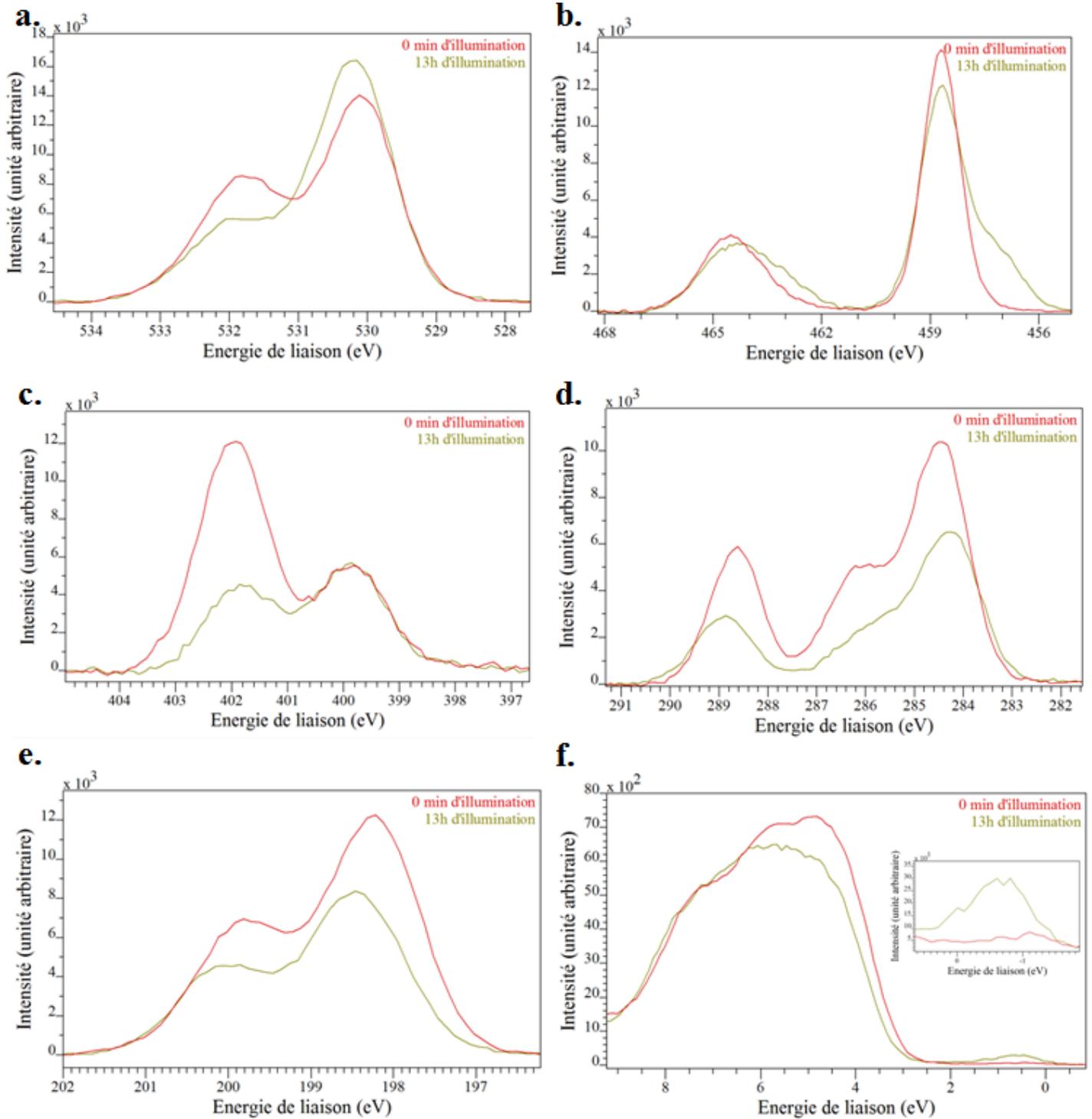
I.1.2.b. Gels redispersés R3

Le même travail est effectué sur des couches de gels redispersés R3. Les spectres de zone sont enregistrés toutes les 30 minutes pendant 13 heures. Seules deux contributions sont utilisées pour définir les pics de l'oxygène, avec des largeurs à mi-hauteur n'excédant pas 1,75 eV. Le Graphe III.5 montre l'évolution des spectres avant et après réduction. Comme dans le cas du sol avec une hydrolyse de 3 DMF, les mêmes changements sont observés pendant la réduction : apparition de pics relatifs au Ti(III) dans le spectre du titane 2p et croissance de la bande intermédiaire, décalage du pic de Ti après réduction, diminution des composantes liées au DMACl (pics à 401,8 eV et 286,7 eV et perte d'intensité pour le chlore). Le taux de méthanoates présente également une diminution au cours de la réduction. Spécifiquement sur cette série de mesures, les formulations avant et après réduction sont respectivement : $\text{TiO}_{1,43}(\text{HCOO})_{0,57}(\text{OH})_{0,57} + 0,12 \text{ DMACl} + 0,06 \text{ DMA} + 0,20 \text{ Cl}^-$ et $\text{Ti(IV)}_{0,80}\text{Ti(III)}_{0,20}\text{O}_{1,43}(\text{HCOO})_{0,25}(\text{OH})_{0,69} + 0,04 \text{ DMACl} + 0,03 \text{ DMA} + 0,14 \text{ Cl}^-$.

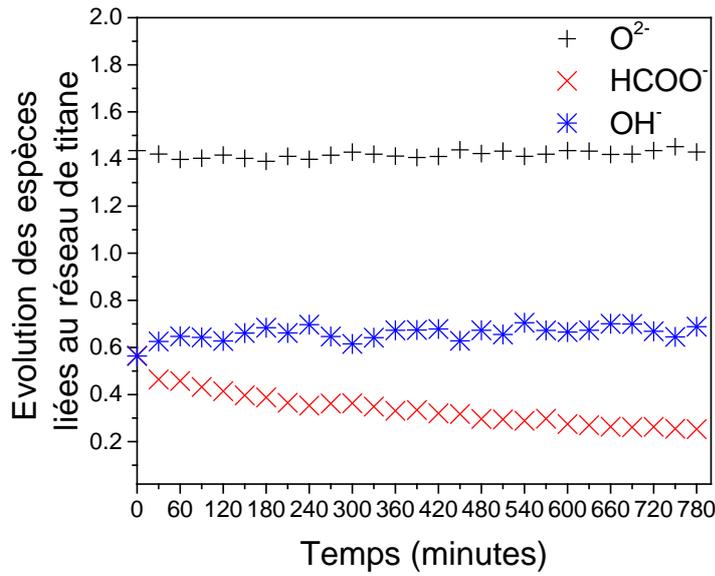
En étudiant plus précisément l'évolution des différentes composantes avec de l'oxygène (Graphe III.6) des formulations de TiDMF redispersées au cours de la réduction, deux informations ressortent. Tout d'abord, le taux de méthanoates diminue tout au long de la réduction et ne vient se stabiliser qu'au bout de 10 heures d'analyse à un taux de 0,25. Les valeurs obtenues pour l'oxygène restent stables au long des mesures, à 1,40 atome d'oxygène par atome de titane. Une légère augmentation du taux d'hydroxyles est observée, passant de 0,56 avant réduction à 0,69 à la fin de la réduction.

De manière similaire aux comportements observés pour les couches minces de TiDMF déposées avec un sol ayant perdu 3 DMF au cours de son hydrolyse, les espèces relatives aux éléments azote et chlore présentent une diminution. L'espèce DMA diminue de manière très légère, le DMACl diminue fortement pendant les premières heures de réduction puis se stabilise, tout comme l'ion Cl^- (Graphe III.7).

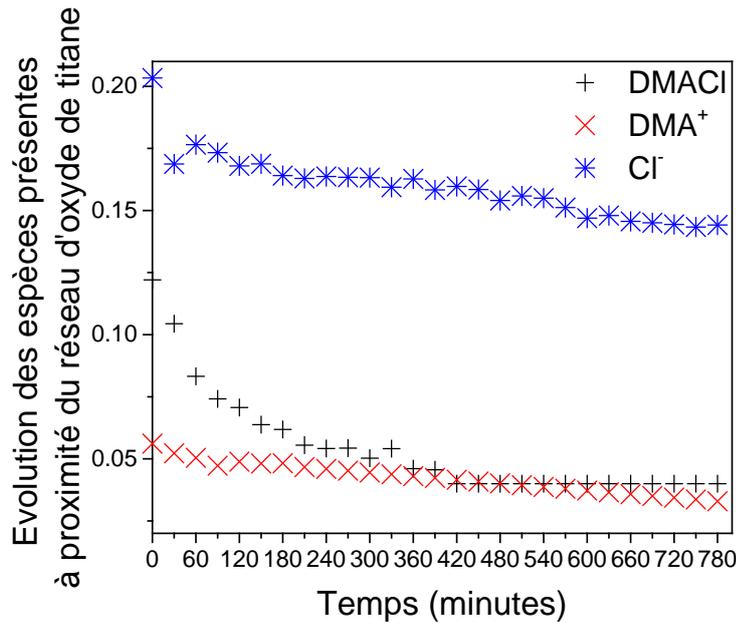
Comme pour les sols vieillis avec 3,4 DMF hydrolysés, une tendance est observable pour les contributions des spectres de zone de l'oxygène 1s. Au fur et à mesure de l'évolution, les oxygènes liés à deux titanes présentent une augmentation de leurs intensités tandis que les intensités de ceux liés à un titane diminuent, selon les mêmes tendances observées pour les sols vieillis avec 3,4 DMF hydrolysés.



Grappe III.5 : Spectres de zone des régions O 1s (a. 536-527 eV), Ti 2p (b. 468-455 eV), N 1s (c. 405-397 eV), C 1s (d. 291-281 eV), Cl 2p (e. 202-196 eV) et de la bande de valence (f. 9-0 eV avec un zoom sur la bande intermédiaire) pour les spectres avant réduction (courbes rouges) et après réduction (courbes vertes) pour des films de TiDMF redispersés R3



Graph III.6 : Evolution des espèces oxygénées liées au réseau de titane en fonction du temps de réduction pour un gel redispersé R3



Graph III.7: Evolution des espèces évoluant autour du réseau d'oxyde de titane en fonction du temps de réduction pour un gel redispersé R3

1.1.3. Conclusion sur l'évolution des formulations

Quelle que soit la formulation utilisée, les résultats XPS montrent que les espèces DMACl et acide méthanoïque sont celles qui sont impactées par la réduction. En comparant ces résultats à ceux trouvés par Thomas Cottineau pour les gels de TiDMF, il s'avère que ce sont ces mêmes espèces qui réagissent également sous réduction. Les formules obtenues à la fin sont

Ti(IV)_{0,89}Ti(III)_{0,11}O_{1,84}(HCOO)_{0,07}(OH)_{0,15} + 0,08DMACl + 0,07 DMA + 0,24 Cl⁻ et Ti(IV)_{0,80}Ti(III)_{0,20}O_{1,43}(HCOO)_{0,25}(OH)_{0,69} + 0,04DMACl + 0,03 DMA + 0,14 Cl⁻, pour un sol avec une hydrolyse de 3 DMF et pour un gel redispersé R3 respectivement.

Le taux de réduction du sol avec une hydrolyse de 3 DMF est moindre que celui du gel redispersé, notamment dû à la différence de temps de réduction entre les deux expériences (4 heures pour le sol avec une hydrolyse de 3 DMF contre 13 heures pour l'échantillon redispersé). A temps de réduction égal (soit 4 heures de réduction), la formule du gel redispersé est Ti(IV)_{0,85}Ti(III)_{0,15}O_{1,40}(HCOO)_{0,35}(OH)_{0,70} + 0,05 DMACl + 0,05 DMA + 0,16 Cl⁻. Les taux de réduction de Ti sont donc plus cohérents.

Il est possible, comme dans le paragraphe II.2.3.c du Chapitre II, d'associer chaque formulation à une représentation moyennée d'un octaèdre pour les formulations non réduites et réduites. La même démarche d'analyse est utilisée ici que dans le paragraphe II.2.3.c du Chapitre II. Elle permet de visualiser le nombre de ligands total ε ainsi que le nombre ω de ligands μ_3 (chaque ligand est engagé dans trois liaisons) et le nombre χ de ligands μ_2 (chaque ligand est engagé dans deux liaisons), en fonction des formulations rappelées ci-dessus.

Tableau III.1 : Récapitulatif du nombre de ligands à 2 ou 3 voisins pour les différentes formulations obtenues après illumination *in situ*

Taux d'hydrolyse	3 DMF hydrolysés		Gel redispersé R3	
	non	oui	non	oui
Réduction				
Formulation expérimentale	TiO _{1,65} (OH) _{0,56} (HCOO) _{0,15}	Ti(IV) _{0,89} Ti(III) _{0,11} O _{1,84} (OH) _{0,15} (HCOO) _{0,07}	TiO _{1,43} (OH) _{0,57} (HCOO) _{0,57}	Ti(IV) _{0,80} Ti(III) _{0,20} O _{1,43} (OH) _{0,69} (HCOO) _{0,25}
ε	2,36	2,06	2,57	2,37
ω	2,2	5,6	2,6	3,8
χ	3,8	0,4	3,4	2,2

La Figure III.2 représente ces octaèdres moyennés, avec en rouge les ligands de type μ_2 , en vert les ligands de type μ_3 et en noir les liaisons pouvant être de type μ_2 ou μ_3 (la proportion est donnée pour chaque type de liaison). Il s'avère que lors de la réduction des couches de TiDMF, les octaèdres se condensent. La disparition des méthanoates est visible lors de cette condensation.

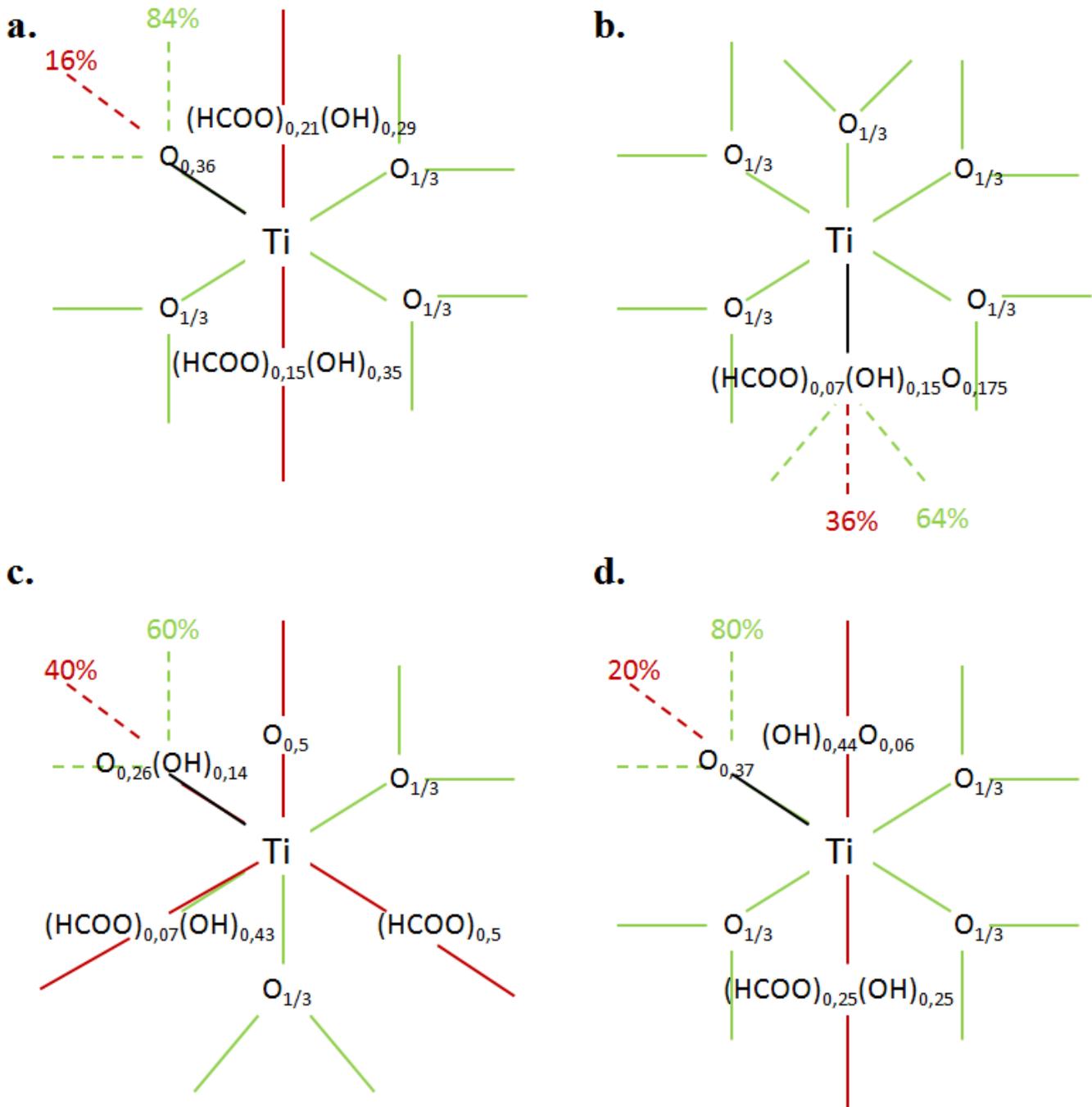


Figure III.2 : Représentations moyennées des ligands du titane pour un sol avec une hydrolyse de 3 DMF non réduit (a.) et réduit (b.) et pour un gel redispersé R3 non réduit (c.) et réduit (d.)

Les disparitions du DMACl et des formates semblent liées au processus de photoréduction, puisqu'aucunes autres espèces n'évoluent de manière divergente, lors de leurs diminutions.

Le rôle de l'espèce Cl⁻ n'est pas très clair, mais, avant de s'y intéresser, un problème demeure par rapport à l'affinement des spectres de zones de l'oxygène 1s, notamment concernant le nombre de composantes à prendre en compte. Elles peuvent notamment affecter les formulations des couches minces de TiDMF.

I.1.4. Méthode vectorielle

I.1.4.a. Description de la méthode

Un des intérêts de cette méthode réside dans la possibilité d'accéder mathématiquement à un état initial et surtout à un état final qui ne sont pas nécessairement mesurables expérimentalement. L'hypothèse de travail (présentée précédemment) a consisté à considérer un état final totalement réduit et donc à ne considérer que deux composantes l'une neutre, l'autre réduite. Or, au cours de l'illumination *in situ*, un décalage du pic de Ti(IV) a été observé entre la mesure initiale et la mesure finale. Cette différence pourrait s'expliquer par l'apparition d'une nouvelle contribution de Ti(IV) dans le milieu au fur et à mesure de la réduction. Pour vérifier cette hypothèse, il est possible d'appliquer la méthode vectorielle aux données illuminées. Comme expliqué dans le paragraphe I.2.1 du Chapitre II, il est plus facile d'identifier les vecteurs lorsqu'un maximum de pics est présent sur les spectres à analyser, c'est-à-dire lorsque la variabilité des données est grande. Pour cela, il est possible d'associer dans CasaXPS, différents spectres de zones ensemble. Dans le cas des études menées ici, il a été choisi d'associer les spectres de zones du titane et de l'oxygène, tout deux évoluant au cours de la réduction. Même si une évolution a été observée au niveau des spectres C1s et Cl2p, ils ne seront pas intégrés ici dans le but d'obtenir essentiellement l'environnement chimique immédiat du titane, qui est relié à des ligands oxygénés.

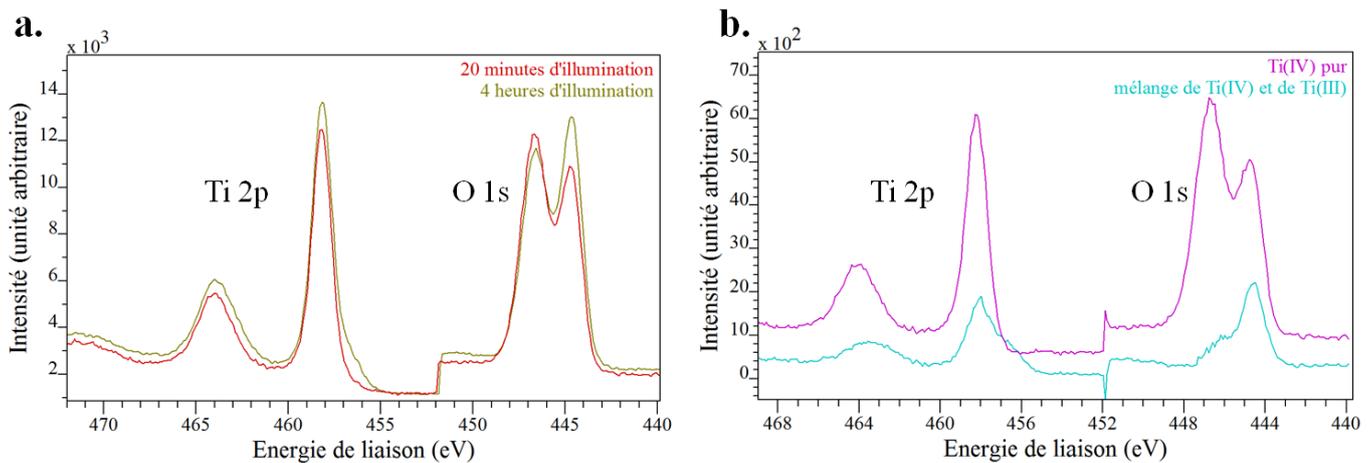
Les spectres sont d'abord calibrés sur les pics du Cl 2p, puisqu'aucun changement de position n'a été observé durant la réduction sur ces pics. Une fois tous les spectres de zone calibrés, il est possible de fusionner les spectres du titane et de l'oxygène. Pour pouvoir appliquer la différence pondérée (ici avec un facteur de 0,5, soit la génération de 201 vecteurs potentiels), seules deux séries de spectres sont nécessaires. Dans les deux cas étudiés par la suite, il a été décidé d'utiliser les séries mesurées juste après le début de la réduction et les séries obtenues à la fin de la réduction. Deux vecteurs ont ainsi été obtenus : un premier permettant de caractériser l'état initial, et un second donnant la position du Ti(IV) lié à la réduction. Les pics de Ti(III) seront décalés de 1,6 eV vers les valeurs d'énergie basse par rapport aux pics de Ti(IV). Contrairement à ce qui avait été fait dans le Chapitre II, avec l'introduction des vecteurs dans les spectres Infra-Rouge, ici seulement les positions des pics seront utilisées pour créer des contributions permettant l'affinement des spectres de zone. Pour cette analyse, les vecteurs ne seront pas injectés dans les spectres, mais leurs positions permettront de déterminer et de fixer les positions des pics relatifs au titane.

I.1.4.b. Application pour les couches déposées à partir d'un sol avec une hydrolyse de 3 DMF

Pour un sol ayant subi une hydrolyse de 3 DMF, les spectres après 20 minutes et 4 heures d'illumination ont été choisis pour appliquer la différence pondérée. Les spectres de zone Ti 2p et O 1s sont donc fusionnés à partir de ces deux séries de mesures (Graphe III.8, a.). Comme il est possible de l'observer, les énergies de liaison servant d'échelles ne sont plus cohérentes pour la partie des spectres de l'oxygène. Puisque les vecteurs ne seront pas injectés dans les mesures, il est possible de faire abstraction de cette anomalie. Un décalage est observable entre les deux vecteurs issus de la différence pondérée des deux spectres, entre les pics du titane. Pour le

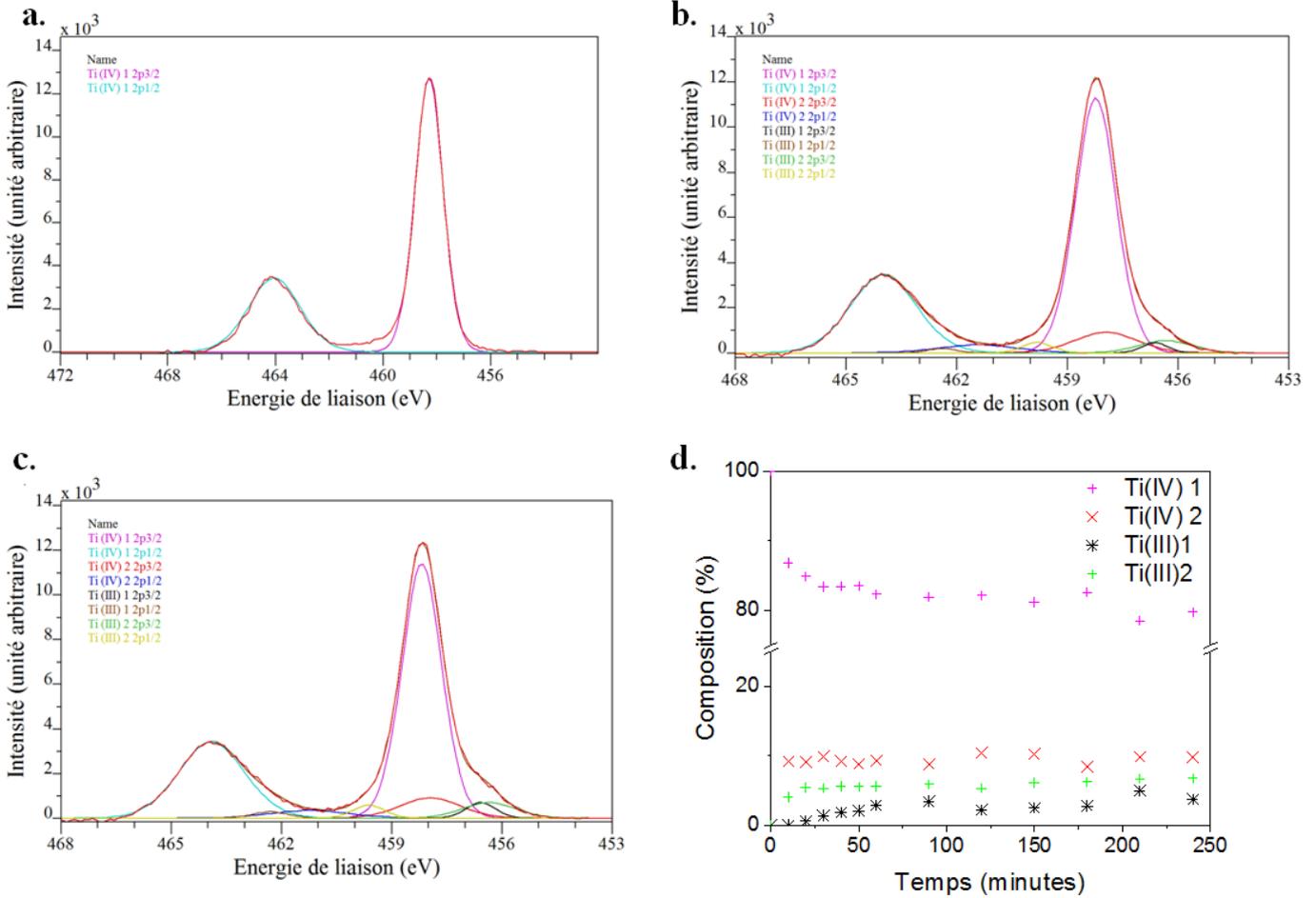
vecteur représentant le Ti(IV) seul, la position du pic est de 458,2 eV, et sera noté par la suite Ti(IV) pur. A l'inverse, lorsque le Ti(IV) est en présence de Ti(III) ce pic est situé à 457,9 eV, soit avec un décalage de 0,3 eV, et noté mélange de Ti(IV) et Ti(III). Dans ce dernier vecteur, les deux contributions relatives au Ti(III) et respectivement liées aux positions à 458,2 et 457,9 eV, sont situées dans le même massif et donc difficilement différenciables. C'est pour cela que les vecteurs ne peuvent pas être insérés de nouveau dans les spectres XPS et qu'il est nécessaire d'utiliser leurs énergies de liaison pour pouvoir affiner les différentes contributions observées.

Le vecteur mélange de Ti(IV) et de Ti(III) présente une particularité au niveau des composantes oxygénées. Le pic à une énergie de liaison plus élevée (donc représentatif des liaisons Ti-O-X ou C=O) présente une diminution drastique (passage d'une intensité de $50 \cdot 10^2$ pour le vecteur normal contre $6 \cdot 10^2$ pour le vecteur réduit). Il semblerait donc que ce soit cette composante la plus affectée par l'apparition des Ti(III).



Graph 3.8 : a. Spectres de zones Ti 2p et O 1s fusionnés pour 30 minutes et 13 heures de réduction; b. Vecteurs obtenus pour la description des pics de titane dans le spectre de zone du titane 2p pour un sol avec une hydrolyse de 3 DMF

La nouvelle composante de Ti(IV) est ensuite introduite pour décomposer les spectres ayant subi une réduction (Graph 3.9, a., b. et c.). Chaque processus électronique est donc décrit par 4 composantes : 2 Ti(IV) (dénommés Ti(IV)1 et Ti(IV)2 avec Ti(IV)2, la contribution obtenue par la méthode vectorielle) et 2 Ti(III) (Ti(III)1 et Ti(III)2, respectivement liées aux contributions Ti(IV)1 et Ti(IV)2), avec les contraintes en position décrites ci-dessus. Le taux de réduction final reste cohérent (10% d'espèces Ti(III) à la fin de la réduction) avec l'affinement réalisé avec une composante de Ti(IV). La réduction se fait majoritairement sur le Ti(IV) pur présent initialement (Graph 3.9, d.). La nouvelle contribution du Ti(IV) (Ti(IV)2) reste constante (10%) après les premières minutes de réduction. La contribution Ti(III)1 semble évoluer linéairement pendant 60 minutes pour atteindre 3%, alors que la contribution Ti(III)2 augmente rapidement et se stabilise après 30 minutes d'illumination à une valeur proche de 6%.

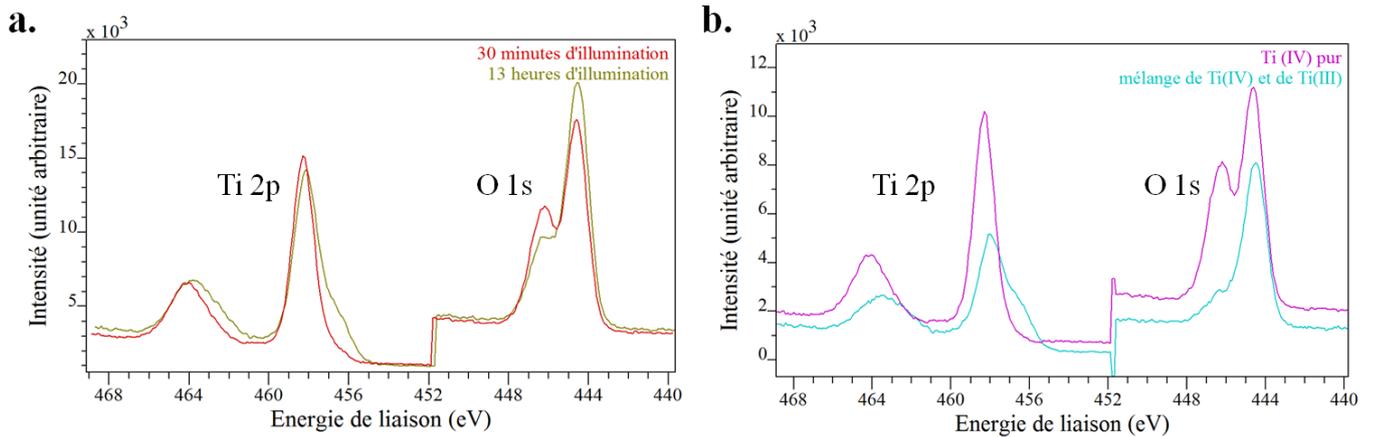


Graphe III.9 : Intégration des différentes composantes de Ti pour 0 minutes (a.), 2h (b.) et 4h (c.) de réduction et suivi de leur évolution dans le temps (d.) pour un sol avec une hydrolyse de 3 DMF

Puisque les résultats obtenus avec l'affinement classique (une seule contribution de Ti) et la méthode vectorielle (deux contributions de Ti) sont cohérents, la méthode vectorielle va également être appliquée au gel redispersé R3.

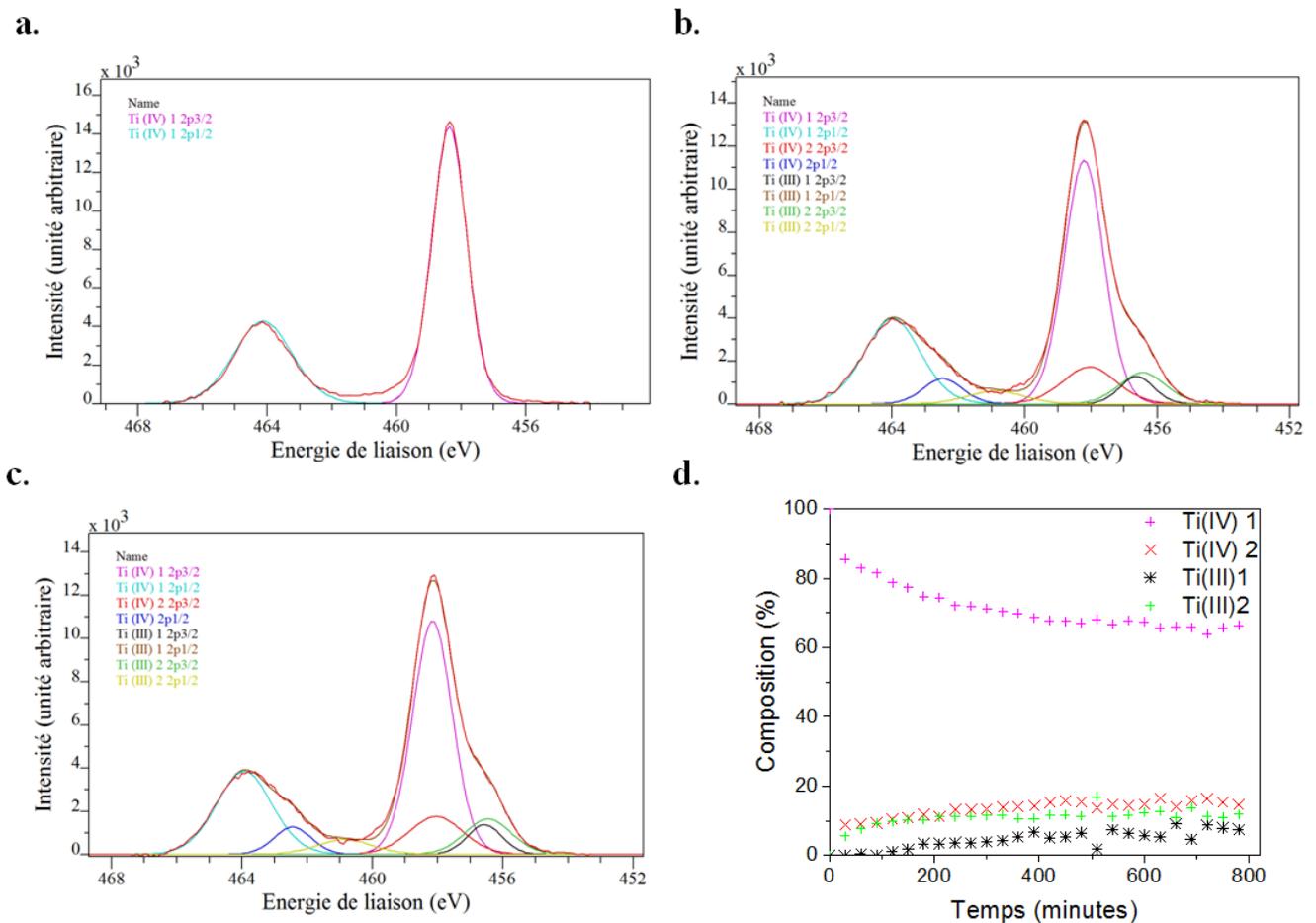
I.1.4.c. Application pour les couches déposées à partir d'un gel redispersé R3

Pour le gel redispersé R3, les spectres après 30 minutes et 13 heures de réduction sont ceux sélectionnés pour appliquer la différence pondérée. Les spectres de zone Ti 2p et O 1s sont donc fusionnés à partir de ces deux séries de mesures (Graphe III.10, a.). Au niveau du Graphe III.10 b., le décalage du pic du Ti(IV) est clairement visible entre les deux vecteurs obtenus. Le premier vecteur, dénommé Ti(IV) pur, présente un pic à une énergie de liaison de 458,2 eV tandis que le second vecteur présente un pic de Ti(IV) décalé de 0,2 eV, à 458,0 eV. Comme précédemment, les contributions Ti(III) seront obtenues à partir de la différence attendue avec les contributions Ti(IV). De manière similaire à ce qui a été observé avec le traitement du sol ayant subi une hydrolyse de 3 DMF, le pic caractéristique des liaisons Ti-O-X ou C=O présente une diminution drastique pour l'état réduit.



Graph III.10 : a. Spectres de zones Ti 2p et O 1s fusionnés pour 30 minutes et 13 heures de réduction; b. Vecteurs obtenus pour la description des pics de titane dans le spectre de zone du titane 2p pour un gel redispersé R3

Une fois les positions des pics de titane définies, il est possible d'améliorer l'affinement des spectres de zone, en intégrant cette nouvelle composante de Ti(IV) (dénommée par la suite (Ti(IV)2), et donc son homologue de Ti(III) (appelée Ti(III)2) (Graph III.11, a., b. et c.), avec ici aussi quatre composantes par processus. Le taux de réduction final obtenu avec ces quatre composantes est de 19% (contre 20% avec la méthode d'affinement classique).



Graph III.11 : Intégration des différentes composantes de Ti pour 0 minute (a.), 6h30 (b.) et 13h (c.) de réduction et suivi de leur évolution dans le temps (d.) pour un gel redispersé R3

La réduction se fait majoritairement sur le Ti(IV)1, avec un taux final de 70% et une diminution progressive alors que le Ti(IV)2 issu de la méthode vectorielle se stabilise au bout de 400 minutes de réduction à une valeur légèrement supérieure à 10% (Graphe III.11, d.). Les composantes réduites présentent également des évolutions différenciées. La première contribution Ti(III)1, liée au Ti(IV)1, présente une augmentation faible mais constante au long de la réduction tandis que la seconde contribution Ti(III)2, liée au Ti(IV)2 se stabilise rapidement (au bout de 20 minutes de réduction) à une valeur avoisinant 10%.

I.1.4.d. Conclusion sur la méthode vectorielle

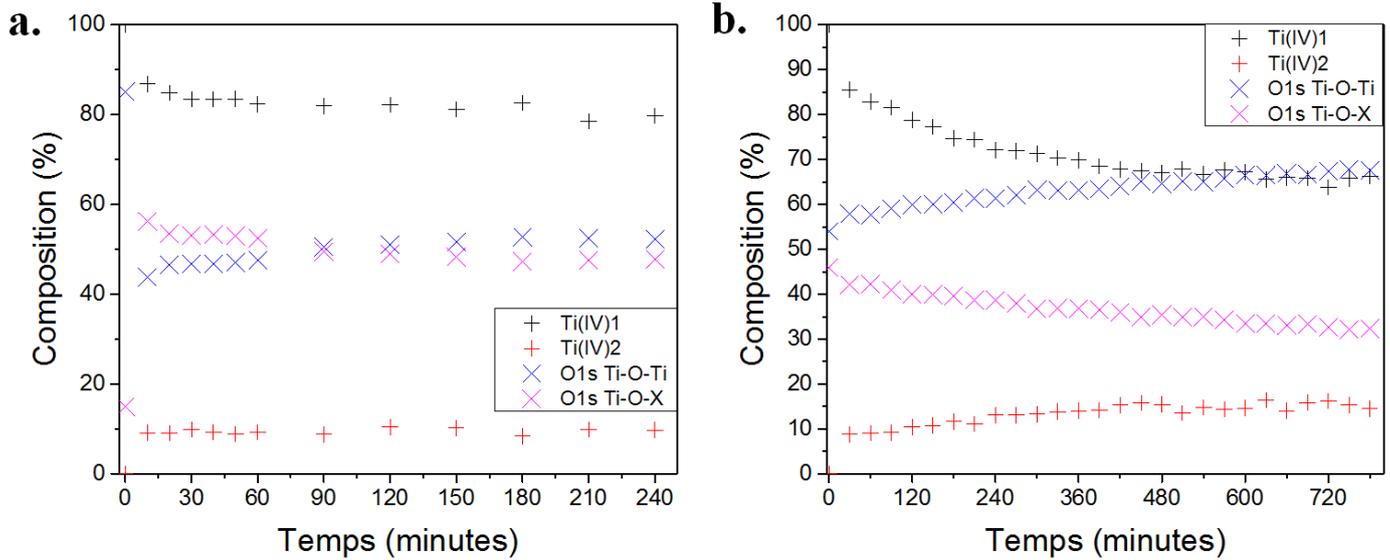
La méthode vectorielle permet donc de confirmer certaines hypothèses, qui ne sont pas forcément accessibles de manière intuitive, notamment à travers la confirmation du décalage du pic de Ti(IV) sous réduction, ainsi que la confirmation de seulement deux contributions d'oxygène et non de trois. Il est d'ailleurs possible d'élucider la nature de la seconde contribution d'oxygène. Au vu de la différence (2,4 eV) avec l'autre contribution oxygénée représentative des liaisons Ti-O-Ti du réseau d'oxyde de titane, la seconde contribution est typique des liaisons Ti-O-X.

Les deux formulations présentent des profils de réduction similaires, avec deux composantes de titane (IV) dans les deux cas, même si la cinétique des films avec une hydrolyse de 3 DMF semble plus efficace que celle des gels redispersés.

La présence des deux composantes pour chaque état de réduction du titane pourrait être liée aux deux composantes d'oxygène observées. En effet, lorsque les contributions de l'oxygène (Ti-O-Ti et Ti-O-X) sont tracées en fonction du temps d'illumination avec les deux contributions du Ti(IV) (Ti(IV)1, la contribution standard et Ti(IV)2, celle obtenue par méthode vectorielle), il ressort que les contributions Ti-O-Ti augmentent de manière similaire à celle de la contribution de Ti(IV)2 obtenue par la méthode vectorielle. La contribution Ti-O-X quant à elle diminue légèrement, tout comme la contribution du Ti(IV)1 (Graphe III.12). Dans le cas du sol TiDMF avec 3 DMF hydrolysés, il faut cependant faire abstraction du premier point de mesure des spectres de l'oxygène O 1s pour observer cette tendance.

Grâce à cette interprétation, il est possible de définir la nature des Ti générés par la méthode vectorielle, et surtout leur environnement chimique. Le Ti(IV)1 peut être considéré comme étant localisé dans le réseau hybride ou localisé en surface, puisqu'il se trouve être affecté par la photoréduction. Il sera majoritairement lié à des oxygènes engagés avec une liaison Ti uniquement (contribution Ti-O-X), puisque ces ligands seront plus affectés par le temps d'illumination. Le Ti(IV)2 est, quant à lui, engagé dans un réseau d'oxyde avec un degré de condensation élevé. Il est en effet majoritairement relié à des oxygènes eux-mêmes reliés à deux titanes.

Une différenciation des composantes du titane est donc possible une fois la réduction entamée, grâce à la méthode vectorielle.



Graphes III.12 : Evolutions des composantes du Ti (IV) 2p 3/2 (+) et des composantes de O 1s (x) en fonction du temps d'illumination pour un sol de TiDMF avec 3 DMF hydrolysés (a.) et un gel redispersé R3 (b.)

1.1.5. Conclusion

Les différences observées entre les deux formulations sont minimales et les mêmes processus de réduction ont été observés dans les deux cas. Il est donc possible d'envisager l'utilisation de films redispersés pour des applications nécessitant des faibles épaisseurs, qui ne sont pas atteignables avec des sols vieillissants ou frais.

I.2. Imagerie

1.2.1. Techniques de l'imagerie XPS

La spectroscopie de photoélectrons permet également de suivre par imagerie l'évolution spatiale des formulations des couches minces étudiées. Envisagée au début des années 1980, mais réellement exploitée à partir des années 2000, cette technique présente l'avantage de pouvoir déterminer de façon quantitative, notamment pour des échantillons hétérogènes, une distribution des espèces chimiques sur la surface des échantillons⁴. Ici, elle sera utilisée pour élucider le rôle de l'ion chlorure, information qui n'a pas pu être obtenue à partir des mesures XPS réalisées précédemment.

1.2.1.a. Mesures

Pour préparer une mesure, huit paramètres doivent être définis. Tout d'abord, il est nécessaire de définir une zone spatiale de mesure de l'échantillon : pour cela, le centre et la taille de l'image (et donc de la zone analysée) doivent être déterminés, ainsi que le nombre de points par images (pixel) mesurés. Une fois cette zone spatiale définie, la résolution spatiale et le temps de mesure pour chaque point doivent être spécifiés. Il faut également fixer les paramètres énergétiques, notamment les bornes d'énergie de la zone mesurée, l'énergie constante de discrimination des

électrons ainsi que le pas de mesure en énergie. Expérimentalement, il faut se positionner à une énergie de liaison propre à un élément présent (déterminé notamment lors de mesures de spectres larges). Afin d'obtenir des données quantifiables par la suite, il est nécessaire d'acquérir un ensemble d'images de chaque élément présent dans le spectre large.

De l'imagerie par XPS, deux sortes de présentations des résultats peuvent être réalisées. La première consiste à générer des images dites élémentaires, dans lesquelles une cartographie des éléments présents en surface est réalisée. Pour cela, il est nécessaire de se positionner à une énergie de liaison propre à un élément présent. La répartition spatiale des éléments est obtenue par cette méthode. Les images peuvent par la suite être reconverties en spectres. Pour cela, une gamme d'énergie est choisie, dans laquelle se trouve un pic d'énergie de liaison définie. Les intensités d'un pixel unique ou d'un groupe de pixels sont ensuite tracées en fonction de l'énergie, permettant ainsi d'obtenir des spectres de petites zones issues de l'image.

I.2.1.b. Traitement des données

Pour traiter les données acquises en imagerie, la communauté s'est basée sur des approches mathématiques. En effet, de par le nombre important d'images générées, le travail de traitement de données est conséquent. Un des problèmes majeurs de l'imagerie reste que les données obtenues présentent des intensités très faibles. Pour obtenir des intensités équivalentes à celles obtenues en mode spectroscopique, les temps de mesures seraient trop longs (de l'ordre de plusieurs semaines pour une image). Une part importante du travail consiste donc à extraire l'information afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Plusieurs méthodes ont donc été développées et peuvent être associées les unes aux autres dans l'optique d'un gain de temps. Un des exemples de traitements de données est une méthode itérative se basant sur une décomposition en valeurs singulières et une analyse en composantes principales, mise au point par John Walton et Neal Fairley et a été appliquée ici⁵. Il s'agit d'une méthode statistique appliquée à l'ensemble des données qui contribue à identifier sur l'échantillon les zones de composition chimique équivalente. Chaque point de l'image est défini par sa position et l'intensité du signal mesuré à cette position, dans un intervalle d'énergie d'un processus d'émission de photoélectrons d'intérêt. Le principe du traitement des images obtenues est de regrouper tous les pixels équivalents. La taille de l'image est d'abord réduite, en additionnant des pixels (transformation de quatre pixels en un). Il est ensuite nécessaire de recentrer ces données en appliquant un filtre, Outlier Filter, qui permet également d'augmenter l'intensité. Pour cela, l'intensité d'un pixel est comparée à celle de son environnement. Si sa valeur diffère de 70% par rapport à la valeur moyenne des 8 pixels l'environnant, alors son intensité est changée pour cette valeur moyenne. Cette opération est répétée cinq fois dans le but de regagner en intensité. Une fois l'intensité maximisée, une méthode mathématique statistique : la décomposition en valeur singulière couplée à l'analyse en composante principale, est appliquée à l'ensemble des données, dans le but de définir un nombre minimum de facteurs qui puissent les représenter. Cette décomposition permet de déterminer les zones de composition chimique équivalente puis, en impliquant les facteurs de sensibilité relatifs à chaque élément et la fonction de transfert du spectromètre, des spectres quantitatifs et des images quantitatives sont obtenues (cette fonction mathématique peut aussi bien être appliquée sur les spectres que sur les images). Ce même travail peut par la suite être répété pour obtenir la nature chimique de chaque

contribution. L'avantage de ce couplage de méthodes est un gain de temps considérable, aucun calcul n'ayant excédé les dix minutes. Grâce à cette méthode d'analyse, il est possible d'extraire un maximum d'informations tout en ayant un gain de temps considérable.

I.2.2. Application au couches minces de TiDMF

Les échantillons de TiDMF peuvent présenter une hétérogénéité importante due à la présence, ou non, de la bande intermédiaire. Les paragraphes précédents ont permis de voir une évolution de formulation au cours et après la réduction du Ti (IV), notamment au niveau des espèces chlorées.

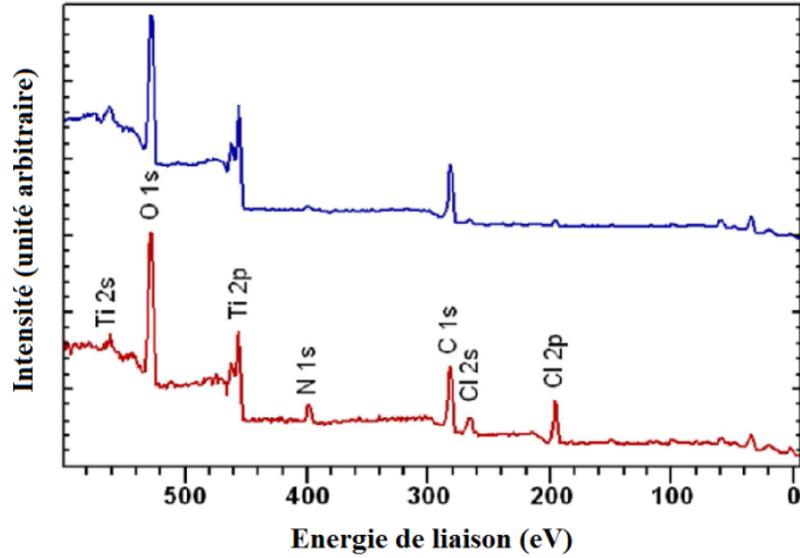
I.2.2.a. Descriptif technique

Les échantillons, des couches minces de TiDMF redispersé R3, ont été réduits *ex situ* à l'aide d'une diode électroluminescente émettant dans l'UV à 365 nm, pendant une nuit en boîte à gants. Certaines parties ont été masquées, afin d'obtenir sur le même échantillon une partie réduite et une partie non réduite. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Vincent Fernandez sur un spectrophotomètre Axis Nova Kratos. Les acquisitions ont été obtenues en utilisant le mode imagerie, associé à un miroir analyseur sphérique. Les images de spectres larges ont été obtenues en utilisant une énergie de discrimination de 160 eV, avec un pas d'énergie de 1 eV et enregistrées avec une résolution de 128 pixels x 128 pixels par image. Les images de haute résolution ont été mesurées avec une énergie de discrimination de 40 eV (avec un pas d'énergie de 0,2 eV) et enregistrées avec une résolution de 256 pixels x 256 pixels par image. Toutes les images enregistrées l'ont été sur une zone de 900 x 900 μm^2 . Les résultats présentés par la suite ont été obtenus à une frontière entre une zone illuminée et une zone non illuminée.

Les données ont été traitées en utilisant la méthode présentée dans le paragraphe I.2.1.b, sur le logiciel CasaXPS en collaboration avec Vincent Fernandez, John Walton et Neal Fairley⁵.

I.2.2.b. Résultats

Dans un premier temps, les images collectées sont utilisées pour recréer des spectres larges, permettant ainsi de cibler deux régions : une présentant les composés contenant du chlore et de l'azote en quantité importante et une présentant des taux moindres de ces éléments (Graphe III.13). Ces spectres larges ont été obtenus à partir d'images enregistrées sur deux positions à la frontière zone illuminée/zone non illuminées, présentant des quantités de chlore différentes, pour voir l'influence de ces quantités de chlore sur le spectre du titane et de la bande de valence.



Grphe III.13 : Spectres larges obtenus par la construction d'images de deux localisations différentes

Ces spectres larges sont ensuite sélectionnés en énergie en vue de disposer des informations sous forme de cartographies (Figure III.3), afin d'étudier la répartition spatiale des éléments. Une zone retient particulièrement l'attention : au niveau du centre des images, il existe une région riche en chlore et en azote (contraste orange), montrant une déplétion des autres éléments (contraste vert). Il est donc possible d'identifier les spectres larges obtenus dans le Grphe III.12 par rapport à la cartographie. Le spectre rouge présentant des pics caractéristiques du chlore et de l'azote correspondant donc à la zone riche en chlore et en azote dans le centre de l'échantillon et le spectre bleu correspond quant à lui à un point présent en dehors de la zone centrale enrichie en chlore et en azote.

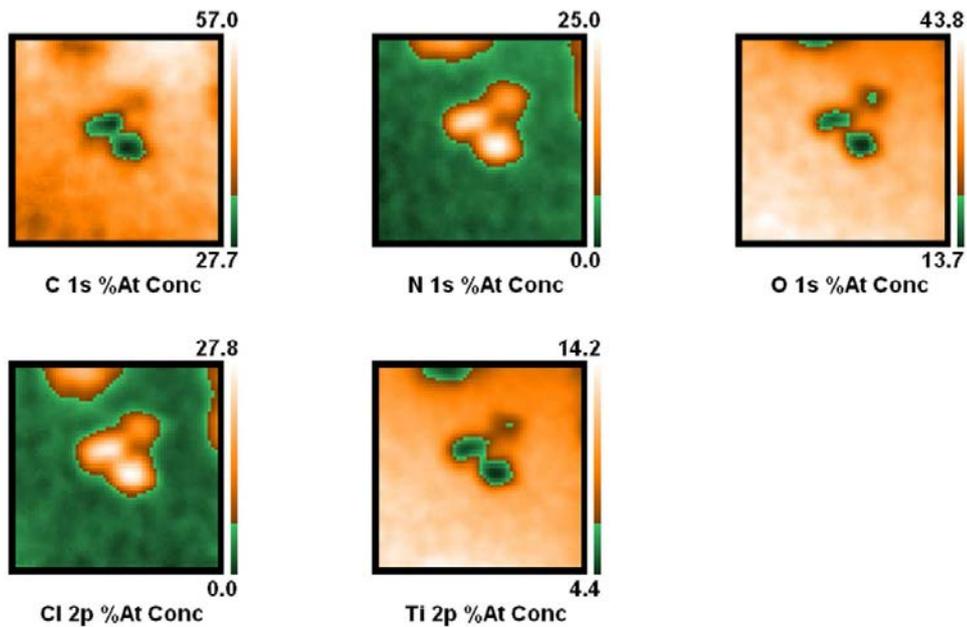


Figure III.3 : Cartographie élémentaire 900 x 900 μm² correspondant à différentes gammes d'énergies

Comme il a été constaté dans le paragraphe I.1.2 de ce chapitre, la présence d'amine est détectable dans le signal des spectres N 1s et est générée selon l'Equation II.7 du Chapitre II. Pour aller plus loin, la cartographie a été établie en discriminant les deux positions de l'azote existantes (Figure III.4) de manière à générer un contraste chimique. Les images de l'azote ont respectivement été enregistrées entre 405,68 et 401,80 eV pour la zone N 1s a (DMACl) et entre 401,80 et 394,39 eV pour la zone N 1s b (DMA). De par ces données, il est possible de revenir à la nature chimique de ces liaisons : le N 1s a correspond au $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ du DMACl, qui sort à 402,0 eV et à 400,0 eV, il est possible de trouver le signal du $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ du DMA⁷. Le contraste orange sur cette carte est bien corrélé à celui du chlorure sur la carte du chlore ce qui confirme que la présence d'azote (N 1s) associé au DMACl est donc bien corrélée avec la présence de chlore (également issu du DMACl). La correspondance avec le carbone est plus délicate à mettre en évidence car les liaisons C-N ou C-O ne sont pas suffisamment discriminées en énergie pour faire ressortir le contraste associé aux liaisons C-N seules.

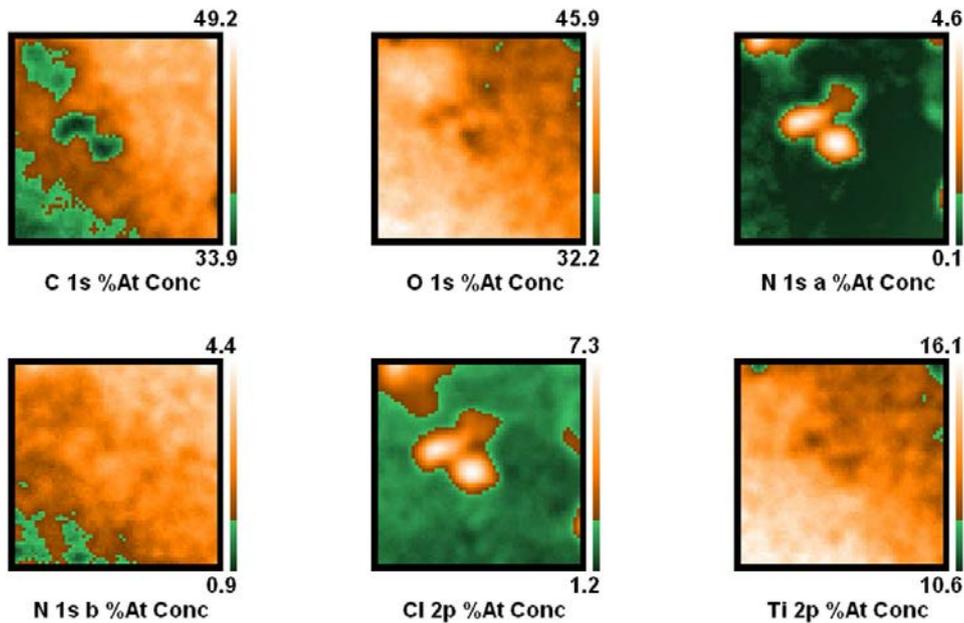
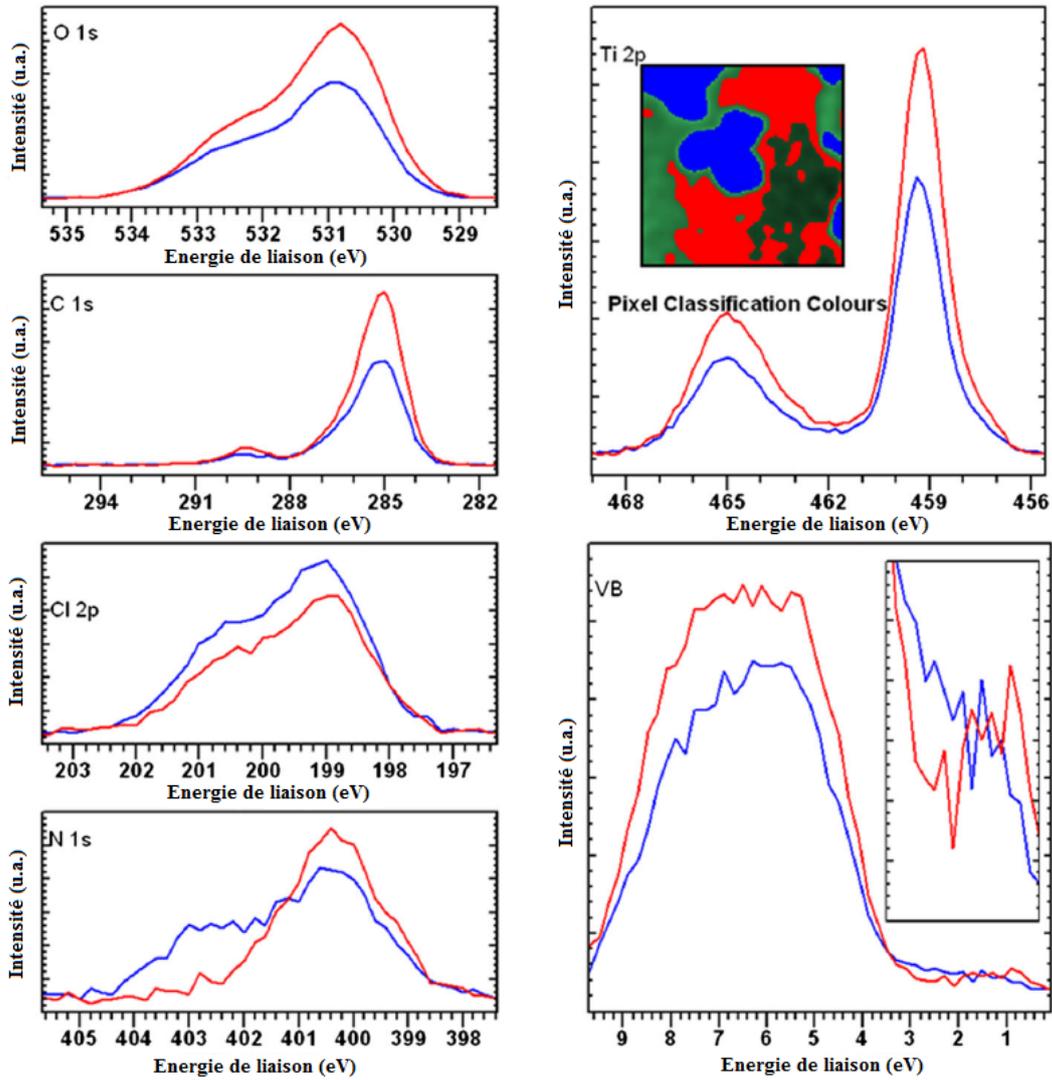


Figure III.4 : Images élémentaires résolues chimiquement correspondant à différentes gammes d'énergie

Pour corréler ces informations, les images élémentaires résolues chimiquement ont été transformées en spectres (Graphe III.14). En se focalisant sur les spectres de zone du titane et de la bande de valence, il est possible de voir une différence entre les zones avec un fort enrichissement en chlorure (soit une présence de DMACl) et les autres. En effet, les spectres avec un fort taux de Cl^- (représentés en bleu) ne présentent ni réduction du Ti(IV) en Ti(III) ni présence de la bande intermédiaire, contrairement aux spectres issus de la zones avec une déplétion en chlore (spectres rouge). Il est possible de voir une légère réduction du Ti(IV) en Ti(III) pour les spectres rouges, notamment dû à des élargissements des pics Ti 2p 3/2 (apparition d'un pic à 457 eV) et Ti 2p 1/2 (apparition d'un pic à 463 eV) au niveau de leurs bases. La croissance d'une bande intermédiaire est également visible dans la région de 2 à 0 eV. La faible proportion de cette bande intermédiaire peut s'expliquer par une remise à l'air des échantillons avant introduction dans la chambre d'analyse de l'XPS.



Graphe III.14 : Spectres de zones d'énergie de discrimination de 40 eV correspondant aux images de la Figure III.3, avec la région riche en chlore représentée par les spectres bleus (et sur la cartographie) et la région présentant une déplétion en chlore représentée par les spectres rouges

1.2.3. Conclusion sur l'imagerie

De par les résultats obtenus en imagerie, il est possible de corréler la diminution du DMACI et l'apparition de la bande intermédiaire. Une méthode de calcul plus rapide a été mise en place pour traiter ces multiples données obtenues.

1.3. Conclusion sur le mécanisme de photoréduction sous ultraviolette

Sous ultraviolette, la réduction du Ti(IV) en Ti(III) entraîne des changements de formulations de la partie organique des couches minces de TiDMF, en impactant essentiellement les espèces DMACI et les méthanoates. L'imagerie XPS a également permis de corréler les différentes contributions, en se plaçant sur une zone particulièrement riche en DMACI. La diminution du DMACI semble liée à l'apparition de la bande intermédiaire. Cependant les résultats présentés ici ont été obtenus sous ultraviolette. Il semble nécessaire d'examiner les évolutions à une pression ambiante.

II. *Suivi de l'évolution de la partie organique par Infra-Rouge*

Comme il a été vu en XPS, l'apparition de la bande intermédiaire dans le matériau TiDMF engendre des changements de formulation aussi bien pour la partie inorganique qu'organique. Afin d'approfondir les changements opérés dans la partie organique, des mesures par réflexion diffuse en Infra-Rouge sont réalisées, sous différentes atmosphères.

II.1. Mesures Infra-Rouge

II.1.1. *Descriptif technique*

Les échantillons sont placés dans une enceinte close, étanche vis-à-vis de l'extérieur, surmontée d'un dôme avec deux fenêtres de KBr et une fenêtre en quartz. Une lampe UV (365 nm) est placée devant la dernière fenêtre du dôme et l'illumination est réalisée en continu. Les films de TiDMF sont déposés sur des substrats de silicium dopés p. Plusieurs formulations sont testées, pour voir leurs évolutions au fur et à mesure de la réduction, à raison d'un spectre toutes les 5 minutes, jusqu'à ce que l'évolution atteigne un équilibre. Afin d'éliminer l'évolution due à des paramètres autres que l'illumination (rayonnement Infra-Rouge, atmosphère...), des mesures sans dispositifs d'illumination ont été réalisées dans le temps. Il s'avère que les interférences présentes dans le milieu n'ont aucun impact sur les mesures des spectres Infra-Rouge.

Plusieurs séries de mesures ont été réalisées, sous des atmosphères différentes : atmosphère ambiante, atmosphère sèche et sous vide secondaire. Puisqu'une réduction a lieu au fur et à mesure de l'évolution, il est important de pouvoir contrôler l'atmosphère de la cellule dans laquelle les mesures sont réalisées, ou tout au moins, son imperméabilité à l'oxygène, afin d'éviter toute ré-oxydation.

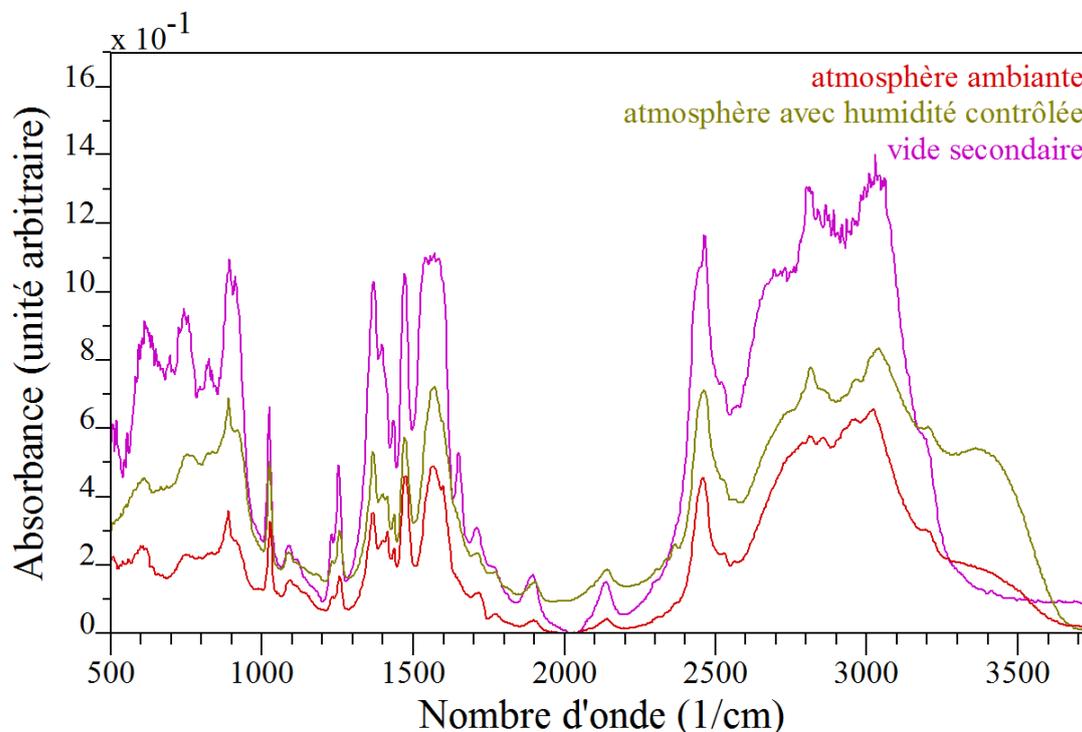
Pour traiter les données, le logiciel CasaXPS a été utilisé. Les fonds continus ont été soustraits soit à partir de la fonction minimum (en prenant le minimum des spectres enregistrés), soit à partir de fonction linéaires. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Bernard Humber et Jean-Yves Mevellec (IMN).

II.1.2. *Films non redispersés*

Une première série de mesures a été réalisée sur des couches minces de sol vieilli avec 3,4 DMF hydrolysés, déposées sur des substrats de silicium dopé p, par spin coating, de telle sorte à obtenir des films de 1 μm d'épaisseur. Les mesures réalisées sous atmosphère sèche l'ont été grâce à l'introduction de silica gel à l'intérieur de la cellule. Les mesures sous vide secondaire ont été réalisées en connectant la cellule à un système de pompage avec un piège à azote.

Il est possible de retrouver les bandes de vibration Infra-Rouge (et leurs identifications) des espèces présentes dans les couches minces de TiDMF dans le Tableau II.8 (Chapitre II). Avant tout, il convient de noter que les couches sont très similaires avant le début de la réduction

(Graphe III.15), et ce, même sous vide secondaire. Seul l'effet de l'humidité est notable sur la bande de vibration d'élongation ν O-H des hydroxydes et de l'eau de 3300 à 3500 cm^{-1} . Il est à noter que l'effet du vide ne permet pas de désorber totalement les espèces mobiles identifiées dans le Chapitre II, tel que le DMF.

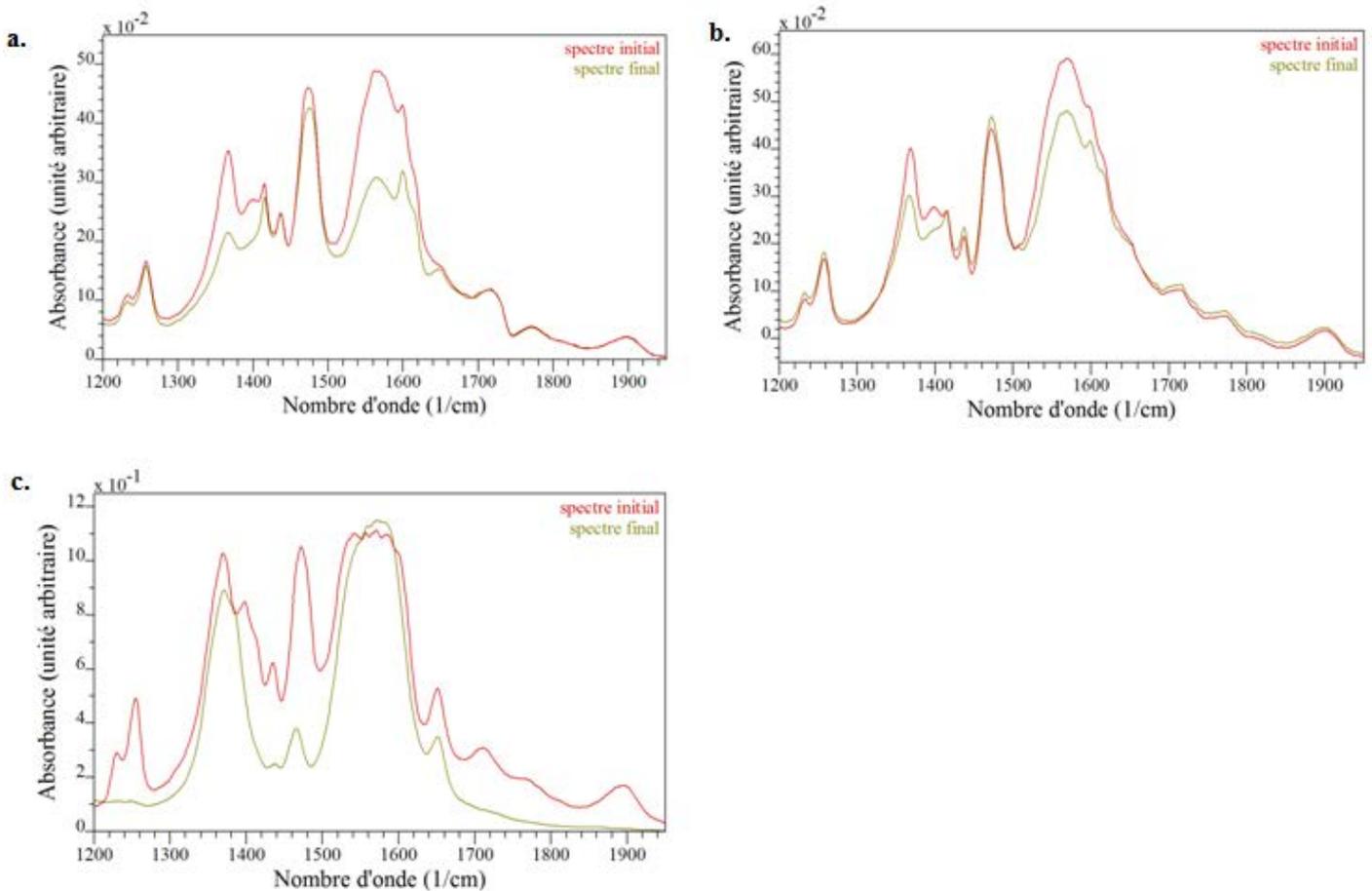


Graphe III.15 : Spectres Infra-Rouge des couches de TiDMF sous différentes atmosphères avant réduction, après 30 minutes de mise à l'équilibre

Au fur et à mesure de la réduction, des changements sont observés spécifiquement dans deux régions (Graphe III.16), quelle que soit l'atmosphère dans laquelle les spectres ont été enregistrés. Dans une première région de 1200 à 1950 cm^{-1} , une diminution de l'intensité de certaines bandes de vibration est observée. Les bandes de vibration impactées par la réduction des couches de TiDMF, notamment l'acide méthanoïque et le DMACl, sont répertoriées dans le Tableau III.2 pour les différentes atmosphères dans lesquelles les mesures ont été effectuées. Une nuance dans les évolutions est cependant observée selon la nature de l'atmosphère. Certaines bandes de vibration ne présentant aucun changement sous atmosphère ambiante diminuent lorsque l'atmosphère est asséchée. Cette tendance est confirmée lorsque des mesures sous vide secondaire sont réalisées.

Tableau III.2: Bande de vibrations Infra-Rouge évoluant dans la région de 1200 à 1950 cm^{-1} sous l'effet d'une réduction des couches minces de TiDMF sous différentes atmosphères, avec /, une bande de vibration non affectée

Bandes de vibration (cm^{-1})	Attribution	Atmosphère ambiante	Atmosphère sèche	Atmosphère sous vide secondaire
1230	*	/	/	Diminution
1254	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF	/	/	Diminution
1369	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF	Diminution	Diminution	Diminution
1396	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate	Diminution	Diminution	Diminution
1414	$\delta(CH_3)1$, DMF	Diminution	Diminution	Diminution
1472	$\delta(CH_3)$, DMA^+	Diminution	Diminution	Diminution
1570	TiDMF	Diminution	Diminution	Diminution
1598	Bande de vibration non attribuée	Diminution	Diminution	Diminution
1651	$\nu(C=O)$, DMF	/	Diminution	Diminution
1712	$\nu_{as}(CO)$ dimère, HCOOH	/	/	Diminution
1773	$\nu_{as}(C=O)$ dimère, HCOOH	/	/	Diminution
1898	DMA^+	/	/	Diminution

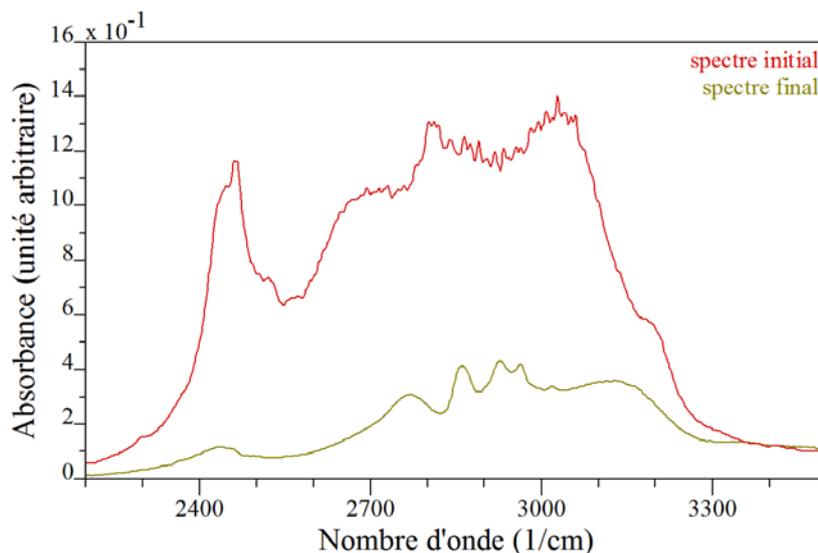


Graphe III.16 : Spectres Infra-Rouge des couches de TiDMF avant (spectre initial) et après (spectre final) réduction sous différentes atmosphères : (a.) atmosphère ambiante, (b.) atmosphère avec contrôle de l'humidité et (c.) atmosphère sous vide secondaire, dans les régions de 1200 à 1950 cm^{-1}

Une seconde région est affectée dans la zone de 2400 à 3500 cm^{-1} . Du fait de la nature des bandes de vibration (liaisons ν_{as} et ν_{s} des CH du DMF et du DMA^+), il est difficile de faire une attribution exacte des bandes de vibration présentes et des espèces associées. Comme pour la première région, un effet de l'atmosphère de mesure est relevé. Le changement (au niveau des intensités mais également des bandes de vibration) est beaucoup plus drastique dans le cadre des mesures sous vide secondaire. Ces différences peuvent s'expliquer par l'évacuation des espèces impactées par la réduction, aspirées par le système de pompage et condensées dans le piège à azote. Dans le cas des mesures réalisées sous atmosphères ambiante et contrôlée, seule une diminution de l'intensité est observée dans cette région. Pour expliquer cette différence, il est nécessaire de formuler une hypothèse.

Lors de la réduction, les intensités diminuent, ce qui est signe de désorption d'espèces. La présence du piège d'espèces permet donc de récupérer ces espèces. Dans le cas des atmosphères ambiante et contrôlée, il est donc possible d'imaginer que ces espèces désorbées peuvent se réadsorber à la surface des couches minces de TiDMF, expliquant ainsi les nuances dans les évolutions.

Une focalisation sur la région 2750-3000 cm^{-1} est donc plus intéressante dans le cadre des mesures réalisées sous vide secondaire (Graphe III.17). Après réduction de la couche de TiDMF, les bandes de vibration sont mieux définies. Il est notamment possible de retrouver deux bandes de vibration du DMF à 2861 et 2927 cm^{-1} .

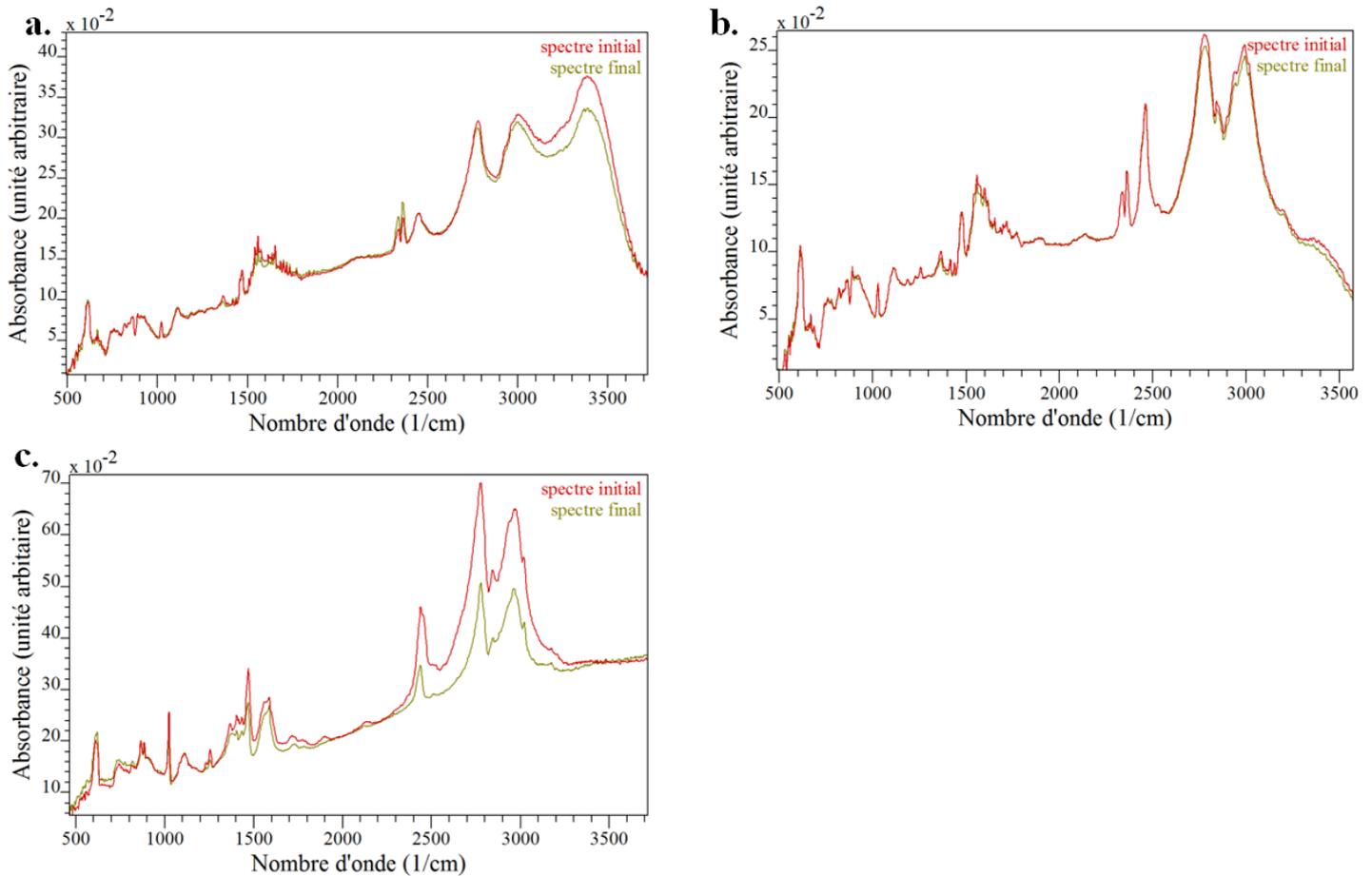


Graphe III.17 : Spectres Infra-Rouge des couches de TiDMF avant (spectre initial) et après (spectre final) réduction sous vide secondaire, dans les régions de 2200 à 3500 cm^{-1}

Les espèces étant affectées par la réduction semblent donc être majoritairement le DMACI et l'acide méthanoïque et ses dérivés. Les bandes de vibration du DMA^+ ne sont pas visibles dans le spectre réduit. En effet, dans la région de 2200 à 3500 cm^{-1} , elles sortent théoriquement à 2455, 2530, 2764, 2845, 2899, 2937, 2983 et 3015 cm^{-1} . Aucune de ces bandes de vibration ne correspond à ce qui est observé dans la région 2200 – 3500 cm^{-1} des couches minces de TiDMF réduit sous vide. Pour étayer ces hypothèses, des traitements mathématiques seront appliqués aux spectres Infra-Rouge à l'aide de la méthode vectorielle, afin de conclure.

II.1.3. Films redispersé R3

Des échantillons de gels redispersés R3 (soit 2 mL de sol vieilli, avec une hydrolyse de 3,4 DMF, redispersés dans 6 mL de DMF), d'une épaisseur égale à 500 nm, ont également été mesurés sous les différentes atmosphères (Graphe III.18), présentées précédemment après être restés au moins 30 minutes dans ces atmosphères. Contrairement aux échantillons de sols vieillis, seules les données sous vide secondaire montrent une évolution sous réduction. Par ailleurs, seule la région de 2200 à 3500 cm^{-1} est affectée par une réduction, notamment par une perte d'intensité. Ces différences entre le sol vieilli et le gel dispersé peuvent s'expliquer par le fait que les gels redispersés sont plus riches en DMF, les spectres sont donc majoritairement dominés par le solvant.



Graphe III.18 : Spectres Infra-Rouge des couches de TiDMF avant (spectre initial) et après (spectre final) réduction sous différentes atmosphères : (a.) atmosphère ambiante, (b.) atmosphère avec contrôle de l'humidité et (c.) atmosphère sous vide secondaire

Le maintien sous vide secondaire doit entraîner une désorption du solvant ce qui permet donc de mieux mettre en évidence les évolutions liées à la réduction du titane, sous illumination UV. Cependant les changements restent faibles, alors que les changements observés pour les sols présentant une hydrolyse de 3,4 DMF (paragraphe II.1.2) sont importants et feront l'objet d'un traitement de données particulier par la suite.

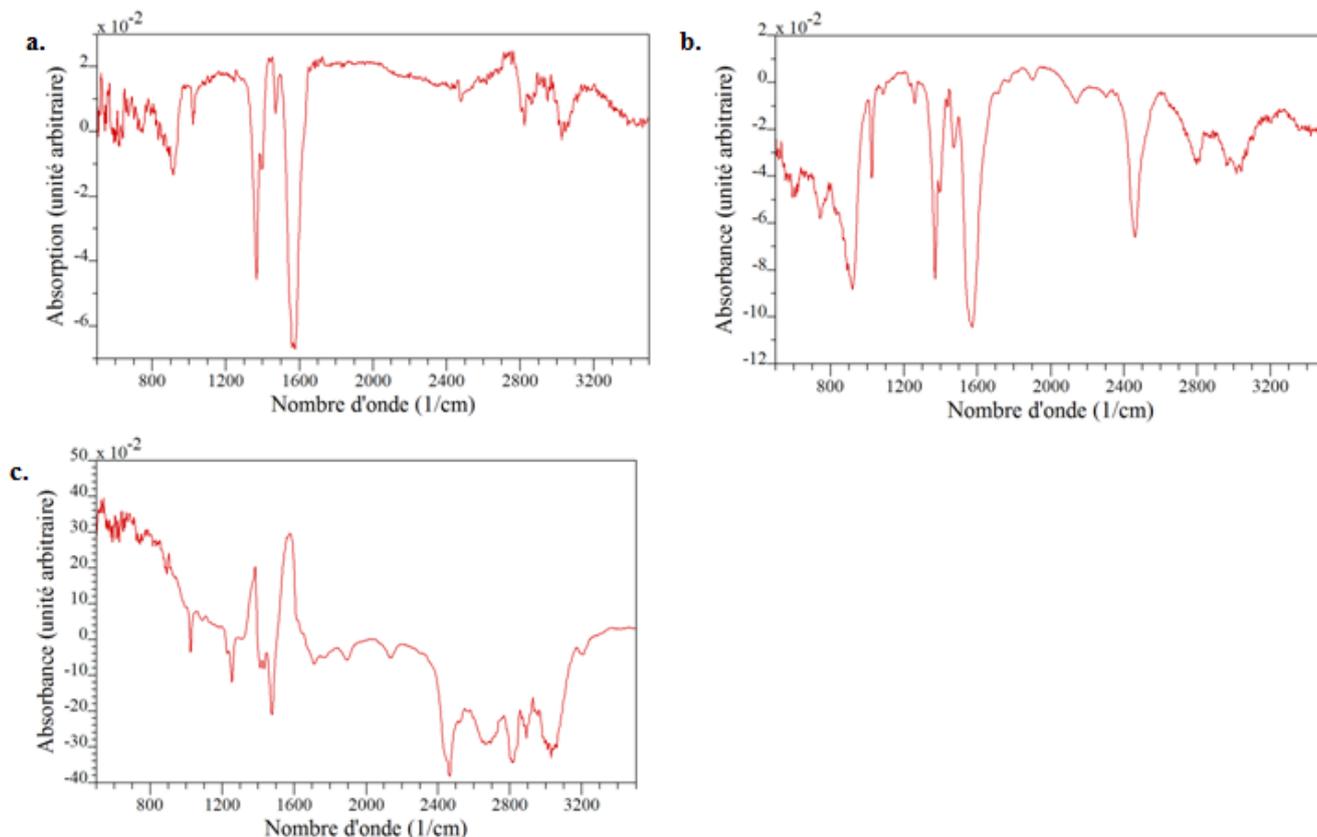
II.2. Analyse par méthode vectorielle

Pour traiter les données, la méthode vectorielle est une nouvelle fois appliquée aux spectres des sols vieilliss. Comme dans le Chapitre II, l'état initial est un état connu et il est possible de définir un des vecteurs par cet état. L'état final est constitué d'une proportion de l'état initial et d'une autre proportion d'un autre état, qui sera déterminé avec la méthode vectorielle. L'état initial est ici représentatif d'un état neutre, sans oxydation ni réduction. Le second état est un état dit réduit, et représentera la proportion de TiDMF qui aura été réduit après illumination. C'est dans cet état réduit que les bandes ayant été affectées par le processus de réduction peuvent être identifiées. La méthode vectorielle permettra donc de déterminer cet état intermédiaire, non accessible expérimentalement.

En reprenant les données présentées au paragraphe II.1, il est possible de voir que ce sont les espèces DMACl et acide méthanoïque qui sont affectées par la réduction et que le rayonnement X sous XPS n'affecte pas ces espèces. Afin de confirmer cette hypothèse, l'utilisation de la méthode vectorielle permettrait d'identifier les bandes de vibration impactées par la réduction du Ti(IV) en Ti(III), notamment par la détermination du vecteur médian (vecteur obtenu par méthode vectorielle permettant d'identifier les bandes de vibrations évoluant). Des changements sont visibles quelle que soit l'atmosphère utilisée. Une étude comparative entre les différentes atmosphères est menée ici, dans le but de déterminer les vecteurs réduits et neutres et de les réinjecter par la suite dans les spectres Infra-Rouge enregistrés afin d'obtenir un taux de réduction dans les films.

II.2.1. Etude des vecteurs médians

Pour chaque échantillon présenté précédemment, une différentiation est appliquée entre les spectres initiaux et finaux, avec un facteur d'interpolation de 0,5 (donc génération de 201 vecteurs potentiels). Les vecteurs médians (Graphe III.19 et Tableau III.3) permettent d'identifier les bandes de vibration diminuant (pics négatifs) et celles augmentant (pics positifs) et, ainsi, confirmer que les espèces majoritairement impactées par la réduction sont le DMACl, l'acide méthanoïque et les carboxylates formés à partir de l'acide méthanoïque. Au vu du bruit de fond généré dans la région de 500 à 700 cm^{-1} , il est compliqué de déterminer spécifiquement quelles bandes de vibration ont été impactées par la réduction. Un comportement différent est observé pour les vecteurs médians issus des mesures réalisées sous vide secondaire. En effet, le DMF est également impacté, notamment au travers des bandes de vibration à 1254 et 1414 cm^{-1} .



Graphes III.19 : Vecteurs médians obtenus à partir d'un facteur d'interpolation 0,5 pour différentes atmosphères : (a.) atmosphère ambiante, (b.) atmosphère sèche et (c.) atmosphère sous vide secondaire

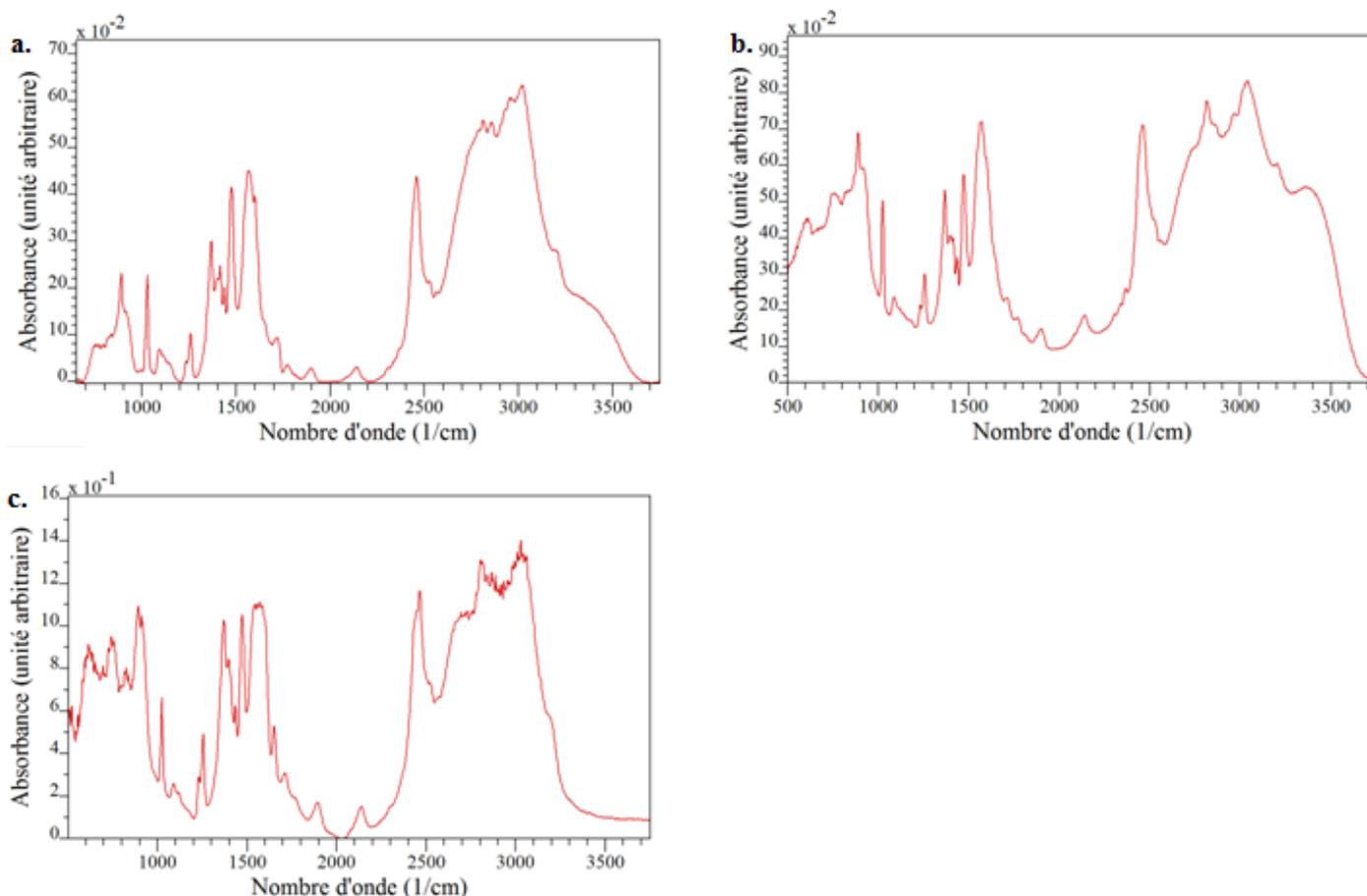
Tableau III.3 : Identification des bandes de vibration Infra-Rouge des vecteurs médians pour différentes atmosphères

Bandes de vibration (cm^{-1})	Identification	Atmosphère ambiante	Atmosphère sèche	Atmosphère sous vide secondaire
918	$\delta(OH)_{oop}$ (Dim), HCOOH	Diminution	Diminution	/
1024	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA^+	Diminution	Diminution	Diminution
1230	$\rho(CH_3)$, DMA^+	/		Diminution
1254	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF	/	Diminution	Diminution
1369	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF	Diminution	Diminution	Augmentation
1396	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate	Diminution	Diminution	
1414	$\delta(CH_3)I$, DMF	/	/	Diminution
1434	$\delta_{as}(CH_3)_{oop}$, DMF	/	/	Diminution
1472	$\delta(CH_3)$, DMA^+	Diminution	Diminution	/
1570	TiDMF	Diminution	Diminution	Augmentation
1898	DMA^+	/	/	Diminution
2131		/	/	Diminution
2464		Diminution	Diminution	Diminution
2486		Diminution	/	/
2681	$\nu_{as}(CH_3)$ et $\nu_s(CH_3)$, DMF et DMA^+	/		Diminution
2794		/	Diminution	/
2820	$\nu(OH)$ et $\nu(CH)$, HCOOH	Diminution	/	Diminution
2888			/	Diminution
2959		/	Diminution	/
3029		Diminution	/	Diminution

II.2.2. Détermination des vecteurs neutres et réduits

II.2.2.a. Vecteurs neutres

Une fois les vecteurs médians étudiés, il est nécessaire de définir les vecteurs dits neutres et réduits. Les vecteurs neutres correspondent à l'état initial, puisqu'aucune réduction n'a eu lieu à 0 minute (Graphe III.20). Les bandes de vibration et leurs attributions peuvent être retrouvées dans le Tableau II.8 du Chapitre II. Pour chaque vecteur, le DMACl, le DMF et l'acide méthanoïque sont présents.



Graphe III.20 : Vecteurs neutres définis pour différentes atmosphères : (a;) atmosphère ambiante, (b.) atmosphère avec contrôle de l'humidité et (c.) atmosphère sous vide secondaire

II.2.2.b. Vecteurs réduits

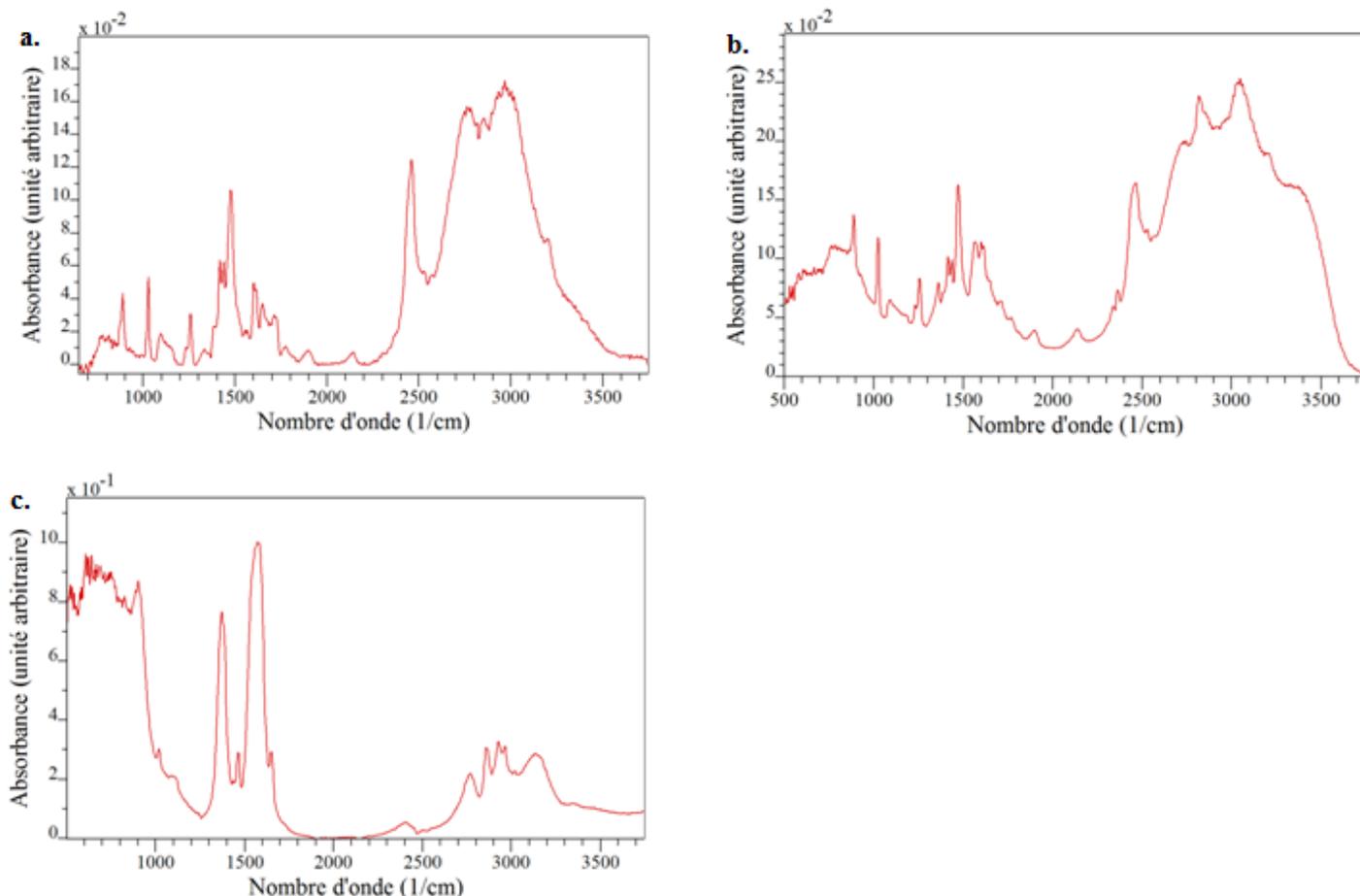
Les choix des vecteurs réduits sont, quant à eux, plus difficiles à mettre en œuvre. Pour les identifier, il est nécessaire d'éliminer au maximum les bandes de vibration du DMA⁺ et de l'acide méthanoïque. La forme des spectres doit également rester cohérente avec celle d'un spectre Infra-Rouge, les vecteurs choisis ne doivent donc pas présenter de pics négatifs. Une fois ces vecteurs identifiés (Graphe III.21), il est possible d'étudier leurs bandes de vibration (Tableau III.4). De nouveau, l'identification précise des bandes de vibration est difficile pour les données comprises dans la région de 2800 à 3200 cm^{-1} , dans la région des $\nu(\text{CH}_3)$ du DMF et du DMA⁺. Une différence est visible entre les vecteurs réduits issus des mesures sous

atmosphère ambiante ou sous atmosphère avec un contrôle de l'humidité, avec notamment une part de DMF plus importante que dans le vecteur réduit issu des mesures sous vide secondaire. Du fait de la désorption des espèces sous vide, moins de bandes de vibration sont visibles pour le vecteur réduit obtenu sous vide secondaire.

Tableau III.4 : Identification des bandes de vibration Infra-Rouge des vecteurs réduits pour différentes atmosphères, avec /, l'absence de la bande de vibration

Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Atmosphère ambiante	Atmosphère sèche	Atmosphère sous vide secondaire
870	$\nu_s(C'2N)$, DMF	/	/
890	$\nu(CN)$, DMA ⁺	$\nu(CN)$, DMA ⁺	$\nu(CN)$, DMA ⁺
900	/	/	$\delta(OH)_{oop}$ (Dim), HCOOH
1024	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺	$\rho(CH_3)_{ip}$, DMA ⁺
massif de 1064 à 1120	Présent pour les 3 atmosphères mais impossibilité d'identification des bandes de vibration		
1231	*	*	/
1257	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF	$\nu_{as}(C'2N)$, DMF	/
1361	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF	$\delta(NCH)$, $\delta_s(CH_3)2$, DMF
1385	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate	/	$\nu_s(COO^-)$, carboxylate
1417	$\delta(CH_3)1$, DMF	$\delta(CH_3)1$, DMF	/
1436	Bande de vibration non identifiée		
1478	TiDMF	TiDMF	TiDMF
1553	$\nu_{as}(COO^-)$, carboxylate	$\nu_{as}(COO^-)$, carboxylate	Massif mais impossibilité d'identification des bandes de vibration
1568	TiDMF	TiDMF	
1602	?	?	
1613	?	?	
1649	$\nu(C=O)$, DMF		$\nu(C=O)$, DMF
1715	$\nu_{as}(C=O)$ (dimère), HCOOH	$\nu_{as}(C=O)$ (dimère), HCOOH	/
1776	/	$\nu_{as}(C=O)$ (monomère), HCOOH	/
1903	/	DMA ⁺	/
2458	ν_{as} ou $\nu_s(CH)$, DMA ⁺	ν_{as} ou $\nu_s(CH)$, DMA ⁺	/
2532	/	DMA ⁺	/
2734	/	DMA ⁺ ou DMF	/
2765	DMA ⁺	/	DMA ⁺
2824	/	DMA ⁺ ou DMF	/
2850	DMA ⁺	/	/
2930	/	/	$\nu_s(CH_3)$, DMF
2961	/	/	$\nu_s(CH_3)$, DMF
2980	DMA ⁺	/	/
3016	/	/	DMA ⁺
3044	/	DMA ⁺ ou DMF	/
3150	$\nu(OH)$, HCOOH, liaison hydrogène	$\nu(OH)$, HCOOH, liaison hydrogène	$\nu(OH)$, HCOOH, liaison hydrogène
3400	$\nu(OH)$, H ₂ O	$\nu(OH)$, H ₂ O	/

En résumé, pour un vecteur réduit obtenu sous une atmosphère ambiante ou sèche (et à pression normale), les espèces DMF, DMA⁺, OH/H₂O et les méthanoates peuvent être



retrouvées ainsi que le réseau réduit. Lorsque le vecteur réduit est obtenu pour des mesures effectuées sous vide secondaire, il ne reste majoritairement que des méthanoates et du DMF, ainsi que le réseau réduit.

Graphe III.21 : Vecteurs réduits définis pour différentes atmosphères : (a.) atmosphère ambiante, (b.) atmosphère avec contrôle de l'humidité et (c.) atmosphère sous vide secondaire

II.2.3. Evolution des taux de réduction dans les couches de TiDMF

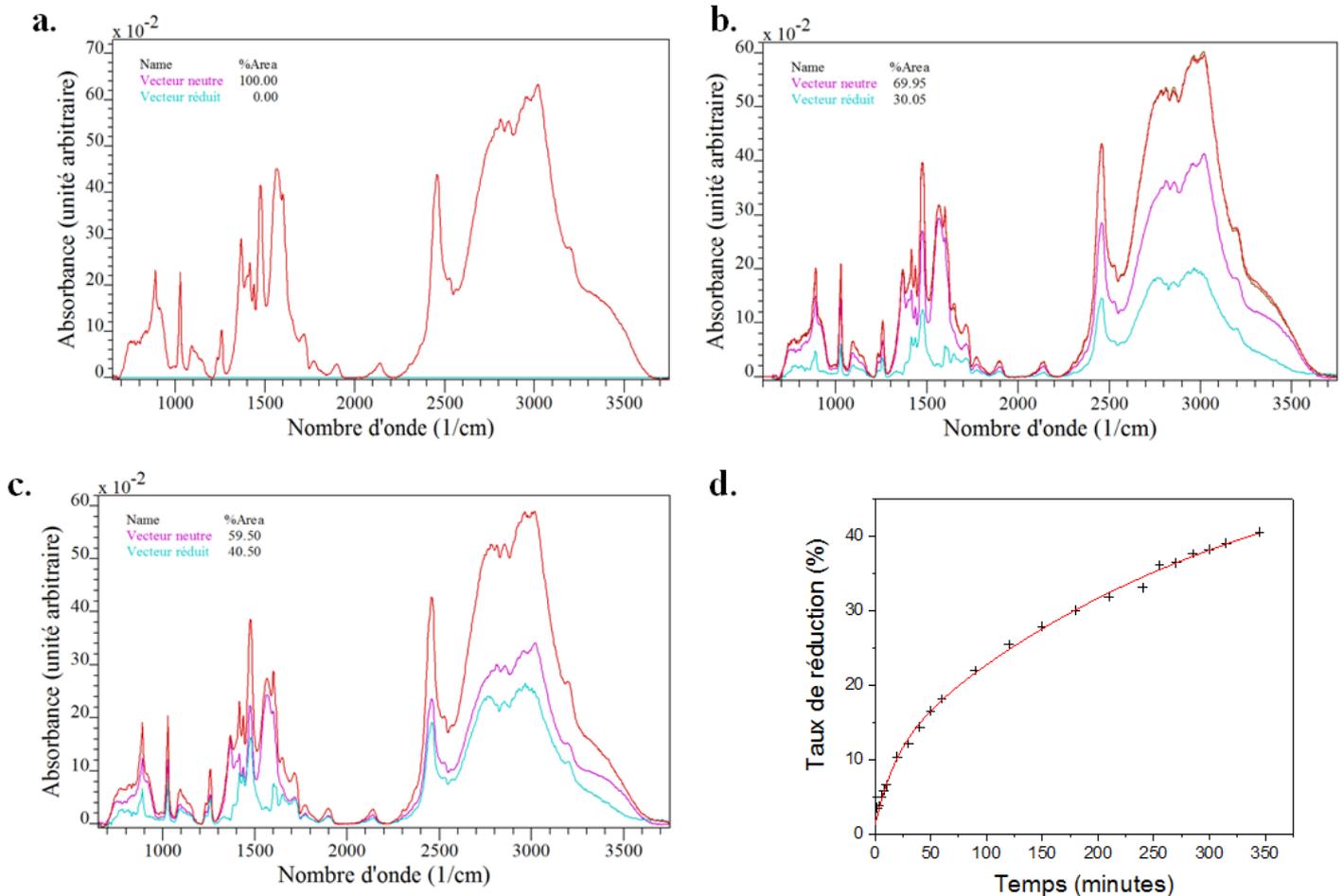
Une fois les vecteurs identifiés et définis, il est possible de les injecter dans les spectres Infra-Rouge et de voir ainsi l'évolution de la réduction au cours du temps. Il est cependant nécessaire de s'assurer du bon affinement des spectres expérimentaux avec les vecteurs choisis.

Atmosphère ambiante

Le Graphe III.22 permet d'observer les affinements obtenus avec les vecteurs neutre et réduit pour l'atmosphère ambiante. Au bout de 5h45 de réduction via illumination, le taux de réduction final vaut 40,5%. Même si les vecteurs neutre et réduit sont très similaires, des différences sont à relever dans la région de 900 à 1800 cm^{-1} , notamment au niveau des espèces issues de l'hydrolyse du DMF. Plus précisément, les bandes de vibration à 905, 1396 et 1567 cm^{-1} ne sont plus présentes dans le vecteur réduit. Ces vibrations se rapportent respectivement à l'acide

méthanoïque et aux carboxylates (issus de la dissociation de l'acide méthanoïque). La réduction entraîne donc une disparition de l'acide méthanoïque et des carboxylates.

Le taux de réduction évolue de manière exponentielle, selon l'équation : $\%_{\text{réduction}} = 9,3 \left(1 - e^{-\frac{t}{18,0}}\right) + 44,7 \left(1 - e^{-\frac{t}{314,2}}\right)$, avec t, le temps en minutes.



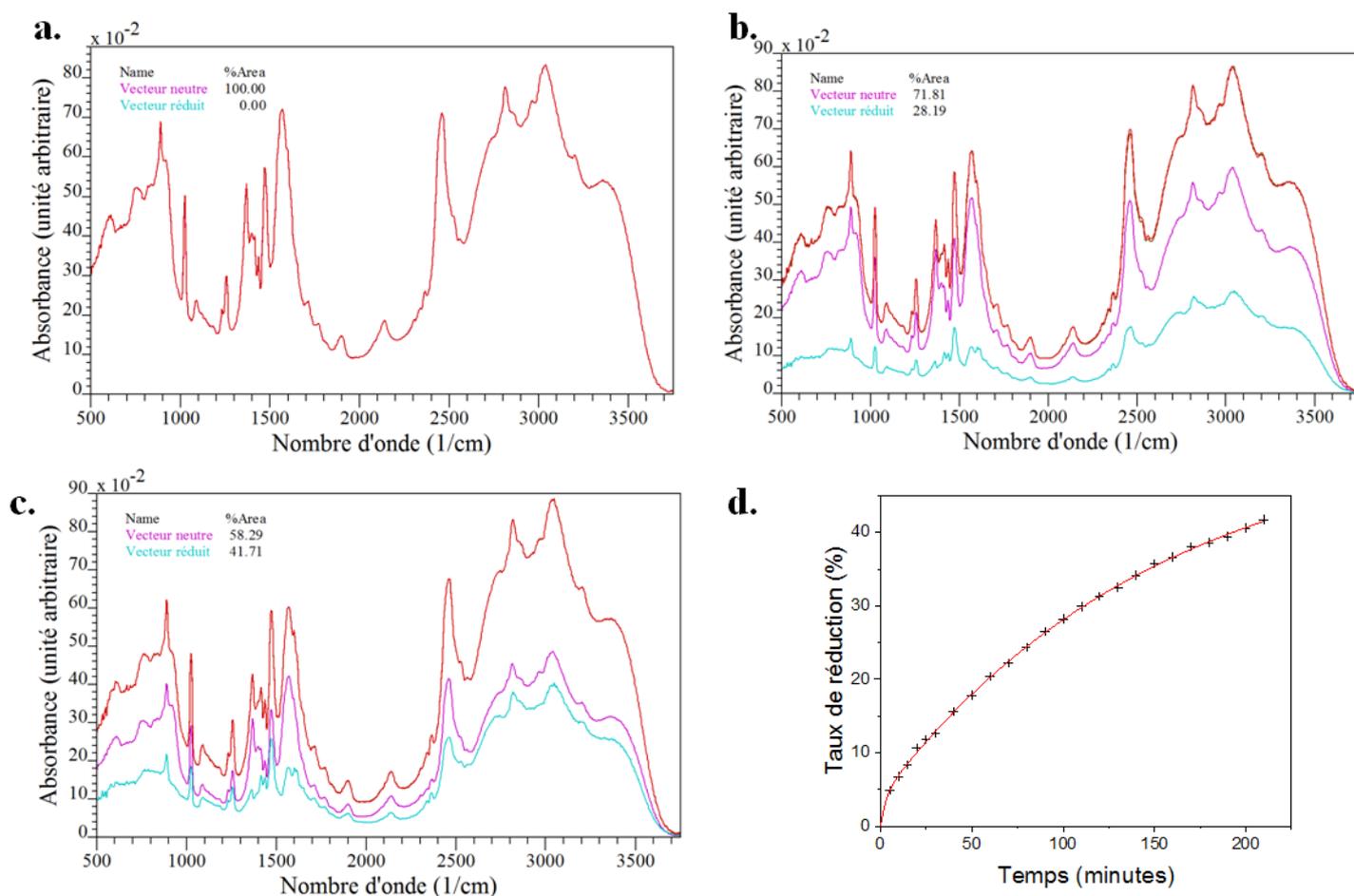
Graphe III.22 : Spectres Infra-Rouge (rouge) et leurs affinements (marron) à 0 min (a.), 180 min (b.) et 345 min (c.) de réduction des couches TiDMF (vecteurs neutres en rose, vecteurs réduits en bleu); Evolution de la proportion du vecteur réduit en fonction du temps (d.) sous atmosphère ambiante

Atmosphère sèche

De manière similaire, les bandes de vibration liées à l'acide méthanoïque et aux espèces méthanoates sont celles impactées par la réduction (Graphe III.23). L'affinement utilisant les deux vecteurs est parfaitement compatible avec les spectres Infra-Rouge en évolution. Une différence est cependant observée entre les mesures réalisées sous atmosphère ambiante et les mesures réalisées sous atmosphère sèche. En effet, l'évolution de la réduction semble plus rapide lorsque l'atmosphère est asséchée par la présence de silica gel. A temps de réduction égal (3 heures), les échantillons sous atmosphère ambiante présentent un taux de réduction de 30% tandis que les échantillons placés en atmosphère sèche ont un taux de réduction de 41,7%.

La réduction suit l'équation suivante : $\%_{\text{réduction}} = 3,9 \left(1 - e^{-\frac{t}{3,0}}\right) + 50,2 \left(1 - e^{-\frac{t}{152,0}}\right)$, avec

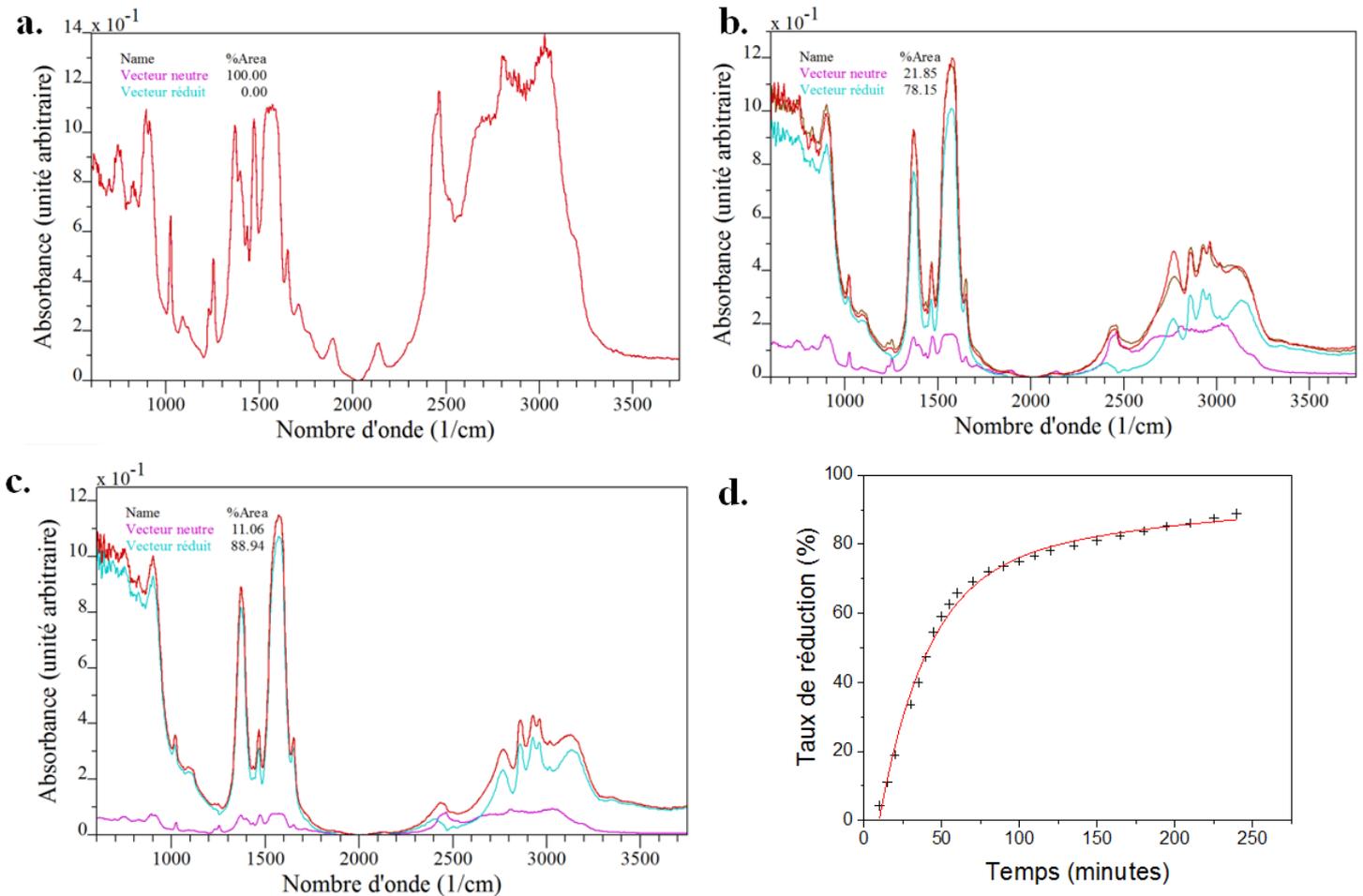
t, le temps en minutes. Il semblerait donc que l'eau contenue dans l'atmosphère entraîne un ralentissement de la réduction des échantillons. Cette hypothèse pourra être vérifiée avec les mesures réalisées sous vide secondaire.



Graphe III.23 : Spectres Infra-Rouge (rouge) et leurs affinements (marron) à 0 min (a.), 100 min (b.) et 210 min (c.) de réduction des couches TiDMF (vecteurs neutres en rose, vecteurs réduits en bleu); Evolution de la proportion de vecteur réduit en fonction du temps (d.) sous atmosphère sèche

Atmosphère sous vide secondaire

Sous vide secondaire, le nombre de bandes de vibration impactées par la réduction est plus important que sous les autres atmosphères (Graphe III.24). De nouveau, les espèces acide méthanoïque et méthanoates diminuent au cours de la réduction. Les bandes de vibration du DMA^+ se retrouvent également influer par la réduction. Ces changements sont exacerbés par le vide secondaire et le taux de réduction final avoisine 80%. L'évolution est de nouveau une somme de deux exponentielles suivant l'équation : $\%_{\text{réduction}} = 100 - 100,9e^{\frac{-t}{31,2}} - 26,9e^{\frac{-t}{322,7}}$. Au niveau des affinements, l'accord entre le calcul et le signal expérimental n'est pas parfait, dans la région de 2750 à 3500 cm^{-1} (Graphe III.24, b.). Il est à noter que si les espèces impactées par la réduction sont présentes dès le début de l'illumination à pression ambiante, ce n'est pas le cas sous ultravide. Il existe un délai de 10 minutes dont la reproductibilité a été testée.

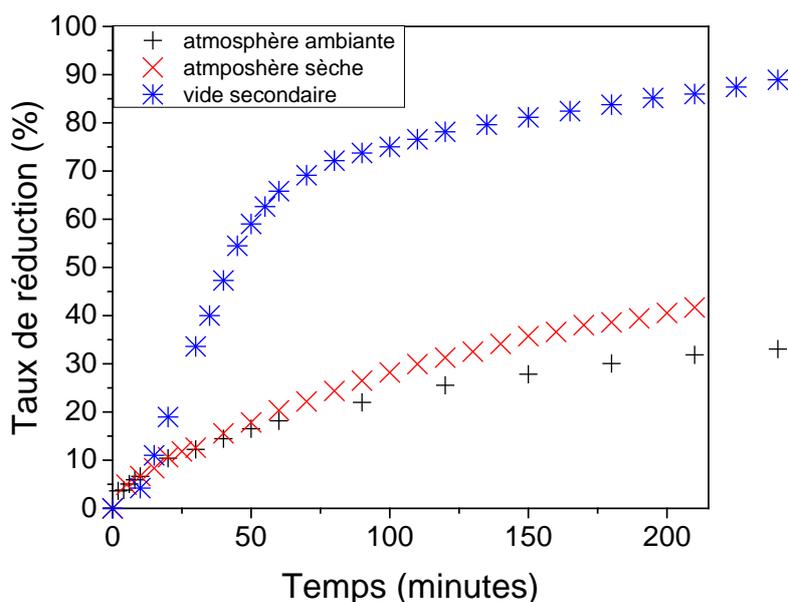


Graphe III.24 : Spectres Infra-Rouge (rouge) et leurs affinements (marron) à 0 min (a.), 100 min (b.) et 210 min (c.) de réduction des couches TiDMF (vecteurs neutres en rose, vecteurs réduits en bleu); Evolution de la proportion de vecteur réduit en fonction du temps (d.) sous atmosphère vide secondaire

La méthode vectorielle a permis de confirmer les premières hypothèses déduites de l'observation des spectres Infra-Rouge au cours de la réduction : les espèces DMACl et acide méthanoïque sont bien celles affectées par les transformations chimiques ayant lieu au cours de la réduction. Ces informations viennent confirmer celles obtenues par les mesures en XPS. Cependant, des différences sont observées en fonction des atmosphères de mesure.

II.2.4. Interprétation des différences d'évolution sous les atmosphères

Les différences d'évolution entre les différentes atmosphères sont très marquées, notamment lors du passage sous vide secondaire (Graphe III.25). Pour expliquer ces différences observées, une hypothèse basée sur une compétition entre la réduction des couches de TiDMF et la réactivité des oxydes de titane avec l'eau et l'oxygène peut être formulée. Cette hypothèse peut notamment être étayée par le fait que lorsque l'oxygène n'est pas présent dans la cellule de mesure (soit sous vide secondaire) le taux de réduction des films atteint 80%, alors que sous les autres atmosphères, il ne dépasse pas les 40%.



Graph III.25 : Evolution des pourcentages des vecteurs réduits des films TiDMF pour différentes atmosphères après 210 minutes d'illumination

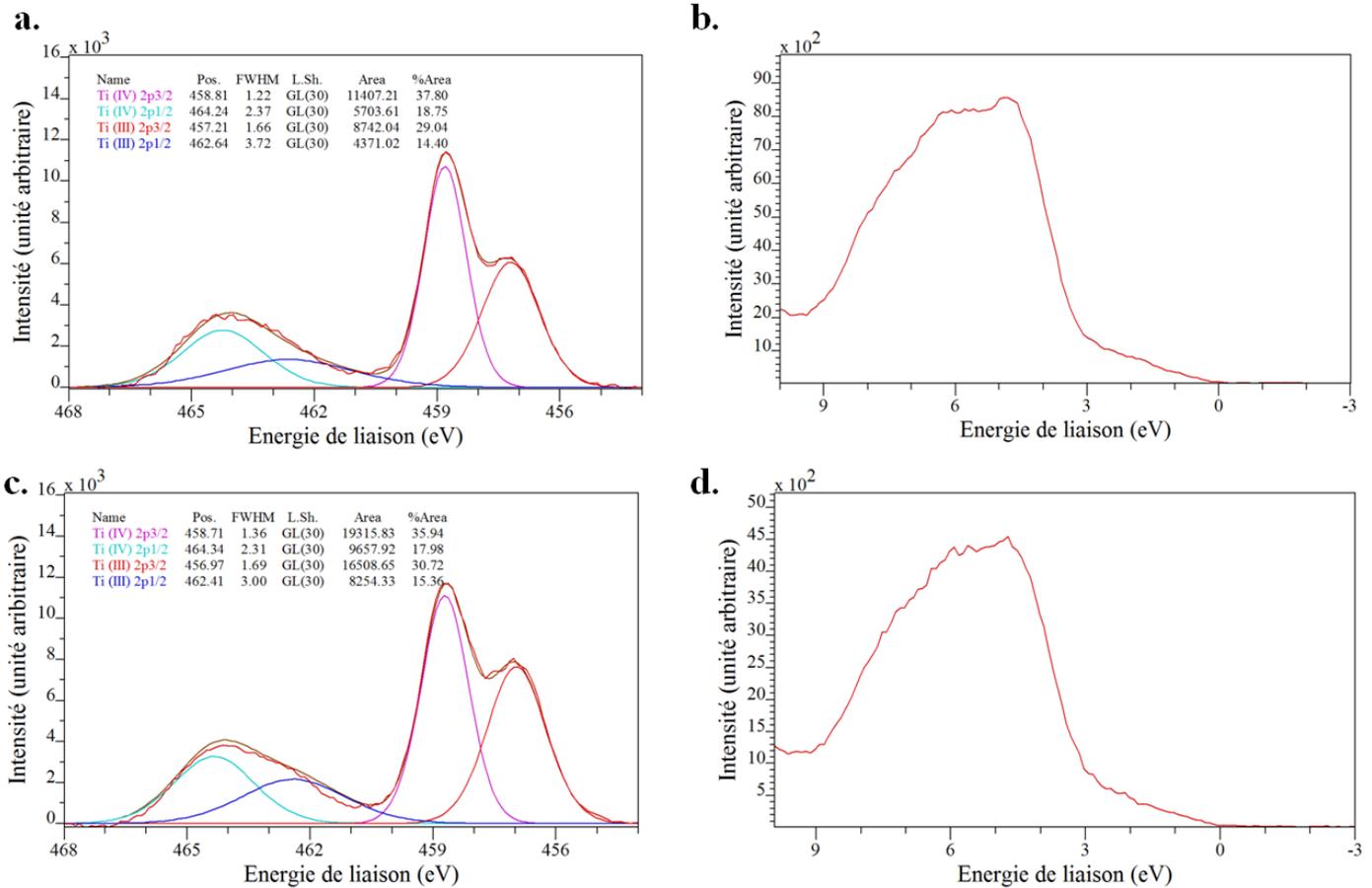
II.2.5. Caractérisation par XPS des couches réduites

Pour compléter les données et vérifier notamment les taux de réduction, plusieurs mesures XPS ont été réalisées à la suite des mesures Infra-Rouge. Ces mesures ont principalement été réalisées avec les échantillons mesurés sous atmosphères ambiante ou sèche. Il est en effet nécessaire de limiter le temps de transfert entre la cellule de mesure Infra-Rouge et le spectromètre XPS, afin d'éviter tout risque de ré-oxydation de la couche. Dans le cas des échantillons mesurés sous vide secondaire, la coupure du vide a été trop abrupte pour éviter tout risque d'oxydation. Les mesures sont effectuées en ultra vide, sur un spectromètre Axis Nova, commercialisé par Kratos, avec une source Al K α monochromatisée à 1486,6 eV à une puissance de 150W. Les spectres larges sont enregistrés avec une énergie constante de discrimination des électrons de 80 eV et les spectres de zone avec une énergie constante de discrimination des électrons de 40 eV. La calibration en énergie a été effectuée sur le pic du carbone de pollution, à 284,7 eV.

Les spectres du titane 2p et de la bande de valence ont été enregistrés pour les échantillons mesurés sous atmosphère ambiante et sous atmosphère sèche (Graph III.26). Comme il est possible de le voir, un taux important de Ti(IV) a été réduit en Ti(III). Le Tableau III.5 compare les taux de réduction obtenus selon deux manières : une déduite de l'utilisation de la méthode vectorielle sur les spectres Infra-Rouge et une déterminée expérimentalement, à partir des mesures XPS. Une corrélation est clairement visible entre les deux techniques.

Tableau III.5 : Comparaison des taux de réduction obtenus par méthode vectorielle et mesure XPS pour des échantillons sous différentes atmosphères

	Taux de réduction par la méthode vectorielle sur les spectres Infra-Rouge	Taux de réduction par la mesure en XPS du % de Ti(III) généré
Atmosphère ambiante	41%	43%
Atmosphère sèche	46%	46%



Graphes III.26 : Spectres XPS des régions Ti 2p et de la bande de valence pour les gels enregistrés sous atmosphère ambiante (a. et b.) et sous atmosphère sèche (c. et d.)

Après réduction les deux formules obtenues sont : $\text{Ti(IV)}_{0,57}\text{Ti(III)}_{0,43}\text{O}_{0,53}(\text{HCOO})_{0,13}(\text{OH})_{2,38} + 0,22 \text{ DMACl} + 0,41 \text{ DMA} + 0,31 \text{ Cl}^-$ pour la couche mesurée sous atmosphère ambiante et $\text{Ti(IV)}_{0,54}\text{Ti(III)}_{0,46}\text{O}_{1,40}(\text{HCOO})_{0,23}(\text{OH})_{0,51} + 0,10 \text{ DMACl} + 0,21 \text{ DMA} + 0,33 \text{ Cl}^-$ sous atmosphère sèche. Le taux d'hydroxyles est plus important lorsque l'illumination a été effectuée en présence d'eau, qu'en milieu sec. Il est possible d'imaginer une hydrolyse du réseau d'oxyde de titane, expliquant ainsi la différence observée entre les deux formulations. A contrario, le taux d'oxygène lié au réseau de titane est plus élevé dans le cas de la réduction faite sous atmosphère sèche. De manière similaire, il peut être envisagé une déshydroxylation du film lors des illuminations sous ultraviolette. Un élargissement du pic de la bande intermédiaire est visible pour les deux échantillons, jusqu'à se rapprocher de la bande de valence, voire former un continuum. Aucun changement significatif n'a été observé sur les autres éléments enregistrés.

II.3. Conclusion des mesures Infra-Rouge

Les informations obtenues en Infra-Rouge permettent d'observer, sous réduction, les transformations de la partie organique des couches minces de TiDMF. Comme observé sous réduction XPS, les espèces touchées par la réduction sont le DMACl, l'acide méthanoïque et les méthanoates. Une compétition a également été mise en avant, grâce à la méthode vectorielle, entre la réduction du Ti(IV) en Ti(III) et la réduction de l'oxygène présent dans l'atmosphère.

III. Evolution des paramètres optiques des gels

Il a pu être prouvé que la réduction des couches de TiDMF entraînait des modifications de formulation, et des changements dans la bande interdite du matériau. Il serait intéressant de s'intéresser également aux propriétés du matériau modifiées par la réduction, notamment les propriétés optiques des couches de TiDMF. Pour cela, des mesures en ellipsométrie ont été réalisées en collaboration avec David Duché et Jean-Jacques Simon, du laboratoire IM2NP, à Marseille.

III.1. Technique de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surface basée sur les interactions pouvant exister entre la lumière et la matière. Son principe repose sur l'analyse de la modification du champ électrique d'une onde incidente sur un échantillon, après réflexion spéculaire sur sa surface. Cette analyse non destructive permet d'obtenir des informations structurales aussi bien sur la surface du film ou sur des interfaces. Elle sert généralement à obtenir les épaisseurs des couches, leurs indices de réfraction ou leur rugosité de surface. Lors de la mesure, (Figure III.5) le faisceau incident est une onde électromagnétique polarisée qui vient frapper l'échantillon selon un angle de mesure, puis est réfléchi, avant de passer par un analyseur et un détecteur. Il est ensuite nécessaire d'analyser la modification de polarisation induite par l'échantillon.

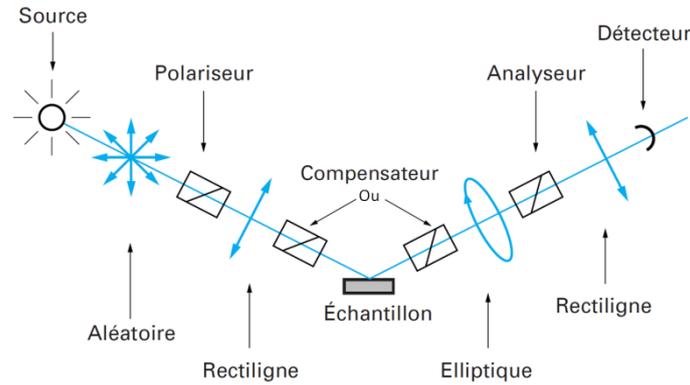


Figure III.5 : Ellipsomètre à modulation par compensateur tournant, avec deux positions possibles, avant ou après l'échantillon adapté des Techniques de l'Ingénieur⁸, avec l'angle de mesure, l'angle d'arrivée du faisceau

Pour cela, une fois la mesure effectuée, le rapport ρ du coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence sur le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (respectivement r_p et r_s , coefficients complexes) est obtenu. De ce rapport, deux angles, appelés angles ellipsométriques, sont extraits : ψ et Δ . Ils sont exprimés sous la forme de $\tan(\psi)$ et $\cos(\Delta)$, avec $\tan(\psi)$, le rapport des modules réels de ρ , représentant la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ électrique de l'onde incidente. L'angle Δ représente la différence de phase induite par la réflexion. Toutes les données peuvent être reliées selon l'Équation III.1 :

$$\rho = \tan(\psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$$

Équation III.1 : Relation entre les différents paramètres utiles en ellipsométrie⁸

Une fois les mesures réalisées, il est possible, comme pour les résultats présentés par la suite, d'extraire l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie à laquelle a été réalisée la mesure (ou en fonction de la longueur d'onde), chacun étant caractéristique du matériau ainsi que de la longueur d'onde (ou l'énergie) à laquelle ils sont étudiés. L'indice de réfraction n décrit le comportement de la lumière dans un matériau, notamment à travers sa vitesse et sa direction de propagation. Le coefficient k renseigne sur les pertes optiques dans le matériau lors de la traversée d'une onde électromagnétique. Il est lié, entre autres, aux effets dus à la diffusion et à la luminescence.

Pour obtenir ces coefficients, il faut connaître le substrat utilisé et ses caractéristiques. Les différences entre le substrat seul et le substrat avec la couche de matériau à analyser peuvent ainsi être observées. Des modèles peuvent ensuite être élaborés, en fonction de la nature du matériau (métal, diélectrique, semi-conducteur...). Par la suite, les coefficients peuvent être obtenus à partir d'une itération, en considérant une épaisseur connue. Pour vérifier la validité de ces mesures, il est possible de les corrélérer avec des mesures spectrophotométriques, en absorbance ou réflexion.

III.2. Obtention des coefficients optiques

III.2.1. Mesures ellipsométriques

III.2.1.a. Dispositif technique

Les mesures ont été réalisées sur un ellipsomètre Semilab (anciennement Sopra) à compensateur tournant, au laboratoire IM2NP, sur des échantillons de films minces de TiDMF redispersés déposés sur des substrats de silicium par spin coating. Des épaisseurs de 150, 200 et 250 nm sont atteintes. Les échantillons sont mesurés en deux temps : une première fois sans être réduits et une seconde fois après réduction. L'illumination (lampe UV, 365 nm) a été réalisée en boîte à gant pendant la nuit.

Pour les couches non illuminées, plusieurs mesures ont été réalisées, à des angles différents (60° , 65° , 70° et 75°) afin d'optimiser les données pour un nombre maximal d'analyses. En raison des contraintes techniques, les couches illuminées n'ont pu être mesurées qu'à un angle de 70° . En effet, pour éviter tout risque d'oxydation, elles ont été placées dans une cellule de mesure hermétique (Figure III.6), sous flux d'azote. Cette cellule possède des hublots en quartz, ne permettant de faire une mesure qu'à 70° .

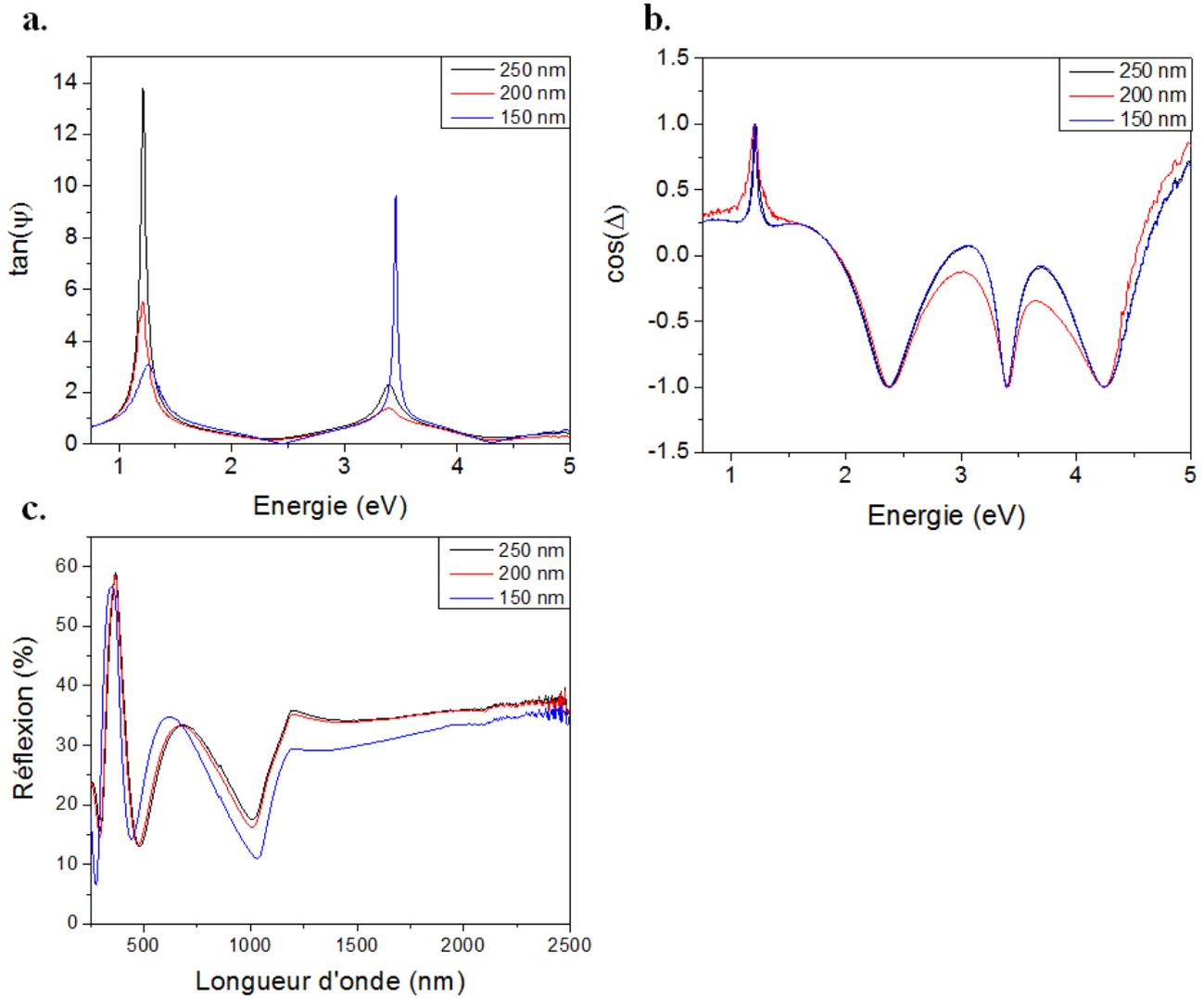


Figure III.6 : Cellule de mesure hermétique

Ces mesures ont été couplées à des mesures spectrophotométriques, réalisées en réflexion sur un appareil Perkin-Elmer Lambda 950.

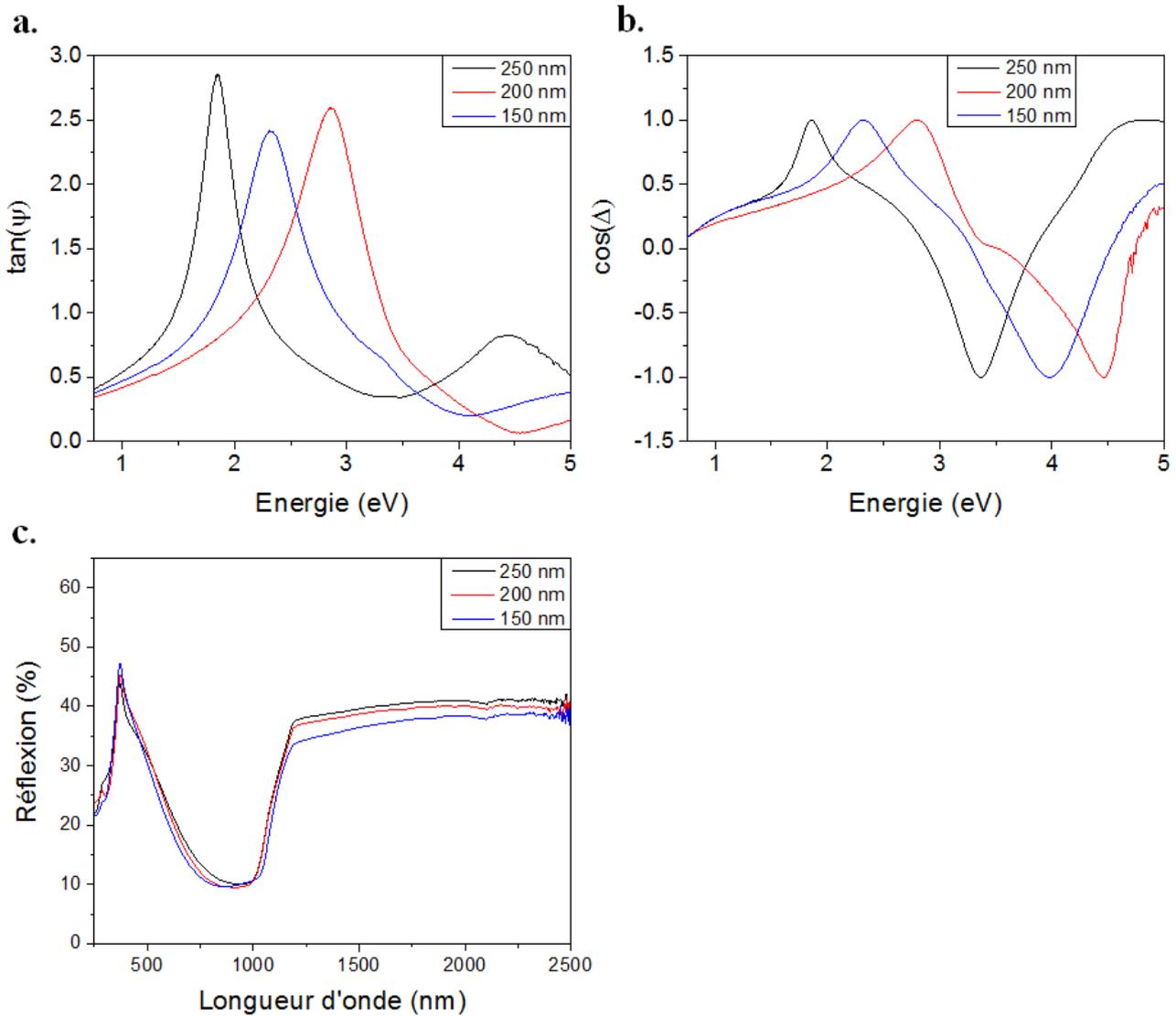
III.2.1.b. Evolution des mesures en fonction de la présence de la bande intermédiaire

Une première série de mesures est réalisée sur les films minces de TiDMF ne présentant pas de bande intermédiaire. Les mesures obtenues (Graphe III.27) sont cohérentes entre elles et seules quelques différences peuvent être observées, dues aux changements d'épaisseur.



Graph III.27 : Paramètres $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ (a. et b.) pour les couches de TiDMF non réduites d'épaisseur 250, 200 et 150 nm mesurées à 70°, mesures par réflexion des couches (c.)

Une fois les échantillons sans bande intermédiaire mesurés, il est nécessaire de générer la bande intermédiaire dans les matériaux. Après la réduction de la couche, les mesures ellipsométriques sont réalisées sous flux d'azote, puis directement mesurées en réflexion, afin d'observer les changements obtenus (Graph III.28). Un décalage est observé entre les mesures $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ pour les différentes épaisseurs alors qu'aucun décalage n'avait été observé pour les couches non réduites.



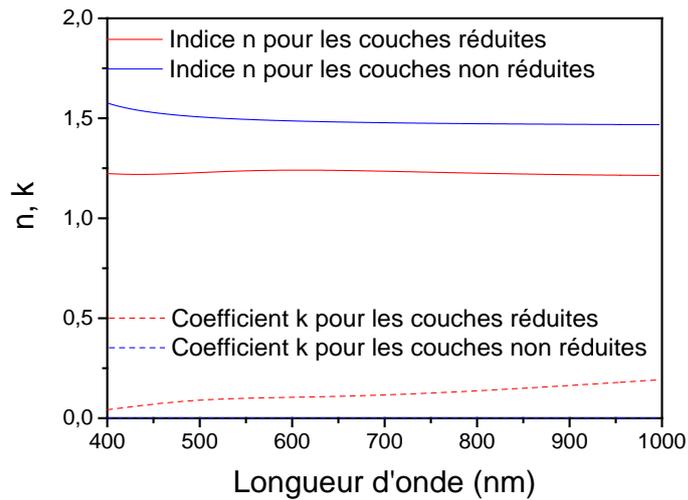
Graphes III.28 : Paramètres $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ (a. et b.) pour les couches de TiDMF réduites d'épaisseur 250, 200 et 150 nm mesurées à 70°, mesures par réflexion des couches (c.)

La présence de la bande intermédiaire entraîne des changements aussi bien pour les mesures ellipsométriques que pour les mesures spectrophotométriques ; un changement de la nature optique du matériau est donc bien visible après réduction des couches. Il semblerait cependant que leurs épaisseurs aient également été affectées. En effet, le passage par la boîte à gants pour l'illumination peut impacter l'épaisseur des couches de 20 nm alors que l'illumination entraîne une diminution de 10 nm. Cela peut donc expliquer le décalage observé pour les angles ellipsométriques

III.2.2. Calcul des coefficients

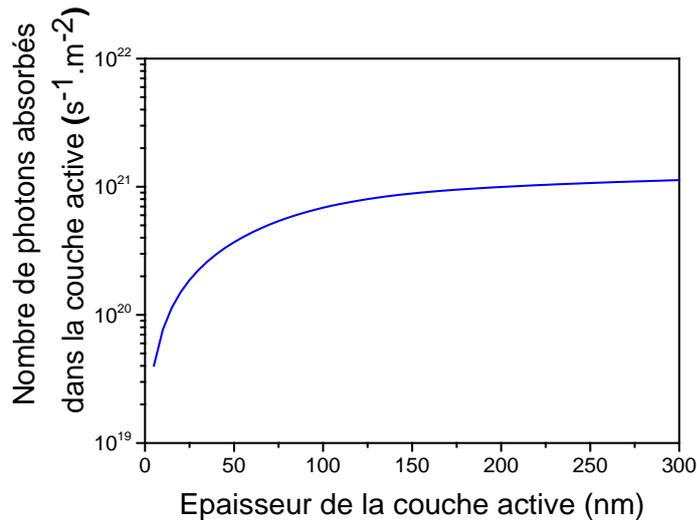
Une fois les angles ellipsométriques mesurés, il est possible de calculer les indices optiques des couches de TiDMF non réduites et réduites (Graphes III.29). Dans le cas des couches non réduites, le comportement est celui d'un matériau transparent, avec un indice de réfraction constant, d'une valeur de 1,5 (identique à celui du verre). Le coefficient d'extinction est nul. Une fois la couche réduite (avec une coloration bleue nuit, également observable sur les films de TiDMF réduit en atmosphère contrôlée), un changement de comportement est observé : la

valeur de l'indice de réfraction diminue pour atteindre une valeur constante de 1,25 et la valeur du coefficient d'extinction augmente de manière linéaire avec l'augmentation de la longueur d'onde pour atteindre une valeur finale de 0,25. Cette valeur reste cependant suffisamment faible pour considérer le matériau réduit comme étant transparent et non opaque. Le coefficient d'absorption du matériau va donc augmenter au fur et à mesure de la longueur d'onde à laquelle les mesures ont été effectuées, ce qui implique soit une diminution du chemin optique parcouru, soit une augmentation de l'absorbance de la couche.



Graph III.29 : Evolution des paramètres n et k en fonction de la longueur d'onde pour des couches réduites (rouge) et non réduite (bleu)

Les coefficients optiques permettent également d'obtenir des informations importantes pour la mise en forme des cellules solaires, notamment l'épaisseur optimale de couche active. En effet, il est possible de calculer le nombre de photons absorbés dans la couche active en fonction de l'épaisseur de cette dernière. Pour cela, il est nécessaire de connaître la configuration de la cellule solaire, ainsi que les épaisseurs des différentes couches utilisées.



Graph III.30 : Evolution du nombre de photons absorbés dans la couche active en fonction de l'épaisseur de la couche active

En se basant sur les données obtenues pour la couche présentant une bande intermédiaire et en considérant une cellule solaire basée sur une architecture organique inverse (couche de type n en contact avec l'ITO avec 30 nm de TiO₂, la couche active, 60 nm de PEDOT:PSS comme couche de type p et un contact métallique en aluminium d'une épaisseur de 80 nm, il a été montré (Graph III.30) que le nombre de photons absorbés par la couche active devenait maximal à partir d'une épaisseur de 150 nm, laissant ainsi un ensemble de possibilités suffisamment important pour de multiples essais d'épaisseur des couches actives pour les cellules solaires à base de TiDMF⁹.

III.2.3. Conclusion sur les paramètres optiques du TiDMF

Une évolution due à la présence de la bande intermédiaire a bien été observée pour les couches minces de TiDMF au niveau des paramètres optiques. Les changements les plus importants l'ont été au niveau du coefficient d'extinction qui a augmenté avec la longueur d'onde et la présence de la bande intermédiaire.

Conclusion

La réduction du Ti(IV) en Ti(III) et l'apparition de la bande intermédiaire entraîne beaucoup de changements dans la formulation des couches minces de TiDMF. Grâce, dans un premier temps, à des analyses XPS et Infra-Rouge, les changements chimiques du TiDMF en couche ont pu être observés.

Il ressort de cette étude que les espèces impactées par la réduction sont le DMACI et l'acide méthanoïque. En effet, sous illumination XPS, les formulations des gels avant et après réduction permettent d'observer une diminution des méthanoates reliés au réseau de titane, ainsi qu'une diminution du DMACI. Les octaèdres de titane ont pu être schématisés pour représenter cette condensation.

Des mesures Infra-Rouge ont permis de confirmer ces changements. Un suivi sous illumination UV a été mis en place, permettant de voir que les espèces DMACI et acide méthanoïque sont celles affectées par la réduction du Ti(IV) en Ti(III).

Pour les deux analyses, il est possible de mettre en place une analyse vectorielle, comme dans le chapitre II. Dans le cas des analyses XPS, il a été possible de voir qu'une nouvelle contribution de titane est générée sous illumination UV, pouvant être relié à une contribution spécifique de l'oxygène. Cette nouvelle contribution de Ti(IV) se reporte également aux contributions de Ti(III) générées sous l'illumination. Dans le cas des analyses Infra-Rouge, il est possible de créer un vecteur représentatif de l'état réduit, et donc d'arriver à un taux de réduction final pour les couches de TiDMF, après illumination UV.

Une importante différence entre les taux de réduction obtenus par mesures XPS et Infra-Rouge est cependant observée. Alors que sous illumination *in situ* en XPS le taux maximum de réduction obtenu est de 20%, le maximum obtenu sous illumination suivie par Infra-Rouge est de 80%. Cela peut s'expliquer notamment par l'atmosphère utilisée, notamment du à la présence d'oxygène et d'eau. Il a également été observé que, sous ultravide, le DMF disparaît alors que sous vide secondaire, il est encore présent. Il est donc possible de supposer que la présence du DMF est nécessaire pour obtenir un taux de réduction élevé.

Dans ce chapitre, une technique d'imagerie par XPS a également été présentée pour améliorer la compréhension de la réduction du TiDMF. Une méthode d'analyse mathématique plus rapide à également mise au point pour traiter l'ensemble de données générées. Des zones de déplétion en chlore sont observées et corrélées avec l'absence de bande intermédiaire.

Enfin, dans ce chapitre, il a été prouvé que, une fois réduites, les couches minces de TiDMF changent de propriétés, notamment pour les propriétés optiques des gels. Sous l'influence de la présence de la bande intermédiaire, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption présentent tous les deux un changement.

Références Bibliographiques

1. Cottineau, T. Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques. (Université de Nantes, 2007).
2. Cottineau, T., Rouet, A., Fernandez, V., Brohan, L. & Richard-Plouet, M. Intermediate band in the gap of photosensitive hybrid gel based on titanium oxide: role of coordinated ligands during photoreduction. *J. Mater. Chem. A* **2**, 11499 (2014).
3. Shultz, A. N. *et al.* Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces. *Surf. Sci.* **339**, 114–124 (1995).
4. Vohrer, U., Blomfield, C., Page, S. & Roberts, A. Quantitative XPS Imaging — New Possibilities with the Delay-Line Detector. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 61–65 (2005).
5. Béchu, S., Richard-Plouet, M., Fernandez, V., Walton, J. & Fairley, N. Developments in numerical treatments for large data sets of XPS images. *Surf. Interface Anal.* **48**, 301–309 (2016).
6. Davies, A. M. C. & Fearn, T. Back to Basics: the Principles of Principal Component Analysis. *SpectroscopyEurope* 20–23 (2004).
7. Chernyshova, I. V., Rao, K. H., Vidyadhar, A. & Shchukarev, A. V. Mechanism of Adsorption of Long-Chain Alkylamines on Silicates. A Spectroscopic Study. 1. Quartz §. *Langmuir* **16**, 8071–8084 (2000).
8. Bernoux, F. *et al.* Ellipsométrie - Théorie. *Tech. l'Ingénieur* R6490 (2003).
9. Béchu, S., Duche, D., Simon, J.-J. & Richard-Plouet, M. No Title. *En cours rédaction* (2016).

Chapitre IV. Essais de dispositifs solaires avec le gel TiDMF

INTRODUCTION	159
I. ARCHITECTURE DES CELLULES SOLAIRES	159
I.1. Principes et grandeurs caractéristiques	159
I.2. Couches interfaciales	161
I.2.1. Définitions	161
I.2.1.a. Généralités.....	161
I.2.1.b. Couches interfaciales	162
I.2.2. Couches interfaciales de type n utilisées.....	164
I.2.2.a. TiO ₂ comme couche interfaciale	164
I.2.2.b. Les fullerènes comme couche interfaciale.....	167
I.2.3. Couches interfaciales anodiques utilisées	167
I.2.3.a. PEDOT:PSS comme couche interfaciale	167
I.2.3.b. MoO ₃ comme couche interfaciale	167
I.3. Diagrammes d'énergies pour les dispositifs	169
II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	170
II.1. Préparation des cellules	170
II.1.1. Motifs des cellules et des électrodes	170
II.1.2. Dépôt des couches	171
II.1.3. Problème de compatibilité	173
II.2. Mesures effectuées	173
II.2.1. Mesures sous air	173
II.2.2. Mesures en boîte à gants	175
II.2.2.a. Mesures au laboratoire LPhiA.....	175
II.2.2.b. Mesures au laboratoire LPICM	176
II.3. Hypothèses de compréhension du non-fonctionnement des cellules solaires	178
II.3.1. Le TiDMF.....	178
II.3.1.a. Passage en couches minces et réduction	178
II.3.1.b. Réactivité de la couche de TiDMF.....	180
II.3.2. Bande intermédiaire générée à pression ambiante.....	180
II.3.3. Postulats de Luque et Marti	181
II.3.4. Conclusion	182
CONCLUSION	183
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	184

Introduction

Une fois le passage en couches minces du sol-gel TiDMF et leurs réductions maîtrisées, il est possible d'envisager de monter des cellules solaires. Ce chapitre présentera donc une première partie théorique sur l'architecture des cellules solaires et son optimisation, et une seconde sur les dispositifs réalisés.

I. Architecture des cellules solaires

Les cellules solaires qui ont été réalisées à partir de films TiDMF l'ont été sur le modèle des cellules solaires organiques. En effet, au vu des connaissances acquises sur le matériau TiDMF et sur sa mise en forme, il a semblé plus intéressant de partir sur un modèle de cellules organiques, avec des couches déposées par voies liquides majoritairement. Cette partie portera sur les données qu'il est possible d'obtenir à partir des mesures de cellules solaires, de l'intérêt des différentes couches interfaciales, ainsi que sur les diagrammes énergétiques des différentes cellules réalisées par la suite.

I.1. Principes et grandeurs caractéristiques

La caractérisation d'une cellule solaire se fait avant tout par sa courbe courant-tension (Figure IV.1), avec les valeurs caractéristiques permettant par la suite de comparer les cellules solaires. Sous obscurité, le comportement de la cellule est considéré comme celui d'une diode, avec un effet redresseur. En effet, le travail de sortie du métal étant plus élevé que celui du semi-conducteur, le fait de joindre les deux génère un champ électrique interne qui s'oppose à l'accumulation d'électrons dans le métal. A l'équilibre thermodynamique, une barrière prévient donc le déplacement des électrons d'un matériau à l'autre. La mesure sous obscurité permet donc de qualifier la qualité de la jonction p-n créée et d'extraire certains paramètres, comme les résistances série et parallèle de la diode. La résistance série dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes mais également du contact semi-conducteur métal. Elle peut être corrélée aux pertes par effet Joule. La résistance parallèle correspond à la présence de courants de fuite. Lorsque les mesures sont réalisées sous illumination, un décalage vers les courants négatifs est observé. La tension de circuit ouvert (V_{OC}) et le courant de court-circuit (I_{SC}) sont deux valeurs pouvant être déterminées à partir des courbes courant-tension (Figure IV.1). La tension de circuit ouvert correspond à la tension maximale qu'il est possible d'obtenir pour une cellule solaire et peut être relevée lorsque le courant est nul. Le courant de court-circuit est relié à la génération et à la collecte des porteurs de charges photogénérés et il est possible de trouver cette valeur lorsque la tension est nulle. Il est également possible de définir le facteur de forme (FF), représentatif du rapport existant entre la puissance maximale fournie par la cellule sur le produit de la tension de circuit ouvert par le courant de court-circuit (Equation IV.1). Le FF permet également de mesurer la qualité de l'allure de la courbe courant-tension. C'est à partir de ces

différentes valeurs qu'il est possible de calculer (Equation IV.1) le rendement expérimental d'une cellule solaire, noté par la suite η .

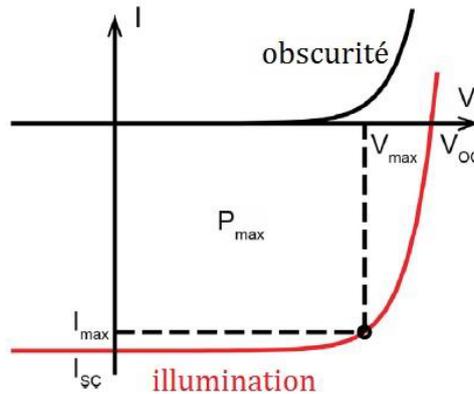


Figure IV.1 : Caractéristique sous illumination (courbe rouge) et sous obscurité (courbe noire) de la mesure d'une cellule solaire, avec les valeurs caractéristiques

$$FF = \frac{V_{\max} I_{\max}}{V_{OC} I_{SC}}$$

$$\eta = V_{OC} I_{SC} \frac{FF}{P_{\text{incidente}}}$$

Equation IV.1 : Calculs du facteur de forme et du rendement expérimental d'une cellule solaire

Levy et Honsberg¹ ont mis au point une méthode de calcul permettant d'obtenir une valeur théorique du V_{OC} en fonction de la valeur de la bande interdite du matériau absorbeur. Dans le cas du TiDMF, avec une bande interdite de 3,3 eV, il serait théoriquement possible d'obtenir un V_{OC} de 3,0 V sous un spectre de masse d'air 1,5 (Figure IV.2). Dans le cas du courant de court-circuit, le calcul est plus compliqué, du fait de la présence de la bande intermédiaire. Comme expliqué dans le Chapitre I (paragraphe I.2), trois transitions énergétiques ont lieu en présence d'une bande intermédiaire, contrairement à un dispositif classique qui n'en présente qu'une. L'un des inconvénients des cellules solaires à jonction p-n est de présenter de faibles I_{SC} et des V_{OC} élevés pour de hautes valeurs de bandes interdites et inversement pour des cellules avec de faibles valeurs de bandes interdites. Pour les cellules à bandes intermédiaires, il y a à la fois préservation du V_{OC} et du I_{SC} . Le calcul de l' I_{SC} dépend donc des transitions existantes au sein du matériau à bande intermédiaire.

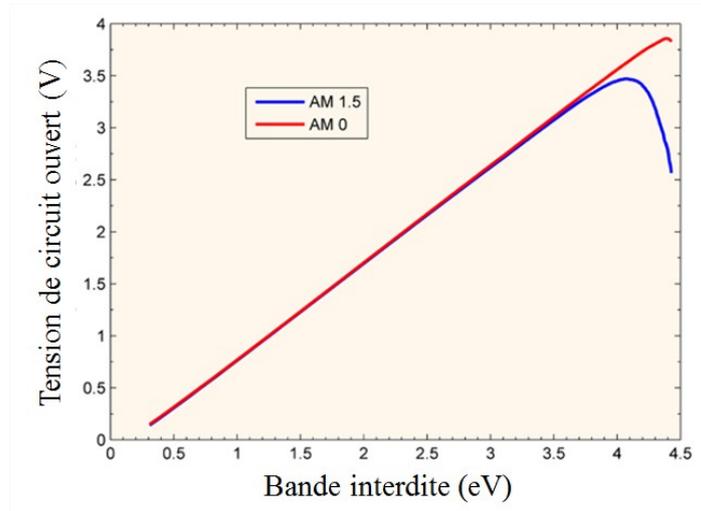


Figure IV.2 : Evolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la valeur de la bande interdite pour deux valeurs de masse d'air (adaptée du site pveducation.org)

I.2. Couches interfaciales

Dans le domaine du solaire organique, le matériau actif seul n'est pas suffisant pour obtenir les meilleurs rendements expérimentaux. Il est également nécessaire d'introduire des couches interfaciales pour la séparation et l'extraction des charges après leur génération. Pour se faire, l'interface entre le matériau actif et les électrodes doit être parfaitement optimisée, notamment avec un alignement des niveaux d'énergie favorable au transfert des porteurs de charge.

I.2.1. Définitions

I.2.1.a. Généralités

Pour rappel, un semi-conducteur est un matériau théoriquement isolant à 0 K, présentant cependant une plus faible bande interdite que les isolants purs. De par cette faible valeur de bande interdite, un comportement conducteur peut être observé lorsque la température s'élève. Deux types de conduction peuvent exister pour les semi-conducteurs : soit une conduction par les électrons générés (dans ce cas le semi-conducteur est défini comme semi-conducteur de type n), soit une conduction par les trous générés (dans ce cas le semi-conducteur est appelé semi-conducteur de type p). Pour un métal, le travail de sortie Φ représente la différence entre le niveau de vide (énergie d'un électron au repos hors du solide) et le niveau de Fermi (niveau où la probabilité d'avoir un état occupé par un électron à une température donnée est de 50%). Deux autres grandeurs sont définies. L'affinité électronique représente l'énergie à fournir pour insérer un électron du niveau du vide sur le niveau le plus bas de la bande de conduction. L'énergie d'ionisation est, quant à elle, l'énergie à fournir pour exciter un électron du haut de la bande valence vers le niveau du vide.

Pour les matériaux organiques, il est fait mention de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) à la place de la bande de valence et de la bande de conduction.

I.2.1.b. Couches interfaciales

Maintenant que ces définitions sont posées, il faut définir les couches interfaciales utilisées dans les cellules solaires. Steim, Kogler et Brabec² ont détaillé les différents rôles et familles de couches interfaciales pour les cellules organiques. Les couches interfaciales ont notamment pour but de faciliter l'extraction et le blocage des charges aux électrodes, d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques et de protéger la couche active des éléments extérieurs. La sélectivité lors de l'extraction et du transfert des charges est assurée par le choix des couches interfaciales. La configuration des cellules solaires (et donc la polarisation) dépend du choix des matériaux d'interface avec les électrodes. En effet, l'électrode de travail avec le travail de sortie le plus grand est définie comme l'anode et attire les trous tandis que celle avec le travail de sortie le plus faible est la cathode, qui attire les électrons.

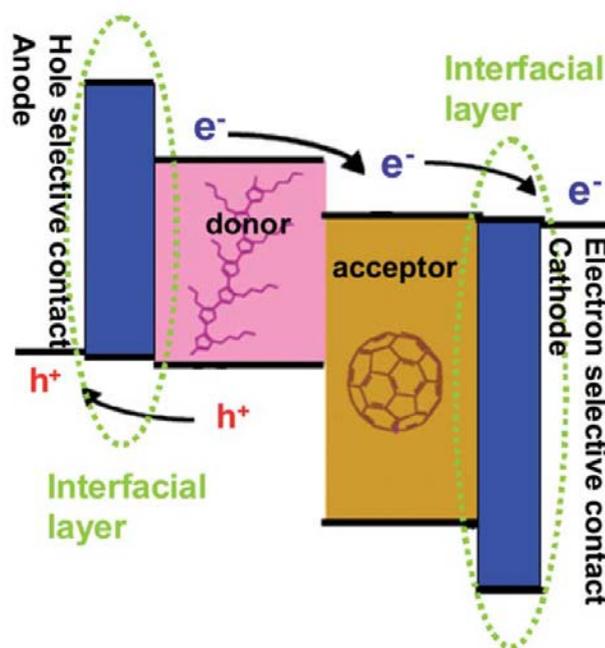


Figure IV.3 : Schéma de l'extraction des charges dans une cellule organique²

Il est donc nécessaire d'ajuster les niveaux d'énergies entre la couche active et les électrodes. Pour cela, il est possible d'intercaler une nouvelle couche, présentant un travail de sortie intermédiaire à ces deux couches, facilitant ainsi le déplacement des charges. Le minimum de la bande de conduction du matériau situé entre le matériau actif et l'anode doit être placé le plus haut possible, dans l'optique d'avoir la plus faible affinité électronique possible. Le maximum de la bande de valence de la couche interfaciale située entre la cathode et la couche active doit quant à lui être le plus bas possible et donc avoir une grande énergie d'ionisation. La présence de ces couches interfaciales permet également d'améliorer les performances des dispositifs, notamment au niveau du I_{SC} ; en effet, ces couches induisent une meilleure dissociation des excitons, donc plus de charges libres et, ainsi, une augmentation du courant de court-circuit.

Trois principales familles de matériaux peuvent servir de couches interfaciales : les matériaux inorganiques, les oxydes de métaux de transition et les matériaux organiques. Parmi les métaux, il est fréquent de trouver une couche de calcium, de baryum ou de fluorure de

lithium avant l'électrode. Elle permet de diminuer le travail de sortie de l'électrode et d'éviter toute diffusion de particules de l'électrode (souvent argent ou aluminium) dans la couche active.

Parmi les oxydes de métaux de transition, il est possible de trouver certains qui serviront de couches interfaciales de type n et d'autres pour des couches anodiques, en fonction du positionnement des bandes de valence et de conduction (Figure IV.4). Pour obtenir des comportements de type p, les bandes de valence des oxydes devront être proches en énergie de celle du matériau absorbant. Parmi les oxydes utilisés, seul le NiO (quand il présente une semi-conductivité de type p, due à des trous, obtenus par disparition d'électrons des orbitales 3d) présente un caractère de type p, pouvant bloquer le trajet des électrons, grâce à une bande de valence positionnée à -5,3 eV. D'autres semi-conducteurs, comme le MoO₃, le WO₃ et le V₂O₅ qui, au vu de leurs profonds niveaux électroniques et de leur niveau de Fermi proche de la bande de conduction³, sont des semi-conducteurs de type n et sont également utilisés comme couche interfaciale anodique. Au lieu de favoriser le déplacement des trous, ils permettront, grâce à leurs bandes de conduction, de réinjecter des électrons dans la bande de valence du matériau absorbeur, permettant ainsi une recombinaison avec les trous précédemment photogénérés (le paragraphe I.2.3 sera en parti consacré au MoO₃). Les couches interfaciales cathodiques présentent une bande de conduction proche en énergie de la HOMO du matériau absorbant. Des matériaux comme le ZnO et le TiO₂ (le paragraphe I.2.2 sera en partie consacré au TiO₂, puisque cette couche a été utilisée dans les dispositifs réalisés avec le TiDMF) sont largement utilisés comme couches interfaciales de type n. Toutes ces couches interfaciales peuvent être obtenues par différentes voies : évaporation thermique⁴, dépôts en solution⁵, dépôts par plasma pulse⁶... L'avantage de ces oxydes de métaux de transition est la large variété existante à ce jour, ainsi que les multiples études ayant déjà été réalisées.

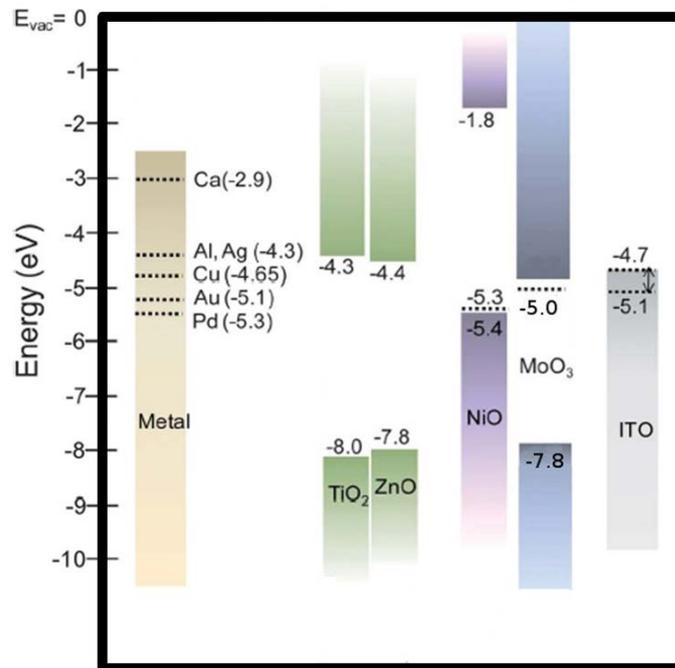


Figure IV.4 : Travaux de sorties de quelques oxydes de transition adapté de Yip et Jen⁷

Il existe deux sous-familles de matériaux organiques susceptibles d'être de bonnes couches interfaciales : les polymères semi-conducteurs et les petites molécules. Le polymère de type p le plus utilisé, aussi bien pour le photovoltaïque que pour toute autre application d'électronique organique, est le poly(3,4-ethylenedioxythiophène) dopé au poly(sulfonate de styrène) (PEDOT:PSS) et sera détaillé dans le paragraphe I.2.3. Des polymères peuvent également être utilisés comme couche de type n dans les cellules. Dans la synthèse des polymères conjugués, il est en effet possible d'ajuster les travaux de sortie pour les faire concorder avec les valeurs de la LUMO des matériaux absorbants, de par les groupes pendants qui peuvent être greffés. Il existe également une autre sous-famille, les petites molécules, qui présentent un intérêt élevé de par leur structure chimique bien définie ainsi que leur synthèse aisée avec des puretés élevées⁸. Parmi ces petites molécules, il est possible de retrouver la bathocuproïne, la bathophenanthroline... Elles peuvent soit être déposées par voie liquide, soit par évaporation thermique. Depuis peu, certains matériaux utilisés comme accepteurs d'électrons dans les couches actives des cellules solaires organiques sont également utilisés comme matériaux d'interfaces dans le domaine des cellules solaires à base de perovskites. Plus de détails seront fournis dans le paragraphe I.2.2.b.

1.2.2. Couches interfaciales de type n utilisées

Dans les dispositifs de cellules solaires, une couche de type n a été incorporée pour permettre d'améliorer la séparation de charges et extraire les électrons. Deux matériaux ont été principalement utilisés : du TiO₂, développé au sein du laboratoire IMN, et des fullerènes.

1.2.2.a. TiO₂ comme couche interfaciale

Les oxydes de titane ont été très largement utilisés comme couche collectrice d'électrons aussi bien pour les cellules dans une configuration standard qu'inverse. Ils permettent notamment de protéger les matériaux actifs de la diffusion de l'oxygène ou de l'eau dans les cellules, de par leurs actions de photocatalyse. Le TiO₂ utilisé ici a été développé par Arkadiusz Karpinski lors de sa thèse en 2011. Sous la forme de particules d'anatase de 5 nm, avec une bande interdite de 3,1 eV, il présente des caractéristiques plus intéressantes que des couches d'oxyde de zinc en termes de stabilité^{9,10}. Son mécanisme de synthèse sera développé par la suite, puisque cette synthèse a été réalisée pour monter les dispositifs solaires.

Ces solutions de nanoparticules ont été préparées en autoclave, à 120°C, dans un mélange de solvants, par voie solvothermale : le carbonate de propylène et l'eau, à cause de leur réactivité et leurs propriétés écologiques. Le précurseur de titane utilisé est le [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]C₁₈H₃₆Cl₁₈, lui-même obtenu à partir du TiOCl₂¹¹. Pour générer les particules de TiO₂, deux hydrolyses vont avoir lieu : d'abord l'hydrolyse du carbonate de propylène en 1,2-propanediol (ou propylène glycol) (réaction 1, Figure IV.5) puis la condensation et l'hydrolyse du précurseur de titane en particules d'anatase (réaction 2, Figure IV.5). Le caractère acide de la solution est neutralisé par une réaction entre le 1,2-propanediol et l'acide chlorhydrique (réaction 3, Figure IV.5).

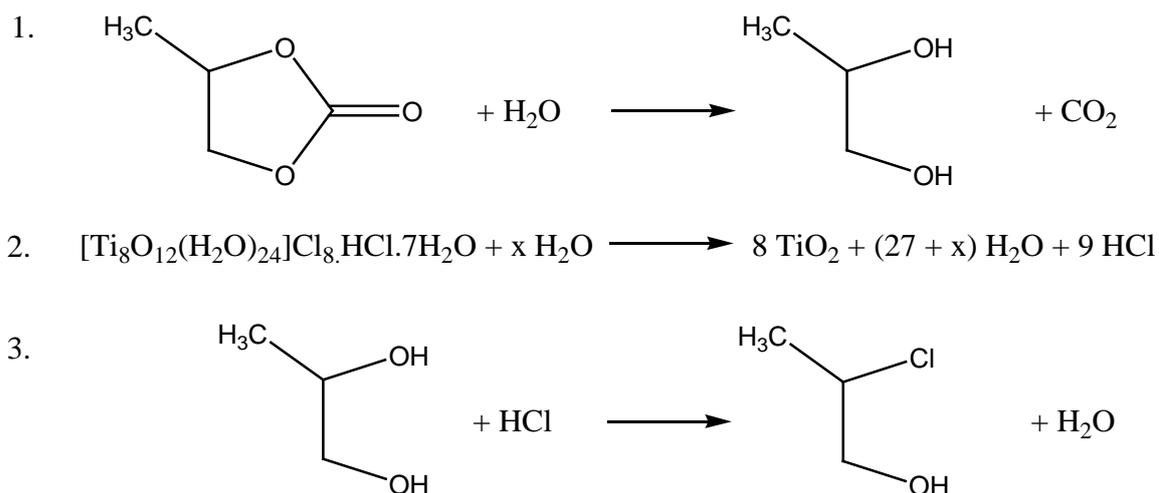
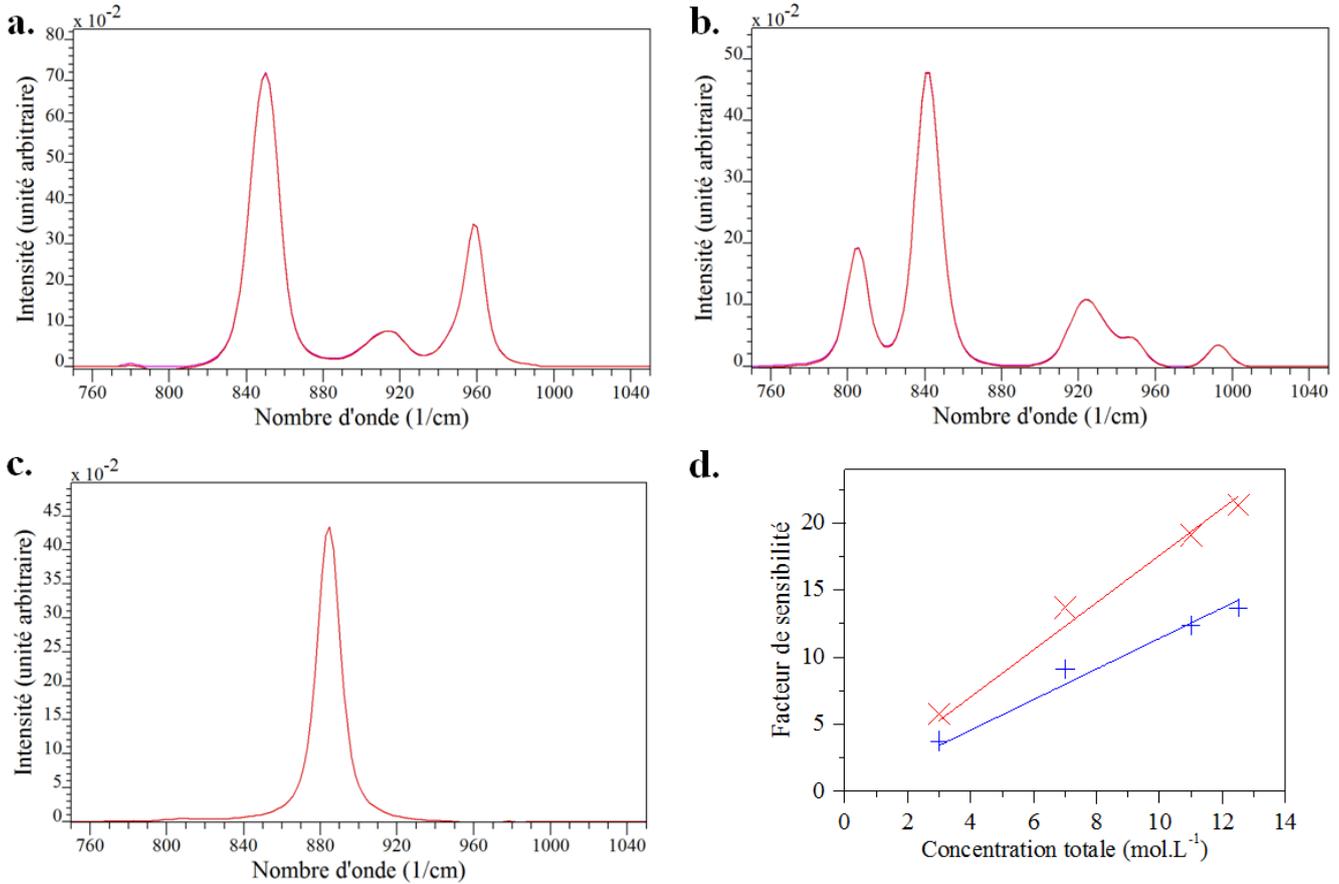


Figure IV.5 : Réactions d'hydrolyse (1 et 2) du carbonate de propylène et du Ti_8O_{12} et neutralisation de l'acide chlorhydrique (3)

Afin d'obtenir une solution colloïdale stable dans le temps et transparente, un travail sur le ratio molaire eau sur carbonate de propylène avait été effectué. Il était ressorti de ce travail que le ratio le plus favorable pour une solution colloïdale stable dans le temps est de 0,71. Cette valeur avait été optimisée pour disposer d'une viscosité adéquate pour le dépôt par jet d'encre. Pour adapter la solution au dépôt par enduction centrifuge, il a été nécessaire de mettre au point une méthode évaluant la fraction molaire du carbonate de propylène. Il est possible de contrôler l'hydrolyse du propylène de carbonate en 1,2-propanediol par spectroscopie Raman. Ainsi, comme dans le chapitre II, il s'agit de doser les taux de propylène de carbonate et de 1,2-propanediol, en introduisant des facteurs de sensibilité. Pour cela, plusieurs calibrations des solutions mélange propylène carbonate/1,2-propanediol couvrant une large gamme de concentration totale (3, 7, 11 and 12.5 mol.L⁻¹, avec une fraction molaire de propylène carbonate valant 0,5 au maximum) ont été réalisées. Les solutions ont été préparées dans un co-solvant, ici l'éthanol, choisi pour sa miscibilité avec le propylène carbonate et le 1,2-propanediol. Il présente également l'avantage de n'avoir qu'une seule bande de vibration en Raman dans la région d'intérêt de 750 à 1050 cm⁻¹ (bande de vibration à 888 cm⁻¹, représentative de la vibration d'élongation C-C dans le plan). Contrairement aux calibrations réalisées dans le Chapitre II, où une bande de vibration unique était utilisée pour définir un composé, il a été choisi ici, au vu des spectres expérimentaux, de travailler avec un ensemble de bandes de vibration pour chaque composé. En effet, pour éviter tout risque de mauvaise décomposition due à des superpositions des bandes de vibration des composés propylène carbonate et 1,2-propanediol comme il serait possible d'obtenir au vu des spectres expérimentaux des composés purs (Graphe IV.1, a. b. et c.), travailler dans la région de 750 à 1050 cm⁻¹ semble être une meilleure option.



Grphe IV.1 : Spectres Raman expérimentaux des composés purs du propylène carbonate (a.), du 1,2-propanediol (b.) et de l'éthanol (c.) dans la région 750-1050 cm⁻¹. Tracé des facteurs de sensibilité du propylène carbonate (rouge) et du 1,2-propanediol (bleu) en fonction de la concentration totale de la solution (d.)

Quatre séries de calibration ont donc été réalisées, chacune donnant un facteur de sensibilité pour chaque solvant. En traçant la valeur du facteur de sensibilité pour chaque composé en fonction de la concentration (Grphe IV.1, d.), il ressort que les facteurs de sensibilité évoluent linéairement en fonction de la concentration totale de la solution selon les valeurs suivantes :

$$J_{PC} = 1,76 \pm 0,06 \quad r^2 = 0,99655$$

$$J_{propanediol} = 1,14 \pm 0,05 \quad r^2 = 0,99468$$

A partir des facteurs de sensibilité trouvés, il est possible de calculer la fraction molaire de propylène carbonate en fonction des aires des bandes définies, selon l'Equation IV.2.

$$x_{PC} = \frac{C_{PC}}{C_{propanediol} + C_{PC}} = \frac{\frac{A_{PC}}{J_{PC}}}{\frac{A_{propanediol}}{J_{propanediol}} + \frac{A_{PC}}{J_{PC}}} = \frac{A_{PC}}{\frac{J_{PC}}{J_{propanediol}} \cdot A_{propanediol} + A_{PC}}$$

$$x_{PC} = \frac{A_{PC}}{1,54 \cdot A_{propanediol} + A_{PC}}$$

Equation IV.2 : Calcul de la fraction molaire du propylène de carbonate (x_{PC}) en fonction de l'aire des espèces propylène carbonate (A_{PC}) et 1,2-propanediol ($A_{propanediol}$), avec C, les concentrations, A, les aires et J, les facteurs de sensibilité

Afin d'optimiser la mouillabilité et la viscosité des couches et de concentrer la solution, une élimination d'une partie du 1,2-propanediol formé est nécessaire : pour cela, une évaporation à 120°C est réalisée jusqu'à obtenir une fraction molaire de propylène de carbonate valant 70% (contre 30% avant évaporation), contrôlée par la méthode ci-dessus. La solution est ensuite déposée par enduction centrifuge, de telle sorte à obtenir une couche de 30 nm.

I.2.2.b. Les fullerènes comme couche interfaciale

Dans le domaine du photovoltaïque, le [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (dénommé par la suite PC₆₁BM) et le C₆₀ ont originellement été des matériaux utilisés dans les cellules solaires organiques comme accepteur d'électrons, avec respectivement des LUMO valant 2,6 et 1,7 eV. Depuis le développement des perovskites, une nouvelle application de ces matériaux a été mise au point : les utiliser comme couches conductrices d'électrons¹². En raison de leurs mobilités élevées, (respectivement 6,1.10⁻² et 1,6 cm².V.s⁻¹), ces couches ont prouvé leur efficacité dans la dissociation et le transport des charges. Ces deux couches présentent également la possibilité d'être déposées soit par voie liquide (PC₆₁BM) soit par évaporation thermique (C₆₀).

I.2.3. Couches interfaciales anodiques utilisées

Parmi les couches interfaciales employées à l'anode pour fabriquer les cellules solaires, deux ont été principalement utilisées : le PEDOT:PSS et les oxydes de molybdène.

I.2.3.a. PEDOT:PSS comme couche interfaciale

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (ou PEDOT) est un polymère largement utilisé dans le milieu de l'électronique organique. Dopé au poly(styrène sulfonate de sodium) (PSS) pour améliorer sa conductivité et sa solubilité dans les solvants protiques, il peut être utilisé comme couche de type p dans les cellules solaires organiques et permet d'augmenter la sélectivité au niveau de l'anode et de modifier son travail de sortie (le PEDOT:PSS présente une bande interdite de 2,9 eV). L'avantage de ce matériau est de présenter une transparence quasi-parfaite sur de faibles épaisseurs. Cependant, il présente un caractère acide, même s'il est régulièrement dilué dans de l'eau. A cause de cette condition, il est souvent nécessaire de le déposer par enduction centrifuge hors boîte à gants, ce qui peut poser problème pour certaines couches actives trop sensibles à l'oxygène.

I.2.3.b. MoO₃ comme couche interfaciale

Comme expliqué précédemment, l'oxyde de molybdène utilisé est un semi-conducteur de type n et non de type p. Il est cependant utilisé ici comme couche interfaciale anodique, du fait

de son affinité électronique élevée, qui est fonction des conditions de préparation de la couche. Il doit cependant présenter un caractère non stœchiométrique, puisque le MoO_3 stœchiométrique est connu pour ses propriétés isolantes³.

Pour mieux comprendre le fonctionnement de la couche de MoO_3 comme couche interfaciale anodique, la Figure IV.6 représente l'alignement des niveaux et surtout le mécanisme de transport des charges entre le matériau absorbeur et la couche de MoO_3 . Contrairement au PEDOT:PSS où les trous sont transportés d'une couche à l'autre, ce sont les électrons qui sont charges de transport ici. En effet, après un trajet au travers toutes les couches interfaciales et électrodes, les électrons arrivent sur la bande de conduction de la couche de MoO_3 . De là, ils retombent sur la plus haute orbitale moléculaire occupée (soit la bande de valence si le matériau absorbeur utilisé est un semi-conducteur, soit la HOMO si le matériau absorbeur est organique) et viennent se recombiner avec le trou généré précédemment. Les couches de MoO_3 ne sont donc pas des couches bloquantes d'électrons mais permettent un transfert d'électrons générant ainsi une boucle complète.

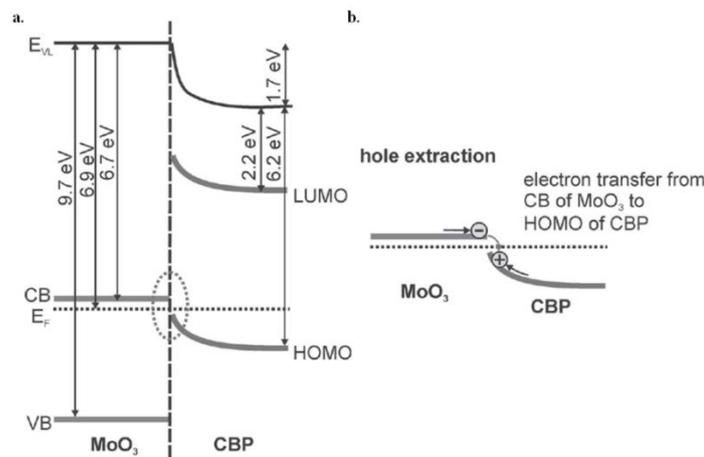


Figure IV.6 : Alignement des niveaux d'énergie et courbure de bande à l'interface MoO_3 /matériau absorbeur (CBP) (a.) et mécanisme d'extraction de trous pour cette interface (b.)³

Cette couche peut aussi bien être déposée par voie liquide¹³ que par évaporation thermique¹⁴. Selon le procédé et l'interaction avec le milieu ambiant, le travail de sortie peut varier de 1,5 eV. Lorsque les films de MoO_3 sont préparés par voie liquide, les travaux de sortie présentent une valeur de -5,5 eV¹⁵ alors que pour des films réalisés par évaporation thermique sous vide, les travaux de sortie sont de l'ordre de -7 eV¹⁶. Cette différence est due au contact avec l'air et l'humidité. En structure inverse, cette couche peut également servir de protection par rapport à l'évaporation de l'anode (qui dans cette configuration est un métal évaporé). Il est également important de contrôler l'épaisseur de cette couche, qui ne doit être ni trop fine pour éviter tout risque de dégradation ni trop épaisse pour permettre une bonne conduction des charges. Contrairement au PEDOT:PSS, ce matériau est plus facile à déposer en boîte à gants et ce quelle que soit la méthode de dépôt employée (voie liquide ou évaporation thermique). L'avantage du MoO_3 comme couche interfaciale anodique est de présenter une meilleure stabilité à l'oxygène que le PEDOT:PSS, aussi bien pour des architectures directes qu'indirectes (bande interdite de 2,8 eV).

I.3. Diagrammes d'énergies pour les dispositifs

Afin de mieux comprendre les transferts de charges induits lors de la génération de la paire électron-trou photo-induite, il peut être intéressant de regrouper toutes les données présentées dans le paragraphe I.2 pour les comparer. Deux architectures sont envisageables lors de la fabrication des cellules solaires : la structure directe (Figure IV.7, a. et c.) et la structure inverse (Figure IV.7, b. et d.). Dans le cas d'une couche de type p, comme le PEDOT:PSS (Figure IV.7, a. et b.) les électrons (trajet en bleus) et les trous (trajet en rouge) voyagent. Si la couche anodique utilisée est un semi-conducteur de type n avec une grande affinité électronique (Figure IV.7, c. et d.), ce sont uniquement les électrons qui sont transportés. Une recombinaison avec les trous a lieu au niveau de la bande de valence du TiDMF.

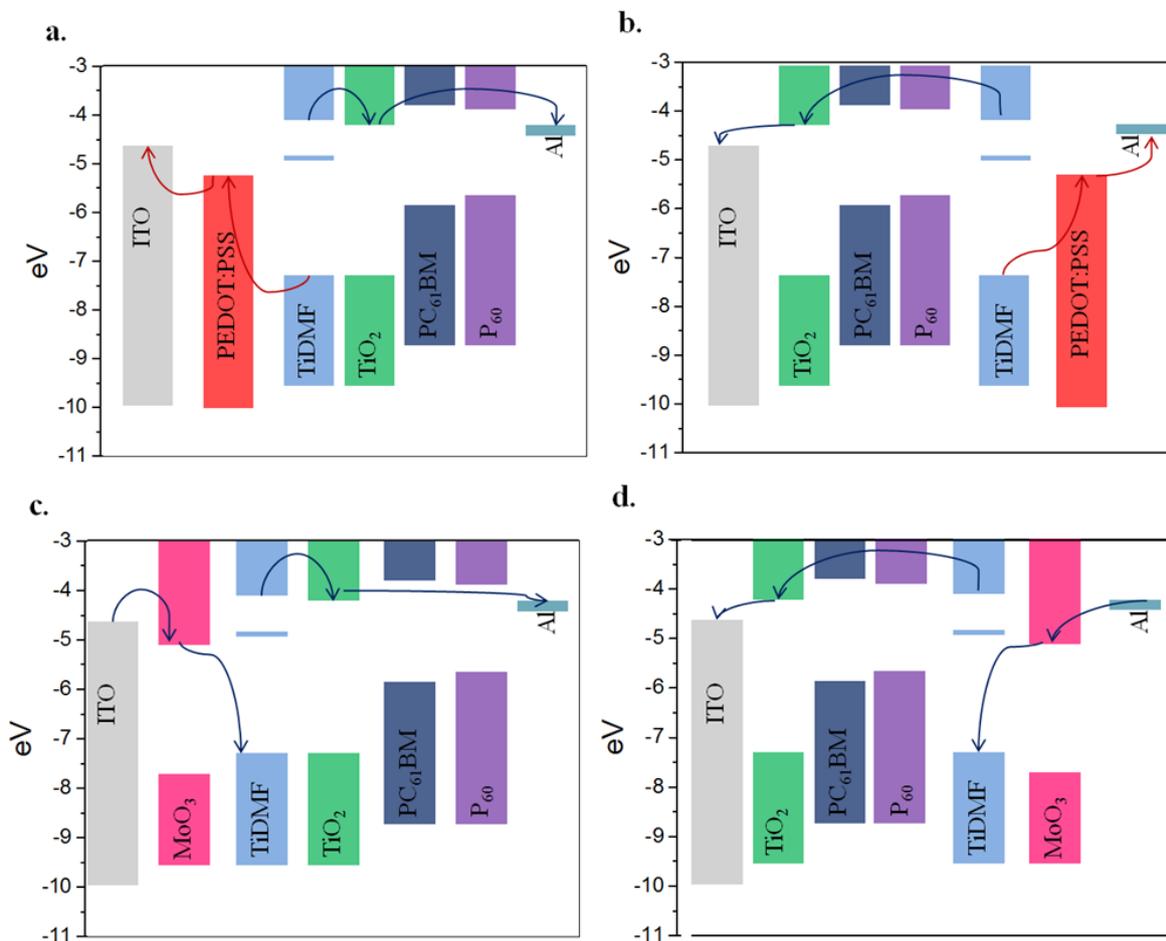


Figure IV.7 : Diagramme d'énergie des structures directes (a. et c.) et indirectes (b. et d.) pour les cellules solaires envisagées avec le trajet des trous (en rouge) et le trajet des électrons (en bleu)

Au vu des résultats présentés sur les diagrammes d'énergie, les deux architectures proposées semblent cohérentes en termes de transitions énergétiques. Il est cependant nécessaire de s'assurer de la compatibilité des couches entre elles. La couche de TiDMF reste une couche fragile qui, sous le vide pouvant être nécessaire pour les couches déposées par évaporation (C₆₀, MoO₃...), risque d'être dégradée. Lorsque les couches sont déposées par voie liquide, il est également nécessaire d'être précautionneux dans le choix des couches d'interface en termes de

mouillabilité, compatibilité chimique... Ces différents paramètres seront pris en compte lors de la fabrication des dispositifs solaires, décrite dans le paragraphe suivant.

II. Dispositifs expérimentaux

Maintenant que les différentes couches interfaciales utilisées pour les dispositifs solaires ont été présentées, la fabrication et les mesures des cellules vont être détaillées par la suite. Plusieurs séries de mesures ont été réalisées dans différents laboratoires. En effet, aucun simulateur solaire sous atmosphère contrôlée n'est disponible au laboratoire IMN même si un simulateur solaire sous air est disponible. Deux séries de mesures ont été réalisées en atmosphère contrôlée : une première au laboratoire LPhiA d'Angers, en collaboration avec Mihaela Girtan et une seconde au laboratoire LPICM de l'Ecole Polytechnique, en collaboration avec Bernard Geffroy et Denis Tondelier.

II.1. Préparation des cellules

II.1.1. Motifs des cellules et des électrodes

Trois motifs de cellules ont été mis en œuvre dans chacun des trois laboratoires. Pour rappel, une cellule solaire organique (donc le schéma suivi dans les cas des cellules solaires TiDMF) est déposée sur un ensemble verre + ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium), préalablement décapé selon différents schémas (Figure IV.8, a. b. et c.). Les substrats commerciaux d'ITO (Solems) sont décapés pour donner les motifs ci-dessous à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée avec comme catalyseur de la poudre de zinc. Dans le but de protéger l'ITO dans les parties où auront lieu les dépôts ultérieurs, du scotch est déposé.

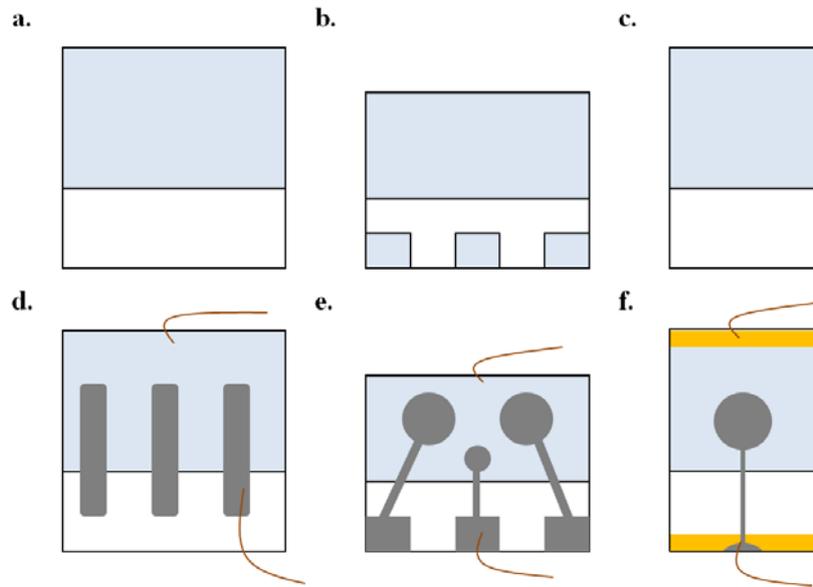


Figure IV.8 : Représentation schématique des motifs verre (transparent)/ITO (partie bleutée) et de leurs électrodes respectives (en gris) évaporées utilisés aux laboratoires IMN (a. et d.), LPhiA (b. et e.) et LPICM (c. et f.). Les prises de contacts sont symbolisées par les fils couleur cuivre

Une fois ces substrats préparés et les couches déposées (plus de détails sur les méthodes de dépôts et la compatibilité des couches seront donnés dans le paragraphe II.1.3), les électrodes de mesures sont évaporées. Cette évaporation se déroule sous ultravide et permet le dépôt d'une épaisseur maximale de quelques centaines de nanomètres. Pour rappel, les mesures sont effectuées entre l'ITO et les électrodes, le dépôt de ces dernières doit donc se dérouler correctement. Pour s'assurer de maximiser la prise de contact, au laboratoire LPICM, deux bandes d'or (partie jaune, Figure IV.8, f.) supplémentaires de 2 mm de large environ sont évaporées avant le début de tout dépôt.

II.1.2. Dépôt des couches

De par la prise des contacts, il est nécessaire d'obtenir une zone d'ITO libre de tout dépôt. Pour cela, il faut nettoyer une zone d'ITO au fur et à mesure des dépôts. Afin d'obtenir une continuité dans les couches, l'effacement des couches est progressif, en forme d'escalier (Figure IV.9), pour éviter toute rupture brusque et la déportation des charges vers les bords de la cellule. Cette étape est plus ou moins facile en fonction des couches déposées. En premier lieu, plusieurs nettoyages sont effectués avec un solvant dans lequel la couche est soluble (DMF pour le sol-gel, eau pour le PEDOT:PSS...). Pour parfaire le nettoyage, un passage à l'éthanol peut être effectué à la fin, sur la seule zone d'ITO.

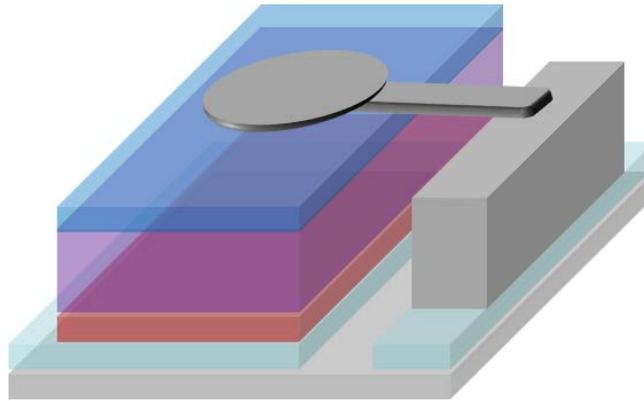


Figure IV.9 : Représentation schématique d'une cellule solaire déposée sur une plaque de verre (gris clair) avec l'ITO décapé (bleu clair), les couches de transport des charges (rouge et bleu foncé) et d'absorption (violet) et l'électrode évaporée (gris foncé)

Après avoir présenté les matériaux qui seront utilisés comme couches interfaciales dans les cellules solaires à base de TiDMF, un récapitulatif des méthodes de dépôt et des épaisseurs déposées est proposé dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Récapitulatif des couches utilisées

Nature de la couche	Matériau	Méthode de dépôt	Epaisseur utilisée
Couche de type p	PEDOT:PSS	Enduction centrifuge	80 nm
	MoO ₃	Evaporation thermique	15 nm
Couche de type n	TiO ₂	Enduction centrifuge	30 nm
	C ₆₀	Evaporation thermique	30 nm
	PC ₆₁ BM	Enduction centrifuge	30 nm

Dans le cas des dépôts par enduction centrifuge, un recuit peut être nécessaire, notamment pour améliorer la qualité des couches. C'est notamment le cas pour le TiO₂ et pour le PEDOT:PSS. Ce recuit se fait à des températures douces. Il faut cependant prendre en compte la présence, ou non, d'une couche avant la couche nécessitant le recuit. Une variation de température peut être observée. En effet, dans le cas des recuits de TiO₂ en configuration inverse (soit lorsqu'il est déposé directement sur l'ITO), la température de recuit est de 150°C (pendant 10 minutes) alors qu'en configuration standard (en d'autres termes, lorsque le dépôt se fait sur la couche de TiDMF), une température supérieure à 90°C endommage la couche de TiDMF présente en dessous. Les recuits en structure inverse ont donc été réalisés à 90°C pendant 10 minutes.

La vitesse de dépôt par évaporation thermique doit également être contrôlée. Pour ne pas endommager les couches avec une arrivée de matière trop brutale, les vitesses de dépôt sont lentes et valent au maximum une dizaine d'Å.s⁻¹ (dépôt d'une épaisseur de matière en fonction du temps) pour le MoO₃, voire de l'ordre de l'Å.s⁻¹ dans le cas du C₆₀ et de l'aluminium.

II.1.3. Problème de compatibilité

Quelques problèmes de compatibilité entre certaines couches ont pu être observés. Tout d'abord, le TiDMF est une couche fragile, dont la partie organique présente un risque d'évaporation associé à la température lors du dépôt. L'oxyde de molybdène MoO₃ et le fullerène C₆₀, soit les deux couches déposées par évaporation, ne devront pas être déposées sur la couche de TiDMF. Un problème de compatibilité entre le PEDOT:PSS et le TiDMF en configuration inverse a également été observé. La mouillabilité du PEDOT:PSS sur le TiDMF est très mauvaise, entraînant un décolllement de la couche de PEDOT:PSS (Figure IV.10, a.). Des essais en diluant le PEDOT:PSS dans différents solvants (isopropanol, Figure IV.10 b. et c., eau Figure IV.10, d.) ont permis d'améliorer la qualité des dépôts, sans pour autant atteindre des couches présentant une bonne homogénéité. En revanche, en architecture standard, la qualité du dépôt du TiDMF sur le PEDOT:PSS est excellente. Cette architecture sera donc privilégiée par la suite.

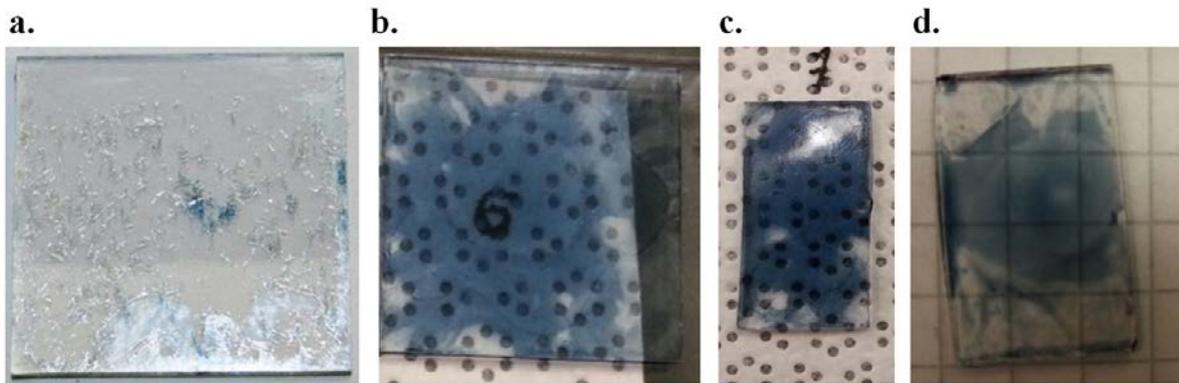


Figure IV.10 : Couches de PEDOT:PSS déposées sur une couche de TiDMF : PEDOT:PSS pur (a.), PEDOT:PSS dilué dans de l'isopropanol (b. et c.) et PEDOT:PSS dilué dans de l'eau (d.)

Une fois toutes ces préparations effectuées, il est nécessaire de générer la bande intermédiaire du TiDMF. En effet, le TiDMF est déposé sous son état neutre. Il faut alors le placer sous illumination UV, en atmosphère non oxydante ; pour cela, l'illumination est réalisée en boîte à gant et les cellules sont mesurées par la suite.

II.2. Mesures effectuées

Un simulateur solaire est donc utilisé, avec le plus couramment une lampe au xénon permettant de reproduire le spectre solaire. Un étalonnage de la puissance des lampes est réalisé la majorité du temps à partir d'une cellule silicium.

II.2.1. Mesures sous air

Les mesures sous air ont été réalisées à l'IMN, en collaboration avec Linda Cattin, Jean-Christian Bernède et leur équipe. Les dépôts des électrodes (couche d'aluminium d'épaisseur moyenne de 80 nm) ont été réalisés par voie thermique sur leurs réacteurs. Un travail d'encapsulation est également nécessaire pour réaliser les mesures sous air. Pour cela, une

couche de sélénium amorphe de 25 nm d'épaisseur est donc déposée une fois les électrodes évaporées^{17,18}, non pas sur l'ensemble de la cellule mais sur la zone active. Toujours dans l'optique d'éviter toute présence d'oxygène, les couches de MoO₃ ont été privilégiées comme couche interfaciale anodique. Des architectures standards ont été réalisées, avec des couches de TiO₂ déposée par voie liquide comme couches de type n.

Les comportements observés sous mesure montrent une majorité de courts-circuits, provenant très certainement de mauvaises interfaces. Le TiDMF étant un matériau sensible, notamment à la température, les dépôts d'électrodes d'aluminium par évaporation thermique pourraient être à l'origine d'une détérioration de la couche de TiDMF, même si celle-ci est protégée par une couche interfaciale de TiO₂. Afin d'explorer cette possibilité, des mesures au microscope optique (Figure IV.11) ont été réalisées sur des cellules. Pour cela, la couche de sélénium a été décapée au chloroforme, permettant ainsi d'accéder aux électrodes et à la couche de TiO₂. Les images a. et b. de la Figure IV.11 montrent la surface des cellules solaires après évaporation et décapage de la couche de sélénium. Plus précisément, il est possible de voir la frontière de démarcation entre la zone exempte de sélénium (droite de l'image b.) et celle en présentant (partie gauche de l'image b.). Une différence d'aspect est clairement notable lorsque le sélénium a été évaporé. Alors qu'initialement l'aspect des couches est lisse et régulier (Figure IV.11, c. et d.), des craquelures apparaissent (Figure IV.11, a. et b.), engendrant ainsi des trous dans la couche de TiO₂.

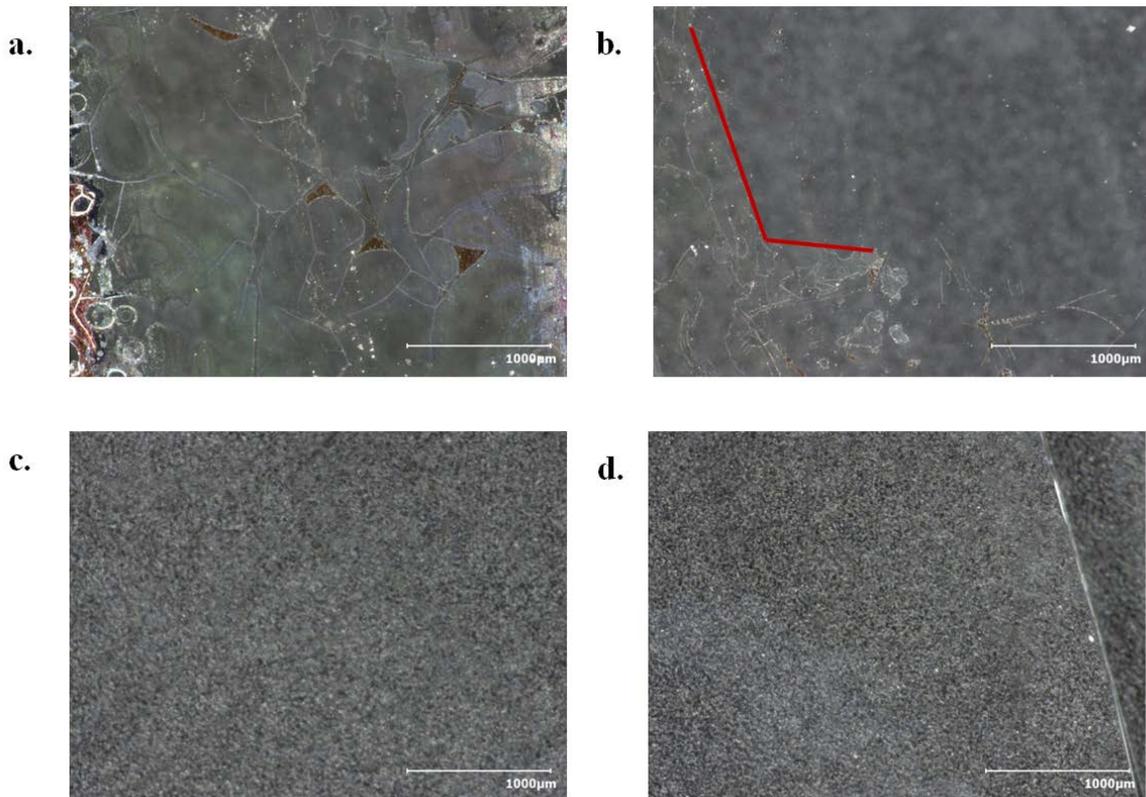


Figure IV.11 : Images réalisées au microscope optique (grossissement x 100) d'une zone de la cellule solaire où le dépôt de sélénium a été effectué (a.), d'une zone de la cellule solaire à la frontière (limite en rouge) du dépôt de sélénium (b.), d'une couche de TiDMF (c.) et d'une couche de TiO₂ avec le bord du substrat (d.). les grains visibles sont dus au support de substrat utilisé, dont la texture est visible sur l'image d., à droite, une fois le bord de l'échantillon dépassé

La couche de sélénium engendre des irrégularités dans la couche interfaciale avec laquelle elle est en contact, le transport des charges ne peut plus s'effectuer de manière cohérente, générant ainsi des courts-circuits.

Pour s'affranchir de cette étape d'encapsulation qui endommage les couches, il est nécessaire de passer à des mesures sous atmosphère contrôlée, avec un simulateur solaire en boîte à gants.

II.2.2. Mesures en boîte à gants

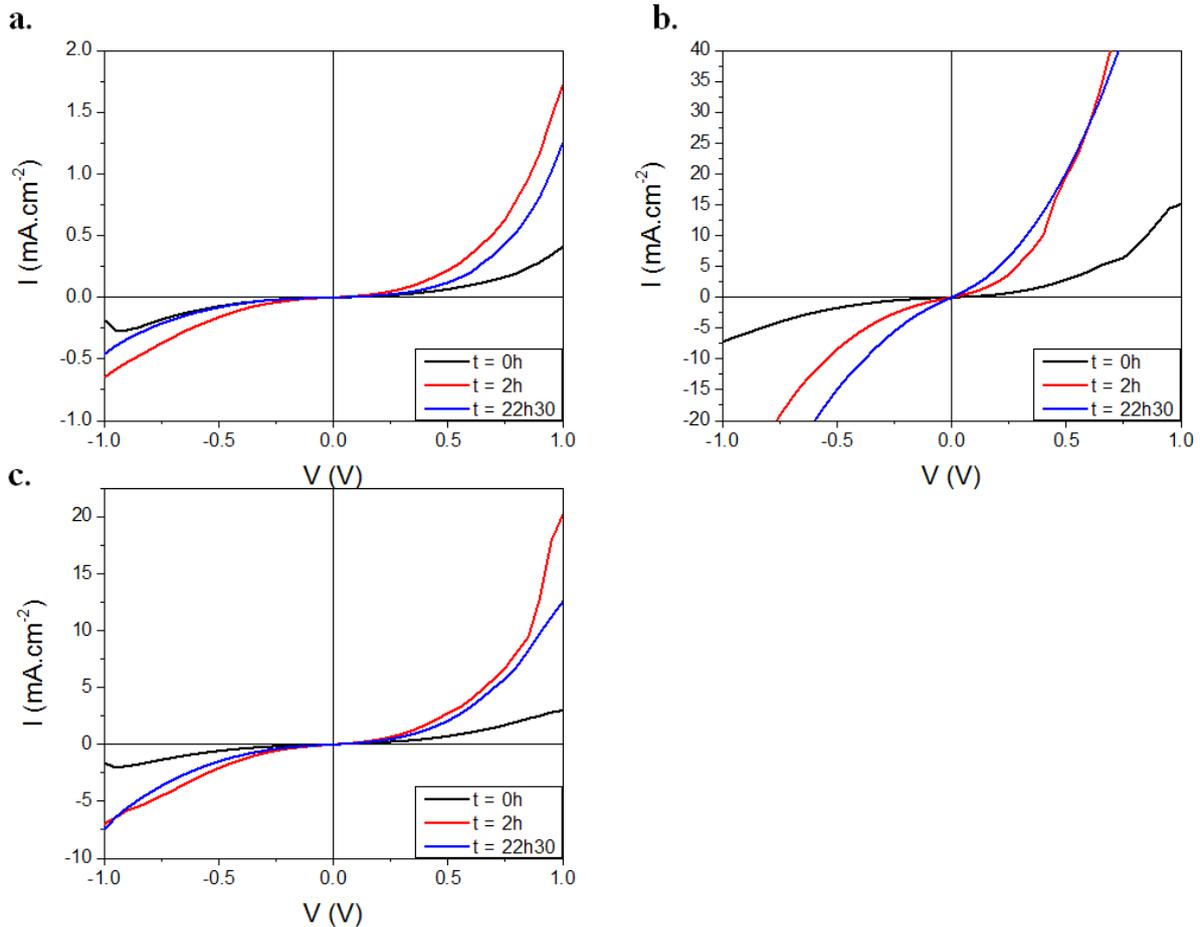
Les mesures réalisées en boîte à gant l'ont été en deux temps. Une première série a été réalisée au laboratoire LPhiA, en collaboration avec Mihaela Girtan. La seconde série a été réalisée au laboratoire LPICM, en collaboration avec Bernard Geffroy et Denis Tondelier.

II.2.2.a. Mesures au laboratoire LPhiA

Des mesures sur six cellules ont été réalisées en boîte à gants au laboratoire LPhiA. Les cellules en configuration inverse avaient été préparées en amont à l'IMN, avec le dépôt des électrodes d'aluminium, selon le Tableau IV.2. Sur six cellules réalisées, trois ont directement présenté des courts-circuits (1, 2 et 5), notamment à cause d'un mauvais décapage de l'ITO. Les autres cellules ont été illuminées sous lampe UV pendant différents temps, afin d'observer si un changement apparaissait au cours de la formation de la bande intermédiaire (Graphe IV.2). Après génération de la bande intermédiaire, l'effet redresseur s'accroît sur les courbes. Aucun changement notable n'est cependant visible après une longue exposition aux UV pour générer la bande intermédiaire.

Tableau IV.2 : Récapitulatif des cellules mesurées au laboratoire LPhiA

Cellule	Couche de type n	Couche active	Couche de type p	Electrode
1	TiO ₂	TiDMF (500 nm)	PEDOT:PSS	Aluminium
2	TiO ₂	TiDMF (1 µm)	PEDOT:PSS	Aluminium
3	TiO ₂	TiDMF (1,5 µm)	PEDOT:PSS	Aluminium
4	TiO ₂	TiDMF (500 nm)	PEDOT:PSS	Aluminium
5	TiO ₂	TiDMF (1 µm)	PEDOT:PSS	Aluminium
6	TiO ₂	TiDMF (1,5 µm)	PEDOT:PSS	Aluminium



Graphes IV.2 : Courbes courant tension des cellules 3 (a.), 4 (b.) et 6 (c.) en fonction du temps d'illumination UV

Quel que soit le temps d'illumination, aucune génération de courant n'a été observée. Les courants de redressement observés ne sont pas cohérents entre eux, un facteur supérieur à 20 est observé entre ceux de la cellule 3 (a.) et la cellule 4 (b.). Cette différence pourrait être expliquée notamment par les différences d'épaisseur observée. La cellule 3 a une couche active d'épaisseur trois fois supérieure à celle de la cellule 4. Une limitation en conductivité peut donc apparaître dans la cellule 3, les charges n'ayant pas une mobilité suffisante pour être collectées.

II.2.2.b. Mesures au laboratoire LPICM

Trois séries de six cellules ont été préparées au laboratoire LPICM, deux en configuration standard et une en configuration inverse. Au cours de ces préparations, la série réalisée en configuration inverse a été écartée, puisque le dépôt de la couche de type p (ici PEDOT:PSS) sur la couche de TiDMF n'a pas été concluant (délaminage de la couche de PEDOT:PSS). Les architectures des cellules sont présentées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Récapitulatif des cellules mesurées au laboratoire LPICM (avec CB, l'abréviation de chlorobenzène)

Nom	Couche p	Absorbeur	Couche n	Electrode
A	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	C ₆₀ (30 nm)	Aluminium
B	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	C ₆₀ (30 nm)	Aluminium
C	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	C ₆₀ (30 nm)	Aluminium
D	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	TiO ₂ (30 nm)	Aluminium
E	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	C ₆₀ (30 nm)	Aluminium
F	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	TiO ₂ (30 nm)	Aluminium
M	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	PC ₆₀ BM dans CB (30 nm)	Aluminium
N	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	PC ₆₀ BM dans CB (30 nm)	Aluminium
O	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	PC ₆₀ BM dans CB (30 nm)	Aluminium
P	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	PC ₆₀ BM dans CB (30 nm)	LiF/Aluminium
Q	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	PC ₆₀ BM dans CB (30 nm)	LiF/Aluminium
R	PEDOT:PSS (30 nm)	TiDMF (500 nm)	PC ₆₀ BM dans CB (30 nm)	LiF/Aluminium

Une fois toutes ces étapes effectuées et la bande intermédiaire générée (comme il est possible de le voir à la coloration des cellules, Figure IV.12), les cellules sont d'abord mesurées sous obscurité. Seule la cellule F présente un comportement de diode. Les mesures réalisées sous illumination ne sont pas plus concluantes que celles réalisées au laboratoire LPhiA, aucun décalage vers des courants négatifs n'a pu être observé. De plus, les courants des quelques effets redresseurs observés sous illumination sont extrêmement faibles (de l'ordre de 10^{-3} mA.cm⁻²).

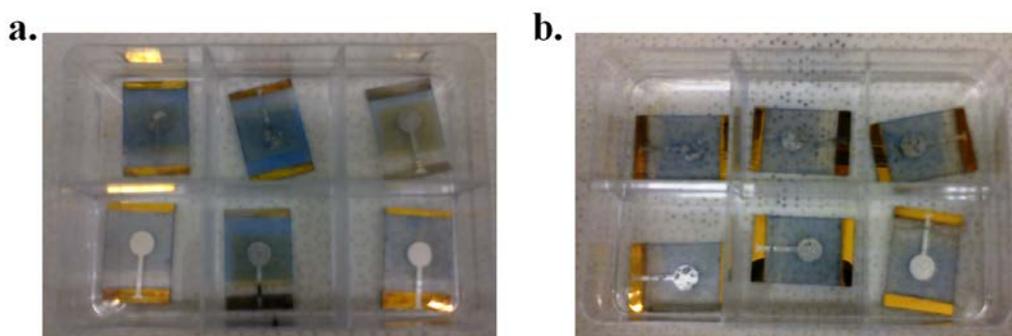


Figure IV.12 : Photos de la première (a.) et de la deuxième (b.) séries de cellules réalisées

Que ce soit en architecture standard ou inverse, aucun résultat probant n'a été obtenu pour les cellules obtenues à partir du TiDMF. Afin d'améliorer la compréhension du non-

fonctionnement des cellules solaires, quelques hypothèses seront proposées dans le prochain paragraphe.

II.3. Hypothèses de compréhension du non-fonctionnement des cellules solaires

II.3.1. Le TiDMF

Une des premières choses à faire est bien entendu de remettre le matériau actif en question. Contrairement aux matériaux organiques où la séparation des paires électrons-trous se fait à l'interface des matériaux accepteurs et donneurs, dans le cas du TiDMF, cette opération a lieu à l'interface avec les couches interfaciales.

II.3.1.a. Passage en couches minces et réduction

Il a été prouvé lors des travaux de thèse précédents^{19,20} que les sols-gels sous forme de matériaux volumiques présentaient une bande intermédiaire (donc une séparation des charges) mais qu'en est-il sous forme de films? Une première réponse a été donnée avec les mesures XPS et l'apparition de la bande intermédiaire sous illumination *in situ* (Chapitre III, partie I). Il est possible de les confirmer avec des mesures d'absorbance sur films minces. Pour cela, un dépôt de TiDMF a été encapsulé entre deux plaques de verre puis mesuré en transmission sur un appareil Perkin Elmer (Figure IV.13, a.). Sous forme de film mince, la bande intermédiaire est bien générée, deux processus d'absorption sont visibles : une première bande de 400 à 500 nm et une seconde de 500 à 1600 nm, dont l'intensité augmente avec le temps d'illumination. La coloration bleue nuit, caractéristique de la présence du Ti(III), est présente (Figure IV.13, b.) pour un échantillon d'une épaisseur de 15 μm illuminé sous atmosphère non oxydante.

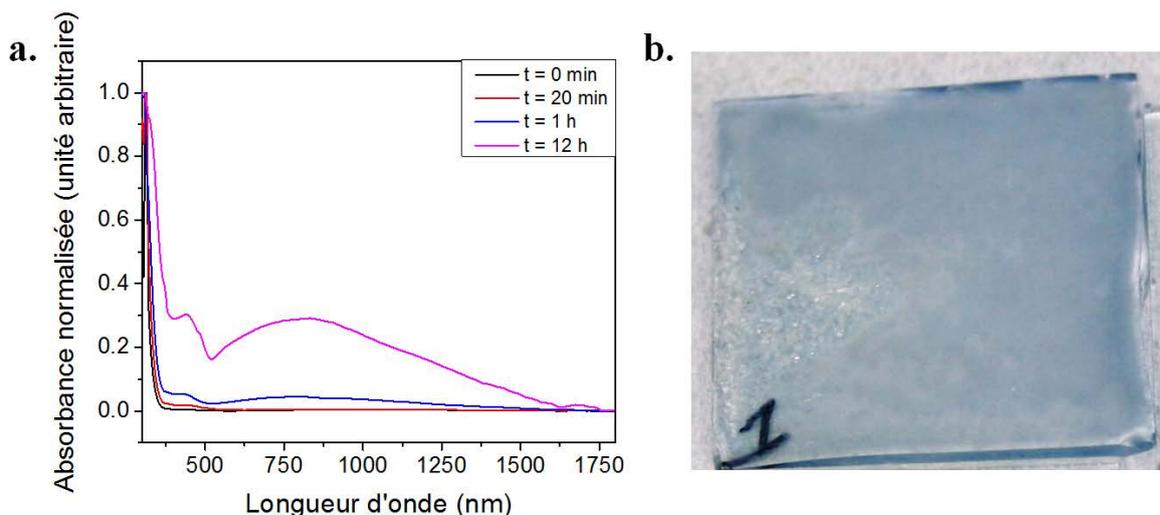
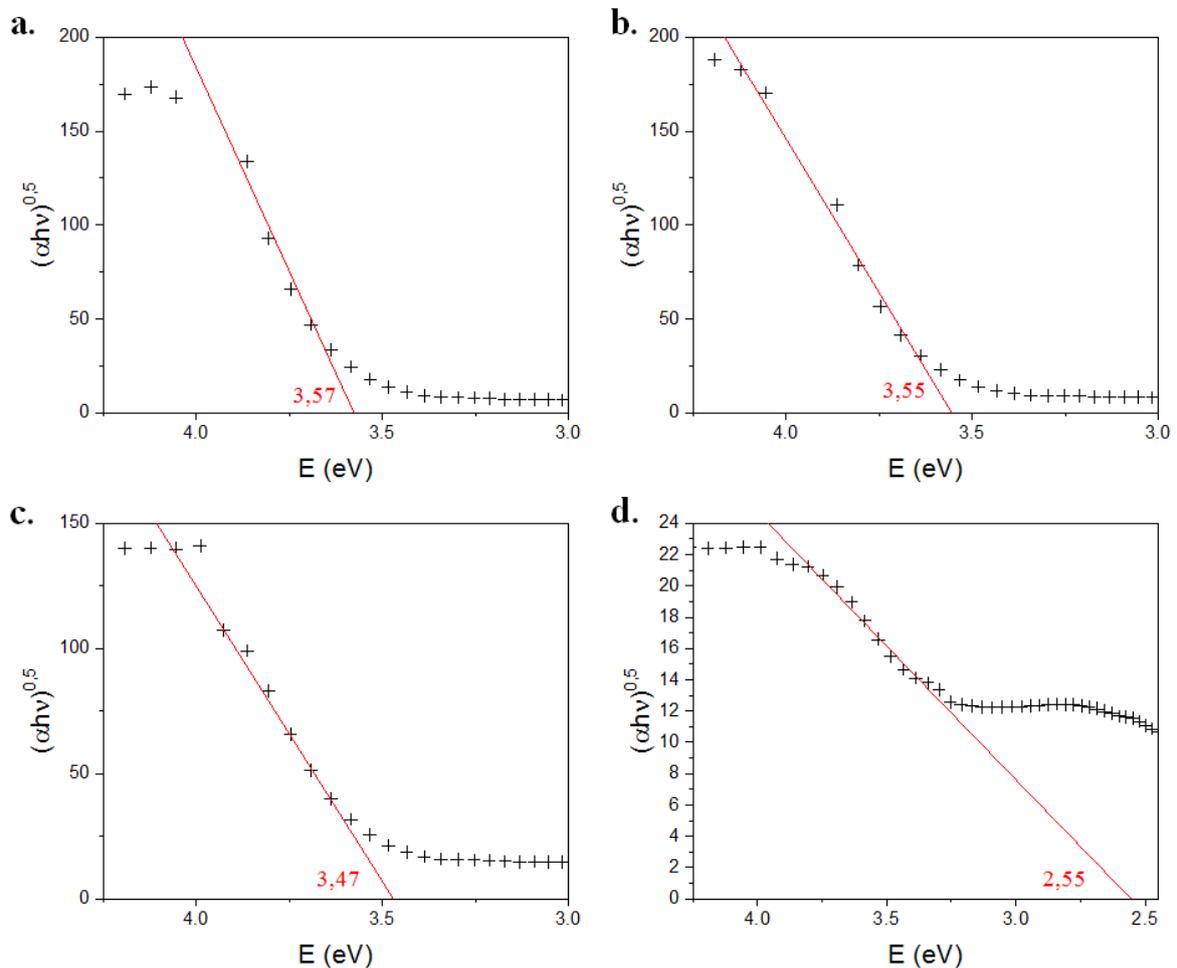


Figure IV.13 : Evolution de l'absorbance d'une couche de TiDMF encapsulée entre deux plaques de verre en fonction du temps (a.) et coloration d'une couche de TiDMF illuminée deux heures sous atmosphère non oxydante (b.)

A partir des courbes d'absorption, la nature des bandes interdites et leurs énergies deviennent accessibles (Chapitre I, paragraphe II.2.2.a), grâce au calcul du coefficient d'absorption des couches α et au tracé de la courbe de Tauc : $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie incidente E . La nature de la bande interdite est déterminée par le coefficient n . Pour une bande interdite directe, n prend la valeur de 2 alors que pour une bande interdite indirecte, il prend la valeur de 0,5. Dans le cas des matériaux volumiques TiDMF, Thomas Cottineau a prouvé que les bandes interdites étaient indirectes ($n = 0,5$)²⁰, ce qui est également le cas lorsque le TiDMF est déposé sous forme de couches minces. En effet, les domaines linéaires des courbes obtenues sont plus importants lorsque le coefficient n vaut 0,5 que lorsqu'il vaut 2 (Graphe IV.3). La valeur de la bande interdite est, quant à elle, obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers les basses énergies.



Grappe IV.3 : Diagrammes de Tauc pour des bandes interdites indirectes pour une couche mince de TiDMF non réduite (a.) et des couches minces de TiDMF réduites 20 minutes (b.), 1 heure (c.) et 12 heures (d.)

Au fur et à mesure de la réduction des couches, la valeur de la bande interdite diminue. D'après les diagrammes de Tauc, durant la première heure de réduction, l'évolution reste lente. En effet, la bande interdite a une énergie de 3,57 eV pour une couche non réduite et cette valeur diminue à 3,55 eV et 3,47 eV pour des couches réduites 20 minutes et 1 heure, respectivement. Lorsque la couche est réduite pendant une durée plus longue (ici, 12 heures), cette valeur atteint

2,55 eV. La réduction vient donc fortement affecter le diagramme d'énergie du TiDMF, notamment pour la valeur de la bande interdite.

II.3.1.b. Réactivité de la couche de TiDMF

Même si le sol-gel TiDMF présente toujours ses caractéristiques photosensibles sous forme de films, il faut néanmoins soulever le problème de sa structure. Comme expliqué dans le Chapitre II (paragraphe II.1.1.b), les couches de TiDMF présentent des duretés extrêmement faibles. Il est donc possible de supposer qu'elles présentent une porosité relativement élevée. Cette hypothèse peut être étayée par l'évolution des électrodes des cellules solaires. Il a été observé au cours du temps (de l'ordre de quelques heures à quelques jours), que les électrodes d'aluminium se dégradaient, notamment sur les cellules réalisées au sein du LPICM (Figure IV.14). Les couches de TiO₂ et de PC₆₁BM ne présentent pas d'acidité, la dégradation des électrodes est donc imputable au TiDMF. En effet, des essais de dépôts de TiDMF directement sur aluminium avaient montré une dégradation similaire à celle observée sur les cellules (couche d'aluminium rongée par l'acide chlorhydrique) mais avec une cinétique plus rapide (de l'ordre de quelques heures). Puisqu'il a été prouvé que les couches de TiO₂ et de PC₆₁BM fonctionnaient comme couches interfaciales^{10,21}, il est possible de formuler l'hypothèse d'une porosité sur des couches interfaciales en présence de TiDMF. En effet, lors de l'illumination, une génération d'acide chlorhydrique peut être observée (Equation II.7, Chapitre II) lorsque le DMAcI se met en équilibre avec le DMA. Ainsi des contacts directs avec l'électrode d'aluminium peuvent apparaître et le transport des charges devient compromis. Il aurait pu être envisagé d'utiliser de l'or comme électrode à la place de l'aluminium puisque ce métal est moins impacté par l'acide chlorhydrique que l'aluminium.

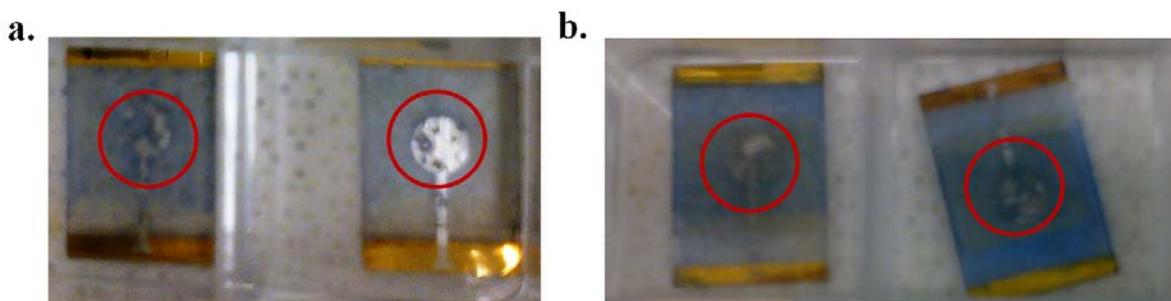


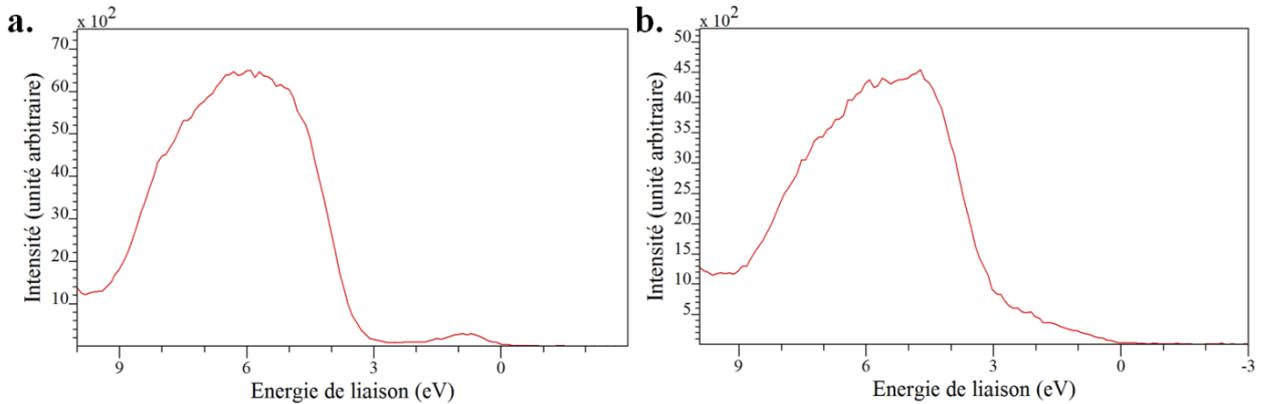
Figure IV.14 : Cellules solaires fabriquées au laboratoire LPICM deux jours (a.) et un jour (b.) après leur fabrication, stockées en boîte à gants. Les électrodes endommagées sont cerclées de rouge

Bien que le TiDMF garde ses propriétés de bande intermédiaire même sous la forme de couches minces, sa réactivité semble néanmoins poser problème. Des essais de chauffage de la couche de TiDMF ont été réalisés, dans le but de consolider la couche. Cependant l'aspect final des couches perd de sa qualité et des cristaux de DMAcI peuvent migrer en surface.

II.3.2. Bande intermédiaire générée à pression ambiante

Les mesures sous XPS ont permis d'observer deux comportements différents d'illumination, en fonction de la pression à laquelle cette dernière a été réalisée (Graphe IV.4). Sous ultravide, la réduction du Ti(IV) en Ti(III) génère une bande intermédiaire discrète, bien séparée de la bande de valence. Lorsque l'illumination est réalisée à pression ambiante, les conditions de réduction

sont plus favorables et permettent d'obtenir un taux de réduction final plus élevé que ceux obtenus sous ultravide. La bande intermédiaire forme un niveau continu avec la bande de valence. Ce continuum fait perdre son caractère de matériau à bande intermédiaire à la couche de TiDMF, empêchant par la suite un bon transport des charges.



Graphe IV.4 : Spectres XPS des bandes de valence d'un gel illuminé pendant 13 heures sous ultravide (a.) et d'un gel illuminé pendant 6 heures sous pression ambiante (b.)

En effet, vu la position proche de la bande intermédiaire avec la bande de conduction et le caractère continu existant entre la bande de valence et la bande intermédiaire, des départs d'électrons provenant de la bande intermédiaire pourraient être envisageables. Or, au vu des diagrammes d'énergie (Figure IV.7), les électrons en partance de la bande intermédiaire ne pourraient pas atteindre les couches interfaciales de type p. De plus la bande intermédiaire doit être à demi-remplie (pour les départs et arrivées des charges) et le taux de réduction maximal doit être de 50%.

II.3.3. Postulats de Luque et Marti

En plus de l'hypothèse de la réactivité des couches de TiDMF, il est possible de penser que des recombinaisons ont lieu lors de la génération de la bande intermédiaire, empêchant ainsi le bon transport des charges. Dans leurs travaux précurseurs, Marti et Luque²² ont émis plusieurs postulats permettant de décrire le fonctionnement idéal d'une cellule à bande intermédiaire.

Un des postulats de Luque et Marti relève de la nature des transitions. Ils ont en effet banni les transitions non radiatives entre les différentes bandes du matériau. Une des analyses permettant de caractériser la nature des transitions observables est la photoluminescence (décrite comme une méthode caractérisation des matériaux à bande intermédiaire dans le Chapitre I, paragraphe I.2.3). La photoluminescence est une mesure permettant (après absorption d'un photon de haute énergie, supérieure à celle de la bande interdite) d'observer les transitions radiatives existantes entre les différentes bandes du matériau. Des essais de mesures ont été réalisés sur un sol ayant subi une hydrolyse de 3 DMF sur un spectrofluorimètre Jobin-Yvon Horiba FluoroMax-3, au laboratoire CEISAM, en collaboration avec Elena Ishow et son équipe. Les mesures ont été réalisées sur des sols sans bande intermédiaire puis, après une illumination UV de quelques heures, sur des sols avec bande intermédiaire. Une excitation de 375 nm (transition bande de valence – bande de conduction) a donc été générée pour espérer obtenir une transition à 495 nm (bande intermédiaire – bande de valence). Aucune transition

n'a été observée à 495 nm lors des mesures sur le sol réduit, mais surtout, aucun changement entre les spectres obtenus à partir des sols neutres et des sols réduits n'a été relevé. Aucune transition radiative n'est donc visible dans le matériau TiDMF. Il est possible d'imaginer des transitions non-radiatives des paires électrons-trous se dissipant sous forme de phonons. La présence de ces transitions non-radiatives pourrait donc être une source d'absence de courant dans les cellules créées.

II.3.4. Conclusion

Une évolution importante est observée lorsque les couches de TiDMF sont réduites, notamment par rapport à sa structure de bande. A partir des mesures XPS et UV-visible, il est possible de voir qu'après des temps de réduction importants (plusieurs heures), la bande interdite présente une énergie plus petite alors que la bande intermédiaire commence à former un continuum avec la bande de valence. Des taux de réduction trop importants vont donc engendrer de nouvelles structures de bande pour les couches minces de TiDMF.

Conclusion

Pour parfaire le transport des charges au sein d'une cellule solaire, il est important de maîtriser les couches interfaciales. Il existe de multiples matériaux pouvant être utilisés comme couches interfaciales, dont les oxydes de métaux de transition, qui présentent des propriétés intéressantes en fonction de leurs diagrammes d'énergie. En effet, certains oxydes de métaux de transition de type n peuvent être utilisés comme couches de type p, en facilitant le trajet des électrons.

Parmi ces couches d'oxydes de métaux de transition, le TiO_2 est un matériau très utilisé pour les couches de type n. Une voie de synthèse solvothermale est présentée ici, ainsi que le contrôle de sa synthèse, grâce à des analyses Raman.

Une fois toutes ces couches présentées, les dispositifs solaires peuvent être construits. Sur les multiples cellules réalisées, ce sont majoritairement des courts-circuits qui ont été obtenus. Plusieurs hypothèses ont été émises pour essayer de comprendre l'origine de ces courts-circuits. Le problème le plus délicat reste le contrôle de la mise en forme et des interfaces. Il est notamment nécessaire d'avoir des couches interfaciales suffisamment denses pour isoler le film photosensible des électrodes et prévenir tout risque de court-circuit. Elles doivent également assurer l'étanchéité de la couche active vis-à-vis de l'eau.

Pour pallier ce problème, il aurait été possible d'envisager de travailler avec des architectures dites de Grätzel, dans lesquelles le matériau absorbant n'est jamais en contact avec l'air. Il est également possible d'envisager des méthodes d'encapsulation plus performantes que la couche de sélénium utilisée ici. Des essais d'encapsulation avec des résines type SU8 ou PDMS ont été réalisés sans être concluants.

Le contrôle du temps de réduction du TiDMF est également un paramètre à ne pas négliger, pour éviter l'apparition d'un continuum entre la bande de valence et la bande interdite. Ce continuum va engendrer un changement de la structure de bande du matériau TiDMF.

Références Bibliographiques

1. Levy, M. Y. & Honsberg, C. Rapid and precise calculations of energy and particle flux for detailed-balance photovoltaic applications. *Solid. State. Electron.* **50**, 1400–1405 (2006).
2. Steim, R., Kogler, F. R. & Brabec, C. J. Interface materials for organic solar cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 2499 (2010).
3. Meyer, J. *et al.* Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Adv. Mater.* **24**, 5408–27 (2012).
4. Sun, Y. *et al.* Efficient, air-stable bulk heterojunction polymer solar cells using MoO_x as the anode interfacial layer. *Adv. Mater.* **23**, 2226–2230 (2011).
5. Yi, Q. *et al.* Aqueous Solution-Deposited Molybdenum Oxide Films as an Anode Interfacial Layer for Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 18218–18224 (2015).
6. Karpinski, A. Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques. (Université de Nantes, 2011).
7. Yip, H.-L. & Jen, A. K.-Y. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **5**, 5994 (2012).
8. Yin, Z., Wei, J. & Zheng, Q. Interfacial Materials for Organic Solar Cells: Recent Advances and Perspectives. *Adv. Sci.* **3**, 1500362 (2016).
9. Brohan, L. *et al.* Formulation of colloidal titanium-oxide solutions composition for coating and printing methods, and improvement of the output and lifespan of organic p-i-n/n-i-p photovoltaic cells. *CNRS-CEA ARDEJE 1158275 (16/09/2011); PCT/EP2012/067829 (12/09/2012)* (2011).
10. Karpinski, A. *et al.* Anatase colloidal solutions suitable for inkjet printing: Enhancing lifetime of hybrid organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **116**, 27–33 (2013).
11. Brohan, L., Sustrino, H., Puzenat, E., Rouet, A. & Terrisse, H. Titanium aquo-oxochloride and preparation method. *FR0305619 (09/05/2003); WO2004/101436 A2 (25/11/2004); EP0742604.4 (24/11/2005)JP530327 (16/10/2006); US018344/0578 (2003)*.
12. Liang, P.-W., Chueh, C.-C., Williams, S. T. & Jen, A. K.-Y. Roles of Fullerene-Based Interlayers in Enhancing the Performance of Organometal Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1402321 (2015).
13. Chambon, S. *et al.* MoO₃ Thickness, Thermal Annealing and Solvent Annealing Effects on Inverted and Direct Polymer Photovoltaic Solar Cells. *Materials (Basel)*. **5**, 2521–2536 (2012).
14. Zhao, D. W. *et al.* An inverted organic solar cell with an ultrathin Ca electron-transporting layer and MoO₃ hole-transporting layer. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 153304 (2009).
15. Xie, F. *et al.* Low-Temperature Solution-Processed Hydrogen Molybdenum and Vanadium Bronzes for an Efficient Hole-Transport Layer in Organic Electronics. *Adv. Mater.* **25**, 2051–2055 (2013).
16. Kröger, M. *et al.* P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide. *Org. Electron.* **10**, 932–938 (2009).
17. Berredjem, Y., Karst, N., Boulmouk, A., Drici, A. & Bernede, J. C. Optimisation of the

- interface 'organic material/aluminium' of CuPc/C60 based photovoltaic cells. *Eur. Phys. Journal-Applied Phys.* **40**, 163–167 (2007).
18. Bernède, J. C., Berredjem, Y., Cattin, L. & Morsli, M. Improvement of organic solar cell performances using a zinc oxide anode coated by an ultrathin metallic layer. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 083304 (2008).
 19. Rouet, A. De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie. (Université de Nantes, 2005).
 20. Cottineau, T. Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques. (Université de Nantes, 2007).
 21. Qiu, W. *et al.* High efficiency perovskite solar cells using a PCBM/ZnO double electron transport layer and a short air-aging step. *Org. Electron.* **26**, 30–35 (2015).
 22. Luque, A. & Martí, A. Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5014–5017 (1997).

Conclusion Générale

Le travail réalisé dans cette thèse s'inscrit dans l'optique de développer de nouveaux matériaux pour le futur de l'énergie photovoltaïque. Deux critères doivent être respectés : présenter des propriétés innovantes permettant de dépasser le rendement théorique de Schokley et Queisser (conversion maximale de 31% pour une cellule à simple jonction) tout en étant déposé avec des procédés industriels bas coût comme le roll to roll et l'impression jet d'encre (procédés de mise en forme à partir de solutions).

Les travaux antérieurs effectués au laboratoire IMN ont montré qu'un tel matériau existait et pouvait être synthétisé à partir d'un précurseur de titane, le TiOCl_2 , et d'un solvant organique, le diméthylformamide (DMF). Cette synthèse permet d'obtenir des sols-gels d'oxyde de titane à l'échelle nanométrique, nommés par la suite TiDMF. Au cours des différentes thèses réalisées, il a été possible de caractériser cette synthèse en suivant notamment l'hydrolyse du DMF en deux espèces : le DMAcI et l'acide méthanoïque, par spectroscopie Raman. Ces réactions chimiques libèrent donc des espèces en solution, mais aussi liées au réseau d'oxyde de titane. La polycondensation et la structuration du précurseur de titane a également lieu au cours de ces réactions chimiques, puisque l'acidité du milieu diminue, favorisant ainsi la condensation. Un contrôle thermique sur l'avancée de cette synthèse a été mis en place, permettant de maîtriser la taille des nanomatériaux obtenus. De par ce caractère nanométrique couplé au caractère hybride du TiDMF, les propriétés photochimiques de ces sols-gels d'oxyde de titane diffèrent de celles des nanoparticules de TiO_2 . En effet, après illumination UV des sols-gels, une bande intermédiaire apparaît au sein de la bande interdite du matériau. C'est cette bande intermédiaire qui permet d'augmenter l'absorption du spectre solaire et donc de dépasser la limite théorique de Schokley et Queisser. Plusieurs caractérisations ont été effectuées sur cette bande intermédiaire, notamment par XPS et absorption UV visible. Ces études ont été réalisées sur le matériau volumique, alors que pour des dispositifs solaires, il est nécessaire de passer en couches minces. Ce manuscrit s'inscrit donc dans la continuité de ces études, en y ajoutant la contribution des caractérisations associées aux couches minces.

Pour compléter les analyses réalisées sur l'hydrolyse du DMF lors de la constitution du sol-gel de TiDMF, un suivi par spectroscopie Infra-Rouge a été réalisé en fonction du temps, en addition du suivi par spectroscopie Raman présenté dans les précédentes thèses. En plus d'être en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman, ces analyses Infra-Rouge ont permis de souligner l'apparition des méthanoates. En effet, l'acide méthanoïque se dissocie au fil du temps, notamment pour former des méthanoates, qui viennent eux-mêmes se greffer sur le réseau de titane. Cette dissociation n'apparaît que lorsque deux DMF ont été hydrolysés. Les spectres Infra-Rouge obtenus ont été également traités avec une méthode mathématique innovante, la méthode vectorielle. Cette méthode permet de décrire le système selon des vecteurs (trouvés en effectuant une différence pondérée entre deux spectres Infra-Rouge) et donc de suivre son évolution en fonction du temps. L'avantage de cette méthode mathématique est de se passer des différentes pré-analyses nécessaires (calibrations Infra-Rouge réalisées pour quantifier le système). Lors du passage en couches minces du TiDMF, il s'avère que le DMF est l'espèce la plus affectée, comme il est possible de le voir en spectroscopie Raman. Cependant, ces vibrations restent suffisamment intenses pour être

évaluées en Infra-Rouge et être en accord avec les vibrations observées sur le matériau en volume. Une fois les modélisations de cinétique de l'hydrolyse effectuées, deux comportements sont observés quelle que soit la méthode de traitement utilisée. En effet, un processus lent et un processus rapide ont lieu au cours de cette hydrolyse, respectivement associés aux espèces greffées sur le réseau d'oxyde de titane et aux espèces encore présentes en solution.

Toujours dans l'optique d'apporter de nouvelles informations sur le matériau TiDMF, des mesures XPS ont été réalisées sur des sols présentant différents taux d'hydrolyse. Il s'avère qu'il est possible d'évaluer le taux de condensation des couches de TiDMF déposées en fonction de leur taux d'hydrolyse. De manière cohérente avec les résultats obtenus en EXAFS lors des précédents travaux, le réseau d'oxyde de titane se condense lorsque le nombre de DMF hydrolysés augmente. Un des inconvénients observés lors du passage en couches minces du TiDMF est l'incapacité d'obtenir des épaisseurs inférieures à 500 nm. Cela s'explique notamment par la viscosité des sols-gels utilisés. Une redispersion des sols vieillis dans le DMF a donc été mise en place, pour obtenir des viscosités plus faibles et donc des épaisseurs de couches inférieures à 500 nm. Lors de cette redispersion, le réseau présente un taux de condensation légèrement inférieur à celui obtenu pour des sols vieillis selon la même hydrolyse. Cependant, les propriétés photochimiques restent équivalentes à celles observées pour des sols vieillis non redispersés.

Une fois le passage du TiDMF en couche mince maîtrisé, il est nécessaire de s'assurer de la présence de la bande intermédiaire lorsque les couches de TiDMF sont illuminées par illumination UV. Pour cela, des suivis par illumination sur les couches de TiDMF ont été mis en place selon deux techniques spectroscopiques : l'XPS et l'Infra-Rouge, pour différentes formulations du sol-gel. De nouveau, la méthode vectorielle a pu être appliquée aux spectres obtenus, pour évaluer l'impact de la génération de la bande intermédiaire sur les couches de TiDMF. Lors de l'illumination UV, le Ti(IV) initialement présent dans le réseau d'oxyde de titane se réduit partiellement sous la forme de Ti(III). Grâce à la méthode vectorielle, une nouvelle contribution du titane a pu être soulignée. En effet, sous illumination, il s'avère que le pic du Ti(IV) initial se décale légèrement vers des énergies plus basses, d'après les spectres XPS. En extrapolant, il est possible de positionner chaque contribution du titane observée : le titane présentant le taux de réduction le plus important sera situé en extérieur du réseau d'oxyde de titane, et relié majoritairement à des oxygènes impliqués dans des liaisons de type μ_2 , alors que la nouvelle contribution de titane générée sous illumination est corrélée à un titane situé au cœur du réseau d'oxyde de titane, présentant une condensation plus importante. Effectivement, sous illumination, le réseau d'oxyde de titane aura tendance à se condenser, suite à la disparition des méthanoates notamment. Les analyses Infra-Rouge obtenues sous illumination ont permis de confirmer les espèces impactées par la réduction. Après détermination des vecteurs caractérisant l'état réduit des couches de TiDMF, il s'avère que ce sont principalement le DMACl et l'acide méthanoïque qui sont directement impactés par la réduction du Ti(IV) en Ti(III), en présentant des diminutions.

Ce travail a également permis de souligner l'importance de l'atmosphère sous laquelle est effectuée l'illumination. En effet, des taux de réduction très différents ont été obtenus en

fonction du milieu dans lequel l'analyse a été réalisée. Alors que sous atmosphère ambiante et sous atmosphère sèche les taux de réduction finaux atteignent les 40%, sous vide secondaire, le taux de réduction final est de 80%. Par contre, quand les dispositifs sont passés sous ultravide, les taux de réduction ne dépassent pas les 20%. La majeure différence entre ces expériences est la présence, ou non, du DMF. Dans le cas des illuminations réalisées sous ultravide, tout le DMF a été évaporé, alors que sous vide secondaire, les analyses Infra-Rouge ont prouvé qu'il en restait encore. Il est donc possible de lier la présence du DMF avec l'évolution de la réduction.

Une fois les couches réduites, des changements peuvent être observés dans leurs propriétés. Pour caractériser cette évolution, des mesures par ellipsométrie ont été effectuées avant et après réduction des couches. Une évolution des paramètres optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) est observée une fois que la bande intermédiaire est apparue. Ces analyses nécessitent encore à l'heure actuelle d'être exploitées et approfondies.

A partir de ces couches, il a été envisagé de construire des prototypes de cellules solaires basés sur des architectures de cellules solaires organiques. Le choix des couches interfaciales est crucial, il permet d'aligner les niveaux énergétiques des différents intervenants dans la cellule solaire. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme couches interfaciales, notamment les oxydes de métaux de transitions, parmi lesquels l'oxyde de titane et l'oxyde de molybdène. Les résultats obtenus avec le sol-gel TiDMF comme couche absorbante ne sont pas probants. Seuls des effets diode ont été observés sur les courbes courant-tension. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cette absence de courant dans les cellules. Il faut notamment prendre en compte la réactivité du TiDMF, matériau acide, qui dégage de l'acide chlorhydrique, pouvant dégrader les couches interfaciales et les électrodes. La création de la bande intermédiaire pose également problème. En effet, il a été vu que la bande intermédiaire perdait son caractère localisé lorsque l'illumination était réalisée sous atmosphère ambiante. Cette perte du caractère localisé entraîne des changements dans le diagramme énergétique du matériau photosensible ne permettant plus le transport des charges à travers les couches interfaciales.

Grâce aux analyses menées au cours de ce travail, des indications supplémentaires ont pu être apportées au niveau du mécanisme d'hydrolyse du DMF. Les sols-gels de TiDMF ont été déposés par enduction centrifuge, en obtenant une gamme d'épaisseurs allant de 150 nm à 10 μm . Une nouvelle méthode mathématique a été présentée, la méthode vectorielle, permettant d'évaluer les systèmes au cours du temps. Grâce à cette méthode, il a été possible de décrire l'hydrolyse du DMF mais également la réduction des couches de TiDMF, en identifiant les espèces impactées. La méthode vectorielle permet donc d'avoir accès à des taux de réductions des couches minces de TiDMF. Il est cependant nécessaire de contrôler ce taux pour éviter de perdre le caractère localisé de la bande intermédiaire lors de la fabrication des cellules solaires. Un autre point important lors de la mise en place de dispositifs solaires est le contrôle de l'humidité dans les cellules, en passant par une encapsulation. En prenant en compte ces données, il serait possible de réaliser de nouveaux prototypes solaires, présentant toutes les caractéristiques nécessaires pour mesurer un rendement prometteur.

Sous atmosphère oxydante, le matériau TiDMF possède un état peroxydé, avec une gamme d'absorption UV-visible différente de celle de l'état réduit. Il pourrait être envisagé de construire des cellules solaires tandem à partir des états réduits et oxydés.

Annexes

ANNEXE 1 : LES CELLULES SOLAIRES DE TROISIEME GENERATION	195
1. Les cellules à porteurs chauds.....	195
2. Les cellules avec multiplication de paires électron-trou.....	196
2.1. Multi-génération d'excitons	196
2.2. Conversion de photons.....	196
3. Les cellules avec un nombre de niveaux d'énergies supérieurs à 1.....	197
ANNEXE 2 : CALIBRATION INFRA-ROUGE.....	200
ANNEXE 3 : CALCUL DES ECARTS RELATIFS	202
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	203

Annexe 1 : Les cellules solaires de Troisième Génération

1. Les cellules à porteurs chauds

Le concept de cellules à porteurs chauds a été développé en 1982 par Ross et Nozik¹ et repose sur le principe suivant : collecter les porteurs photogénérés avant qu'ils ne subissent le phénomène de thermalisation. Pour cela, il est nécessaire d'inhiber le procédé de refroidissement des porteurs photogénérés afin de pouvoir les collecter lorsqu'ils sont encore à de hauts niveaux d'énergies² (d'où la dénomination "chaud"). Cette capture précoce permettrait d'atteindre des tensions de circuit ouvert plus élevées et donc des rendements pouvant aller jusqu'à 66%³ (pour une irradiance de 1000 W.m⁻²). Les cellules doivent également permettre l'extraction des porteurs vers les collecteurs de trous et d'électrons, qui sont eux limités à un domaine d'énergie précis.

Conibeer et al⁴ décrivent les processus de dissipation de l'énergie conduisant à la thermalisation en trois étapes. Durant les dix premières femtosecondes après génération des porteurs, ils sont diffusés de manière inélastique. Puis, sur une échelle de temps plus importante (de l'ordre de quelques picosecondes), les porteurs se dispersent parmi les phonons de manière inélastique. Ils émettent alors des phonons optiques qui eux-mêmes se décomposent en phonons acoustiques de basse énergie (aussi appelé mécanisme de Klemens, qui stipule qu'un phonon optique se décompose en deux phonons acoustiques d'énergies égales à la moitié de celle du phonon optique⁵). La dernière étape consiste à transporter les phonons acoustiques générés. Ce transport entraîne une dissipation macromoléculaire de chaleur dans l'environnement. Pour éviter la thermalisation, il est donc nécessaire de bloquer un de ces trois processus.

Pour réduire le phénomène de thermalisation, les recherches se focalisent majoritairement sur le déclin Klemens. En effet, si un matériau est composé d'éléments avec une large différence de masse, un écart important sera relevé dans la dispersion des phonons, entre les phonons optiques de haute énergie et les phonons acoustiques de basse énergie. Si cet écart est suffisamment important, le déclin de Klemens n'a pas lieu et les phonons optiques se décomposent en suivant le mécanisme de Ridley, qui peut être freiné par des symétries cubiques importantes dans les matériaux.

Un des premiers matériaux pour lesquels une diminution de la vitesse de dissipation d'énergie a été observée, est le nitrure d'indium⁶. Il n'est cependant pas utilisé puisqu'il présente des problèmes d'abondance et de qualité et ne se synthétise que difficilement sous la forme cubique⁷ qui serait la variété la plus efficace (la forme hexagonale est celle qui se forme préférentiellement). Des matériaux analogues ont donc été développés et ont été répertoriés par Conibeer et al⁴. Les cellules restent aujourd'hui à l'état de concept.

2. Les cellules avec multiplication de paires électron-trou

2.1. Multi-génération d'excitons

Une première approche consiste à générer plus d'une paire électron-trou à partir d'un photon. Ce procédé s'appelle multi-génération d'exciton et a été observé pour la première fois sur des matériaux volumiques en 1957 par Koc⁸. Pour générer plus d'un exciton, il est nécessaire que l'énergie du photon incident soit au moins deux fois supérieure à celle de la bande interdite du matériau. Les porteurs créés doivent également être séparés, transportés et collectés séparément⁹. Dans les cellules de I^{ère} et II^{ème} générations, un exciton seul est créé par photon incident, provenant de la région ultra-violette, d'énergie supérieure à 3,5 eV, soit moins de 1% des photons du spectre solaire.

Il a fallu attendre 2001 pour que Nozik^{10,11} propose un moyen de générer plus facilement ces excitons supplémentaires, en passant par des plots quantiques. Le confinement spatial des électrons et des trous générés dans les plots quantiques les oblige à rester sous la forme d'excitons et non pas sous la forme de porteurs libres. Il faut donc attendre qu'il y ait dissociation des paires électron-trou pour obtenir des porteurs libres. Ce système permettrait d'atteindre des rendements allant jusqu'à 66,0%¹⁰. Les premiers résultats expérimentaux ont été obtenus en 2004 par Schaller et Klimov¹² grâce à des plots quantiques de sélénure de plomb, avec la formation de deux excitons par photon lorsque les photons arrivent avec une énergie de trois fois l'énergie de la bande interdite. De nombreux autres matériaux sous forme de plots quantiques ont démontré la faisabilité de la multi-génération d'excitons, y compris des plots quantiques à base de silicium. Récemment, Du et al¹³ ont démontré des rendements de 11,6% avec l'utilisation de plots quantiques exempts de matériaux toxiques (plomb ou cadmium, deux matériaux très utilisés pour la fabrication de plots quantiques). Sambur et al¹⁴ ont également démontré que ce système pouvait être appliqué dans des cellules à colorant, de par l'utilisation de plots quantiques de sulfure de plomb.

2.2. Conversion de photons

Une autre approche est également possible : au lieu de trouver un matériau présentant les meilleures caractéristiques pour absorber le spectre solaire, il est possible d'adapter le spectre solaire au matériau utilisé. Ce concept a été développé en 1996 par Gibart et al¹⁵ et en 2002 par Trupke et al^{16,17} en proposant deux nouveaux procédés permettant d'adapter le spectre solaire : la "down-conversion" et "l'up-conversion". La down-conversion consiste en l'absorption d'un photon de grande énergie (au moins deux fois supérieure à celle de la bande interdite) par une couche (insérée à l'avant de la cellule) qui réémettra un ou deux photons d'énergie inférieure à celle du photon. A l'inverse, lors d'un procédé d'up-conversion, au moins deux photons de petite énergie (inférieure à celle de la bande interdite du matériau) sont absorbés par une couche (placée cette fois à l'arrière de la cellule) qui réémettra un photon avec une énergie légèrement supérieure à celle de la bande interdite du matériau. Ces deux procédés permettent donc de récupérer des photons qui sont soit perdus par thermalisation soit par non absorption.

Pour réussir ces conversions (ici à travers l'exemple de la down-conversion), les couches de matériaux sont composées d'une matrice hôte et d'une espèce luminescente. Klampaftlis et

al¹⁸ ont répertorié les matériaux et leurs propriétés nécessaires rentrant dans ces catégories. Les matrices doivent présenter une transmittance élevée dans le domaine d'absorption du semi-conducteur et fournir un environnement optimal pour la dispersion de l'espèce luminescente. Elles doivent également résister aux traitements thermiques que la cellule solaire peut subir ainsi qu'avoir une bonne photostabilité sur la durée. Le panel de matériaux présentant ces caractéristiques est fourni : polymères, matériaux inorganiques cristallins, verres... chacun avec ses avantages et ses inconvénients. Les espèces luminescentes doivent, entre autres, présenter une fine bande d'émission située dans la fenêtre d'absorption du matériau utilisé, un coefficient d'absorption élevé, une large bande d'absorption là où la cellule solaire n'en a pas et surtout une bonne séparation entre les bandes d'absorption et d'émission pour minimiser les pertes dues à la réabsorption. Trois catégories de matériaux ressortent : les quantum dots, les colorants organiques et les ions/complexes de terre rare (Tableau I.1).

Tableau 1 : Caractéristiques (non exhaustives) des espèces luminescentes utilisées en down-conversion

	large bande d'absorption	photostabilité	coefficient d'absorption élevé	fine bande d'émission	faible réabsorption	faible coût
plots quantiques	+	+			-	-
colorants organiques		-	+	-	-	
matériaux à base de terre rare			-			-

Chaque association matrice/espèce luminescente doit donc être adaptée au matériau constituant la cellule solaire. Trupke et al ont démontré qu'il était possible d'atteindre des rendements allant jusqu'à 38,6% avec la down-conversion¹⁶ et jusqu'à 63,1% pour la up-conversion¹⁷. Expérimentalement, Klampaftlis et al¹⁸ ont repris en 2009 différents résultats issus de la littérature montrant des gains de rendements jusqu'à 30%.

3. Les cellules avec un nombre de niveaux d'énergies supérieurs à 1

Pour pallier les pertes dues à la non-absorption des photons d'énergie trop faible et à la thermalisation, un concept a été mis en place : augmenter le nombre de photons absorbés du spectre solaire en augmentant le nombre de niveaux d'énergie. La première approche développée est basée sur l'architecture de la cellule solaire : des matériaux absorbant dans différents domaines du spectre solaire sont superposés, de la bande interdite la plus faible à la plus élevée, afin de maximiser le nombre de photons absorbés. On parle alors de cellules à multi-jonctions. La deuxième approche repose sur les matériaux utilisés : en insérant une bande supplémentaire dans la bande interdite du matériau, il est possible d'obtenir de

nouveaux procédés d'absorption. Cette démarche est appelée cellule à bande intermédiaire et est développée dans le paragraphe I.2 du chapitre I.

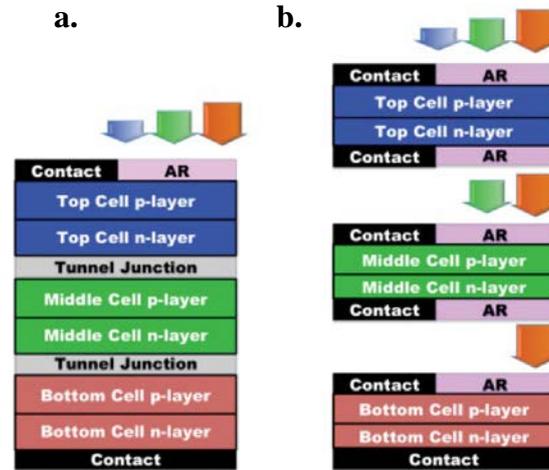


Figure 1 : a. Cellule à multi-jonction montée en série, composée de trois sous-cellules connectées les unes aux autres par une couche jonction, avec les contacts situés à l'avant et à l'arrière de la cellule. b. Cellule à multi-jonction montée en parallèle, composée de trois sous-cellules avec chacune leur contact¹⁹

Les cellules à multi-jonction ont été décrites pour la première fois en 1955 par Jackson²⁰ puis expérimentalement réalisées par Moon et al²¹ en 1978. Ce sont les cellules les plus développées de la III^{ème} génération. Deux configurations existent pour monter les sous-cellules : soit en série, où l'ensemble des sous-cellules est considéré comme une seule cellule (donc avec seulement un contact arrière et un contact avant) (Figure 1, a.), soit en parallèle, où chaque sous-cellule est considéré comme un ensemble indépendant, avec chacune leurs contacts (Figure 1, b.). De Vos²² et Würfel²³ ont démontré que les rendements des cellules à multi-jonction dépendaient du nombre de sous-cellules utilisées et pouvaient théoriquement atteindre 42%, 49%, 52% et 67% (pour respectivement 2, 3, 4 et une infinité de sous-cellules). Il est plus facile de contrôler l'optimum des cellules montées en parallèle puisque chaque sous-cellule peut être optimisée indépendamment.

Le concept de cellules à multi-jonction peut être appliqué aux différentes cellules solaires présentées dans les paragraphes I.1.1 et I.1.2 du Chapitre I. Il est possible par exemple d'obtenir des rendements dépassant la limite Schokley-Queisser avec des cellules III-V²⁴. Dans les conditions standards décrites précédemment (mesure sous un spectre A.M. 1,5, sous une irradiance de 1000 W.m⁻²), la cellule à triple jonction InGaP/GaAs/InGaAs atteint des rendements de 37,9%²⁴. Par concentration, sous une irradiance 300 fois supérieure à celle de référence, le rendement de cette cellule triple jonction monte à 44,4%²⁴. D'autres technologies comme les cellules à base de silicium (et plus particulièrement à base de silicium amorphe) peuvent également être montées en cellule à multi-jonction. Une triple jonction silicium amorphe/silicium nanocristallin/silicium nanocristallin monte jusqu'à 13,6%²⁴ sous des conditions de mesure standards. Il est également possible de retrouver ces procédés pour des cellules solaires organiques avec notamment un rendement de 10,4% observé par Meerheim et al²⁵ pour des cellules à triple jonction organique. Même si ce concept reste très attractif, il est

néanmoins primordial de soigner le choix des couches intermédiaires et de contact ainsi que d'optimiser les épaisseurs des différents absorbeurs.

Annexe 2 : Calibration Infra-Rouge

Pour accéder aux facteurs de sensibilité utilisés dans les calibrations Infra-Rouge, il est nécessaire de passer par un ensemble de solutions de calibration. Pour cela, deux calibrations ont été réalisées, sur deux séries de solutions différentes. La première concerne des solutions aqueuses d'un mélange DMF/DMAcI dont les proportions sont présentées dans le Tableau 2, tandis que la deuxième est un mélange aqueux de DMF/HCOOH présenté dans le Tableau 3. La concentration totale des solutions est gardée constante ($9,494 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit la concentration initiale en DMF dans un sol avec une concentration de titane de $1,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), pour obtenir un système représentatif de l'hydrolyse du DMF en ces deux espèces.

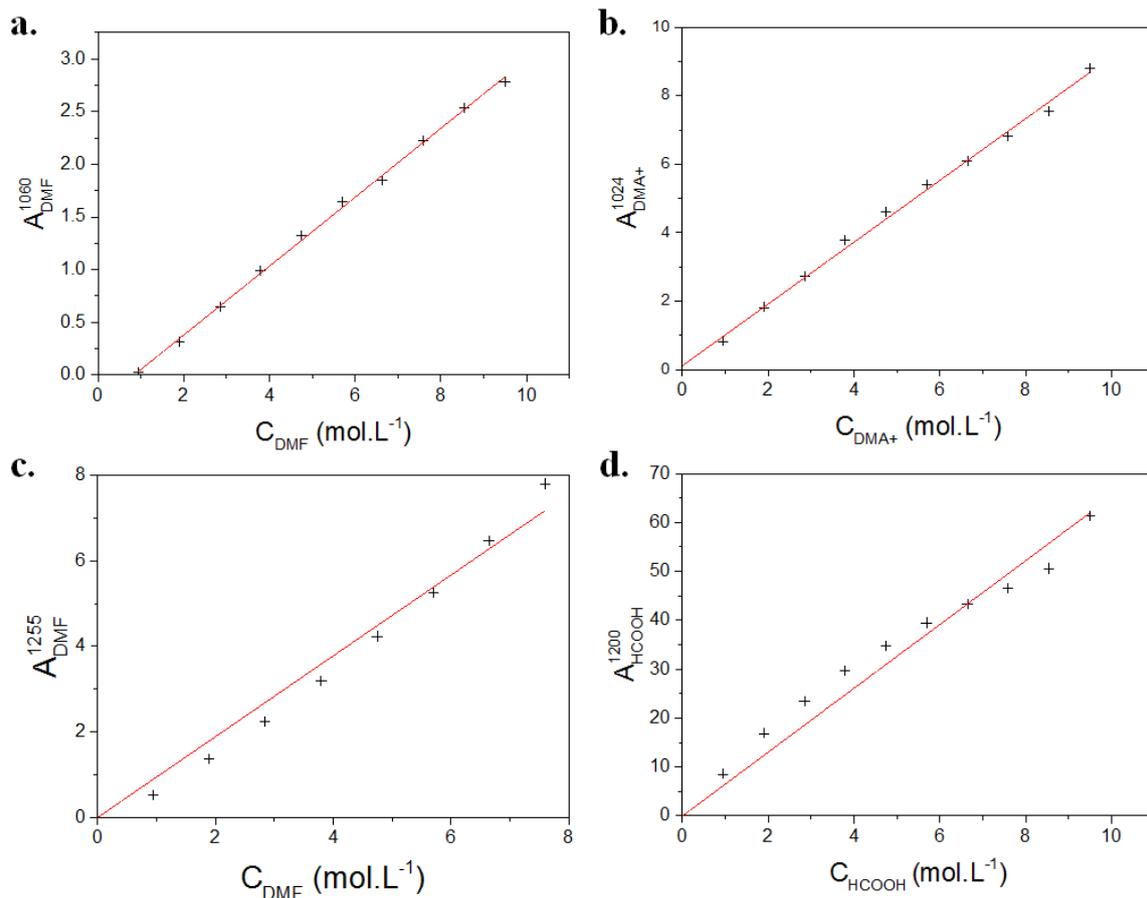
Tableau 2 : Descriptif des solutions de calibrations DMF/DMAcI

Taux d'hydrolyse	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Concentration DMF ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	9,494	7,595	5,696	3,798	0,000	4,747	3,798	2,848	1,899	0,949	0,000
Concentration DMAcI ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,000	1,899	3,798	5,696	9,494	4,747	5,696	6,646	7,595	8,545	9,494

Tableau 3 : Descriptif des solutions de calibrations DMF/HCOOH

Taux d'hydrolyse	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Concentration DMF ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	9,494	7,595	5,696	3,798	0,000	4,747	3,798	2,848	1,899	0,949	0,000
Concentration HCOOH ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,000	1,899	3,798	5,696	9,494	4,747	5,696	6,646	7,595	8,545	9,494

Une fois les solutions mesurées en spectroscopie Infra-Rouge, en mode réflexion totale atténuée, deux bandes de vibration situées dans une même région de nombre d'onde sont choisies pour exploiter les données. Dans le cas des solutions DMF/DMAcI, les bandes de vibration du DMF à 1064 cm^{-1} et du DMA⁺ à 1024 cm^{-1} sont choisies, toutes deux représentatives d'une vibration $\rho(\text{CH}_3)_{\text{ip}}$. Pour les solutions DMF/HCOOH ce sont les bandes situées à 1200 cm^{-1} pour l'acide méthanoïque ($\nu(\text{C}-\text{O})$) et à 1255 cm^{-1} pour le DMF ($\nu(\text{C}'_2\text{N})$) qui ont été choisies. Contrairement aux mesures Raman où l'intensité des bandes de vibration avait été normalisée, il n'est pas nécessaire de le faire ici. En réflexion totale atténuée, l'aire est proportionnelle à la quantité d'espèces. Il est donc possible de tracer les courbes de calibration des différentes solutions (Graphe 1) pour obtenir les facteurs de sensibilités.



Grphe 1 : Courbes de calibration pour les bandes à 1000 cm⁻¹ (a.) du DMF et à 1024 cm⁻¹ du DMAc (b.) pour les solutions DMF/DMAc et Courbes de calibration pour les bandes à 1255 cm⁻¹ (c.) du DMF et à 1200 cm⁻¹ de l'acide méthanoïque (d.)

Annexe 3 : Calcul des écarts relatifs

Dans le cas où l'incertitude expérimentale ne peut pas être évaluée, il est possible de confronter la valeur expérimentale trouvée à la valeur attendue. Pour cela, l'Equation 1 est utilisée.

$$\tau = \frac{|X_{\text{expérimental}} - X_{\text{attendu}}|}{X_{\text{attendu}}}$$

Equation 1 : Calcul de l'écart relatif

Références Bibliographiques

1. Ross, R. T. & Nozik, A. J. Efficiency of hot-carrier solar energy converters. *J. Appl. Phys.* **53**, 3813 (1982).
2. Slaoui, A. Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques. *Tech. l'Ingénieur* NM5200 (2010).
3. Green, M. A. *Third Generation Photovoltaics Advanced Solar Energy Conversion*. (2003).
4. Conibeer, G. *et al.* Hot carrier solar cell absorber prerequisites and candidate material systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **135**, 124–129 (2015).
5. Klemens, P. G. Anharmonic Decay of Optical Phonons. *Phys. Rev.* **148**, 845–848 (1966).
6. Chen, F., Cartwright, A. N., Lu, H. & Schaff, W. J. Time-resolved spectroscopy of recombination and relaxation dynamics in InN. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4984 (2003).
7. Cimalla, V. *et al.* Growth of cubic InN on r-plane sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3468 (2003).
8. Koc, S. The quantum efficiency of the photo-electric effect in germanium for the 0.3–2 μ wavelength region. *Czechoslov. J. Phys.* **7**, 91–95 (1957).
9. Nozik, A. J. *et al.* Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6873–90 (2010).
10. Nozik, A. J. Spectroscopy and Hot Electron Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Wells and Quantum Dots. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 193–231 (2001).
11. Nozik, A. . Quantum dot solar cells. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **14**, 115–120 (2002).
12. Schaller, R. D. & Klimov, V. I. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186601 (2004).
13. Du, J. *et al.* Zn-Cu-In-Se Quantum Dot Solar Cells with a Certified Power Conversion Efficiency of 11.6. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4201–4209 (2016).
14. Sambur, J. B., Novet, T. & Parkinson, B. A. Multiple exciton collection in a sensitized photovoltaic system. *Science* **330**, 63–6 (2010).
15. Gibart, P., Auzel, F., Guillaume, J.-C. & Zahraman, K. Below Band-Gap IR Response of Substrate-Free GaAs Solar Cells Using Two-Photon Up-Conversion. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4401–4402 (1996).
16. Trupke, T., Green, M. A. & Würfel, P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J. Appl. Phys.* **92**, 1668 (2002).
17. Trupke, T., Green, M. A. & Würfel, P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. *J. Appl. Phys.* **92**, 4117 (2002).
18. Klampaftis, E., Ross, D., McIntosh, K. R. & Richards, B. S. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1182–1194 (2009).
19. Brown, G. F. & Wu, J. Third generation photovoltaics. *Laser Photonics Rev.* **3**, 394–405 (2009).

20. Jackson, E. D. Areas for improvement of the semiconductor solar energy converter. in *Proceedings of the Conference on the Use of Solar Energy* 122–6 (1955).
21. Moon, R. L. *et al.* Multigap solar cell requirements and the performance of AlGaAs and Si cells in concentrated sunlight. *Photovolt. Spec. Conf.* 859–867 (1978).
22. Vos, A. De. Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **13**, 839–846 (1980).
23. Würfel, P. Thermodynamic limitations to solar energy conversion. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **14**, 18–26 (2002).
24. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 48). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **24**, 905–913 (2016).
25. Meerheim, R., Körner, C., Oesen, B. & Leo, K. 10.4% Efficient triple organic solar cells containing near infrared absorbers. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 103302 (2016).

Thèse de Doctorat

Solène BECHU

Etude et caractérisation de couches minces photosensibles organique-inorganique à base de titane pour la conversion de l'énergie solaire

Study and characterization of photosensitive organic-inorganic titanium-based thin film for solar energy conversion

Résumé

Ce travail porte sur l'étude et la mise en forme de sols gels photosensibles d'oxyde de titane. Ces oxydes de titane ont la particularité de présenter, après réduction du Ti(IV) en Ti(III), un niveau intermédiaire dans leur bande interdite. Ils peuvent ainsi être des candidats potentiels pour des applications photovoltaïques, notamment pour la troisième génération de cellules solaires, visant à dépasser le rendement théorique de Schokley-Queisser.

Ces oxydes ont déjà pu être caractérisés en volume lors de précédents travaux au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, mais ont été étudiés sous la forme de couches minces pour la première fois lors ce travail. Dans un premier temps, une étude par spectroscopies Infra-Rouge et Raman a été mise en place afin d'étudier le mécanisme de polycondensation de ces sols en gels d'oxydes de titane. Puis, une caractérisation des couches minces de ce sol-gel est réalisée à la fois par spectroscopie Infra-Rouge, Raman et par XPS.

La seconde partie de ce travail est basée sur les changements observés dans la nature du matériau, une fois la réduction initiée. Pour cela, des illuminations *in situ* ont été réalisées en XPS et en Infra-Rouge sur des couches minces et leurs états intermédiaires ont été caractérisés. Une méthode vectorielle a également été développée dans l'optique d'identifier et approfondir la nature de ces changements.

Enfin, ces sols-gels d'oxydes de titane ont été utilisés pour réaliser des cellules solaires de troisième génération, basées sur des architectures utilisées dans des cellules solaires organiques. Des mesures courants-tension ont été réalisées, en utilisant différentes couches interfaciales.

Mots clés

oxydes de titane, photosensibilité, sol-gel, photovoltaïque, bande intermédiaire, méthode vectorielle

Abstract

This work is based on the study and the processing of photosensitive titanium oxide sol gel as thin films. These titanium oxides are relevant due to the presence of an intermediate level in the material band gap, after photo-reduction of the Ti(IV) in Ti(III). They are potential candidates for photovoltaic application, specifically for the third solar cells generation, which aims to overlay the Schockley-Queisser theoretical limit.

Previous studies were run on the bulk materials at the Institut des Matériaux Jean Rouxel, however here, the study will be focused on thin films from those oxides. First of all, spectroscopic studies (Infra-Red and Raman) are carried out to understand the polycondensation mechanism of those titanium oxides sols-gels. Then, a characterization is led by Infra-Red, Raman and XPS on thin films made from those materials.

The second part of this work is relative to the changes observed in the material during the reduction of Ti(IV) in Ti(III). In order to understand it, *in situ* illuminations were performed and the evolutions of XPS and Infra-Red spectra were analyzed. Intermediate states were characterized, through a vectorial method, developed in order to identify and understand the changes.

Finally, those sols-gels have been used to fabricate third generation solar cells, based on the architecture of organic solar cells. Current-voltage measurements were performed, by using different interfacial layers.

Key Words

titanium oxide, photosensitivity, sol-gel, photovoltaic, intermediate band, vectorial method