

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE MATIÈRE, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE 3MPL

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

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

Semi-conducteurs de type p pour une application en cellules solaires à colorant

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences des matériaux

Spécialité : Chimie du solide

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Adèle RENAUD

Le 17 septembre 2013, devant le jury ci-dessous

Président Guy OUVRARD, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs Philippe TAILHADES, Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT
 Graziella GOGLIO, Maître de Conférences, Université Bordeaux 1
Examineurs Thierry PAUPORTÉ, Directeur de Recherche CNRS, Chimie-Paristech
 Franck TESSIER, Directeur de Recherche CNRS, ISC
 Stéphane JOBIC, Directeur de Recherche CNRS, IMN
 Fabrice ODOBEL, Directeur de Recherche CNRS, CEISAM
 Laurent CARIO, Chargé de Recherche CNRS, IMN

Directeur de thèse : Stéphane JOBIC

Co-directeur de thèse : Fabrice Odobel

Co-encadrant de thèse : Laurent Cario

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration étroite entre les laboratoires IMN et CEISAM. Je souhaite ainsi remercier leurs directeurs respectifs Guy Ouvrard et Bruno Bujoli pour m'avoir accueillie, ainsi que tout le personnel qui m'a aidé de près comme de loin au cours de ces trois ans dans la réalisation de ce projet et dans mon apprentissage de la recherche scientifique.

J'exprime en premier lieu ma plus profonde reconnaissance au Docteur Stéphane Jobic, mon directeur de thèse, pour ses précieux conseils, sa disponibilité ainsi que son écoute. J'associe bien sûr à ces remerciements le Docteur Laurent Cario, mon co-encadrant, dont les conseils judicieux et sa passion communicative pour la recherche ont fréquemment permis de débloquent certains verrous scientifiques. Merci à vous deux de m'avoir fait confiance en me laissant pleine autonomie et de m'avoir appris à toujours aller plus profondément dans la compréhension des choses.

Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse, le Docteur Fabrice Odobel, réel pilier des DSSCs en France, qui m'a permis d'acquérir depuis mon stage de Master à ses côtés, de sérieuses connaissances et compétences du monde des cellules à colorant.

Je voudrais aussi exprimer ma profonde gratitude envers les Docteurs Philippe Tailhades et Graziella Goglio qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également les Docteurs Franck Tessier et Thierry Pauporté ainsi que le Professeur Guy Ouvrard pour avoir jugé ce travail.

Une gratitude particulière aux membres du CEISAM avec qui j'ai travaillé. En électrochimie, je remercie particulièrement le Docteur Mohammed Boujtita ainsi que toute son équipe pour les nombreuses interactions aussi bien scientifiques (spectroscopie d'impédance complexe) qu'humaines. Merci aux Docteurs Yann Pellegrin et Errol Blart de m'avoir guidée dans la partie organique et montage des cellules.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans une bonne ambiance de travail au sein du groupe MIOPS. Je remercie ainsi l'ensemble de l'équipe et tout particulièrement Catherine Deudon pour sa contribution à la bonne ambiance dans le bureau, nos nombreux et divers échanges, ainsi que Christophe Payen pour ses judicieux conseils et l'encouragement bienveillant lors du travail tardif du soir.

Les diverses collaborations ont été très fructueuses au cours de cette thèse, qu'elles soient françaises au sein des équipes des Docteurs Thierry Pauporté et Franck Tessier ou européenne avec le Docteur Sixto Gimenez. Je remercie chacun des membres qui y ont contribué.

Une pensée particulière pour mes complices de l'équipe, Pascaline, Houda et Khadija (see you in Phoenix). Merci à vous ainsi qu'à l'ensemble des thésards, postdoctorants, stagiaires et personnels de l'IMN pour tous les moments passés au sein du laboratoire ainsi qu'en dehors.

Je voudrais en guise de conclusion exprimer un profond et tendre remerciement à l'ensemble de ma famille et particulièrement à mes parents pour leur soutien inconditionnel, à Badhi qui me manque déjà et petit clin d'œil à Tchoup tout simplement pour sa présence.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Vers un développement de nouvelles cellules photovoltaïques : cellules à colorant de type p (DSSC_p).....	7
I-1 Cellules photovoltaïques : différentes technologies.....	9
a) Historique.....	9
b) Différentes technologies de cellules.....	10
I-2 Cellules de Grätzel.....	12
a) Historique.....	12
b) Principe de fonctionnement des DSSC _n	13
I-3 Cellules à colorant de type p.....	15
a) Cellules de type p (DSSC _p).....	15
b) Intérêt des cellules de type p : cellules tandem.....	17
c) Caractéristique d'une cellule photovoltaïque idéale.....	19
d) Cellule réelle : mise en évidence des facteurs limitant des DSSC _p	23
I-4 Optimisation d'une cellule à colorant de type p.....	26
a) Le colorant.....	26
b) Le médiateur rédox.....	30
c) Le semi-conducteur.....	32
d) Problématique de la thèse.....	33
Chapitre II : Choix du semi-conducteur de type p pour une utilisation en DSSC_p.....	37
II-1 Oxydes transparents conducteurs.....	39
a) Opposition entre transparence et conductivité dans un matériau.....	39
b) Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	40
II-2 Quel TCO pour remplacer NiO ?.....	42
a) Historique et caractéristiques.....	42
b) NiO.....	45
c) CuGaO ₂	46
d) LaOCuS.....	48
e) ZnO:N.....	49
f) Comparaison.....	50
II-3 Méthodes de caractérisation électrochimiques.....	51
a) Cellule électrochimique.....	52
b) Interface semi-conducteur/électrolyte.....	53
c) Photoélectrochimie.....	58
d) Spectroscopie d'impédance complexe.....	59

Chapitre III : NiO, une référence encore mal connue 71

III-1 Origine de la couleur noire des photocathodes à base de NiO utilisées en cellules à colorant.....	73
a) <i>Etrange coloration du NiO utilisé comme matériau de photocathode.....</i>	73
b) <i>Mise en évidence du nickel métal.....</i>	77
c) <i>Corrélation entre la coloration du NiO et la présence de Ni°.....</i>	80
d) <i>Généralisation de la présence de Ni° dans les photocathodes de NiO répertoriées dans la littérature ...</i>	82
III-2 Impact du Ni° sur les propriétés électroniques du NiO noir	83
a) <i>Mesures de photoélectrochimie sur NiO-Infra</i>	83
b) <i>Mesures du potentiel de bandes plates de NiO-Infra</i>	87
c) <i>Impact du Ni° sur le potentiel de bandes plates de films NiO-Infra.....</i>	89
d) <i>Impact du Ni° sur la conductivité de NiO.....</i>	92
III-3 Impact du Ni° sur les performances des DSSC _p à base de NiO.....	95
a) <i>DSSCs à base de NiO de différents teneurs en Ni°</i>	95
b) <i>Corrélation entre la surface spécifique et le photocourant généré</i>	99
c) <i>Corrélation entre la quantité de colorant adsorbée et le photocourant généré.....</i>	101

Chapitre IV : Déterminations des niveaux de bandes plates de CuGaO₂, LaOCuS et ZnO:N en vue d'une substitution de NiO en DSSC_p 107

IV-1 Rappel de la synthèse des matériaux sous la forme nanoparticulaire	109
a) <i>CuGaO₂.....</i>	109
b) <i>LaOCuS</i>	111
c) <i>ZnO:N.....</i>	113
IV-2 : Caractérisation électrochimique des matériaux	117
a) <i>Photoélectrochimie</i>	117
b) <i>Positionnement du potentiel de bandes plates.....</i>	119

Chapitre V : Cellules à colorant à base de CuGaO₂ et de LaOCuS.. 127

V-1 : Premières cellules à base CuGaO ₂	129
a) <i>Fabrication des premières cellules à base de CuGaO₂-EG</i>	129
b) <i>Premières performances de cellules à base de CuGaO₂-EG.....</i>	130
V-2 : Diminution de la taille des particules de CuGaO ₂ : Ajout du P-123	133
a) <i>Ajout du polymère P-123 à la synthèse initiale</i>	133
b) <i>Effet du P-123 sur la taille des particules de CuGaO₂.....</i>	135
c) <i>Synthèse en solution tamponnée.....</i>	136
d) <i>Effet du tampon acétate sur la morphologie des particules de CuGaO₂.....</i>	137
V-3 : Augmentation de la conductivité de CuGaO ₂ par dopage au magnésium	140
a) <i>Ajout du magnésium à la synthèse initiale.....</i>	140
b) <i>Caractérisation des matériaux CuGaO₂:(x)Mg (x = 1% – 15%)</i>	141
V-4 : Impact de la diminution de la taille et de l'augmentation de la conductivité des particules de CuGaO ₂ sur les performances photovoltaïques des DSSC _p	149
a) <i>Fabrication des cellules à base des nouveaux matériaux synthétisés</i>	149
b) <i>Performances photovoltaïques</i>	151
c) <i>Impact du magnésium sur les performances des cellules.....</i>	154

V-5 : Premières performances de LaOCuS en cellules à colorant	157
Conclusion générale	161
Annexe 1 : Conditions standards de test des cellules photovoltaïques	165
Annexe 2 : Préparation des électrodes de travail	167
Annexe 3 : Modes de dépôts des pâtes à base des SC_p	169
Annexe 4: Caractérisation du « ZnO » non-stœchiométrique.....	171
1. Mise en évidence des lacunes de zinc	172
a) Diagrammes DRX	173
b) Mesures de densité.....	174
c) Effet de l'ajout de nitrates de zinc sur la stœchiométrie du Zn _{1-x} O.....	176
2. Rôle du nitrate – Effet de taille des nanoparticules sur la composition du matériau ...	178
a) Rôle de promoteur du nitrate de zinc lors de la synthèse de ZnO	178
b) Effet du nitrate de zinc sur les tailles des particules de ZnO.....	179
c) Corrélation entre le déficit en zinc et les tailles des particules de ZnO.....	180
d) Mise en évidence des groupements OH ⁻ lors de mesures par spectroscopie infrarouge.....	183
Annexe 5: Photoluminescence des oxydes de zinc déficitaires en cation.....	187
1. Principe de la photoluminescence résolue en temps	187
2. Impact du déficit en zinc sur la photoluminescence de ZnO	190
a) Impact du déficit en zinc sur le temps de déclin de la photoluminescence de ZnO	192
b) Impact du déficit en zinc sur les spectres de photoluminescence de ZnO	194
Index.....	197
Glossaire	199

Introduction générale

L'augmentation de la population mondiale, la limitation des ressources en énergie fossile et l'effet de serre induit par l'utilisation de ces dernières, impactent le devenir de l'humanité depuis déjà quelques décennies. Le recours à de nouvelles sources d'énergie compatibles avec un développement durable constitue un des grands défis de ce siècle.

Depuis la naissance de l'humanité jusqu'aux environs du XVIII-XIXe siècle, la population mondiale a connu une augmentation à peu près linéaire, voire nulle (figure 1). Depuis le milieu du XIXe siècle, sa croissance est exponentielle [1], et aucun point d'inflexion tangible n'est à espérer avant plusieurs décennies [2]. En effet, le seuil des 7 milliards d'individus a été franchi en 2011, celui des 9 milliards est lui attendu pour 2050.

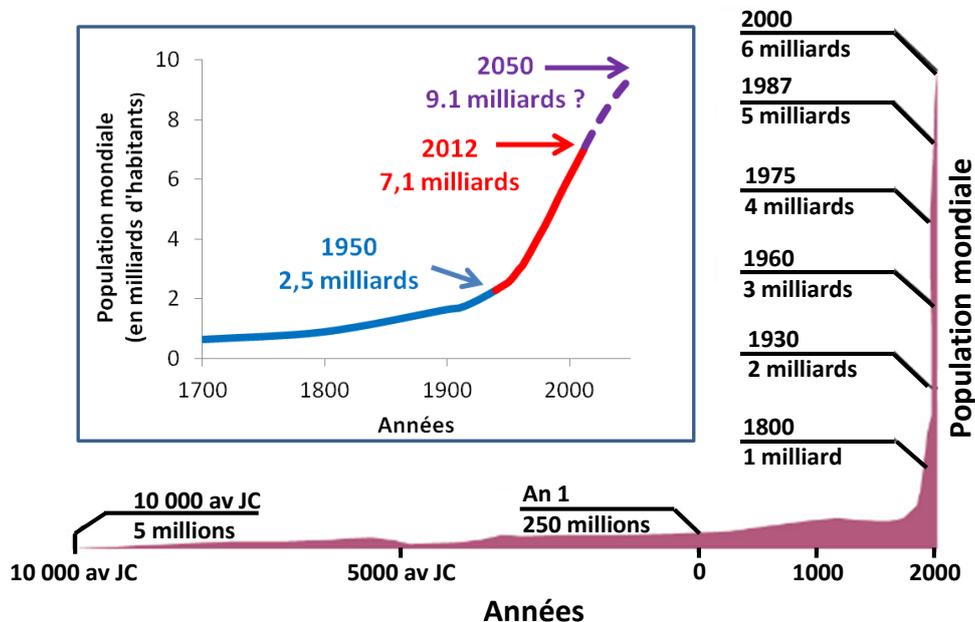


Figure 1 : Évolution de la population mondiale depuis la naissance de l'humanité jusqu'à notre ère [1]. L'encart est un grossissement de la dernière partie de la courbe.

Cette augmentation de la population va de pair avec un besoin en énergies croissant. En effet, l'énergie est devenue un nœud névralgique dans le bon fonctionnement de nos sociétés depuis le début de l'ère industrielle. Environ 88% de sa production mondiale provient de combustibles fossiles tels que le charbon, le gaz et le pétrole. Le nucléaire est un possible substitut des trois précédents. Bien qu'il ne soit pas catalogué comme énergie fossile, l'emploi d'uranium et de plutonium amène alors à 94 % notre dépendance en matières premières d'origine terrestre [1] (figure 2a). Cette dépendance est un problème puisque les besoins énergétiques augmentent à une vitesse telle que les réserves terrestres deviennent limitées à l'échelle de l'humanité [3]. Les prévisionnistes les plus pessimistes, annoncent même un épuisement possible de certaines ressources comme le pétrole

d'ici quelques décennies si aucune mesure n'est prise, telle que la réduction de la consommation en énergie ou le développement d'autres sources énergétiques (figure 2b).

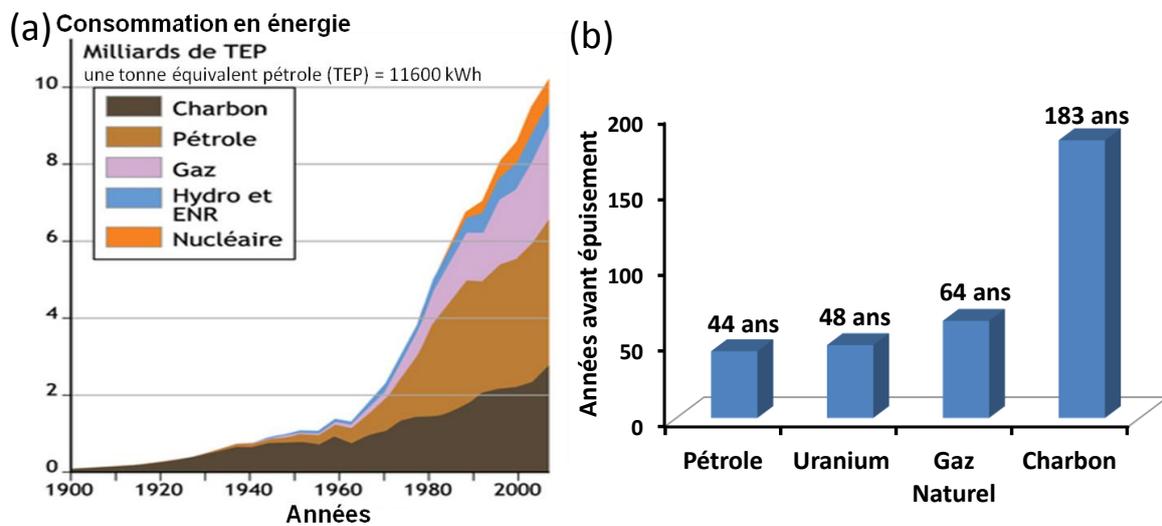


Figure 2 : (a) Évolution de la consommation mondiale en énergie [1]. (b) Prédiction de l'épuisement des ressources terrestres [3].

À cela s'ajoute un facteur environnemental (3^{ème} paramètre clé). La production et la consommation des énergies fossiles induisent un dégagement de gaz à effet de serre tels que les oxydes d'azote (NO_x) et le dioxyde de carbone (figure 3). L'augmentation des besoins en énergie implique donc une augmentation exponentielle de la concentration de ces gaz responsables du phénomène bien connu du réchauffement de la Terre. À ce jour, les conséquences de l'effet de serre pourraient paraître mineures, mais elles commencent néanmoins à être visibles avec une augmentation des températures sur tout le globe (préférentiellement au niveau des pôles)[4] responsable de la fonte des glaciers, de l'élévation du niveau des océans, de la modification des migrations d'espèces animales..., et elles tendent à s'accroître [5] (prévisions d'un gain de 1.1°C à 6°C sur 100 ans) (figure 4).

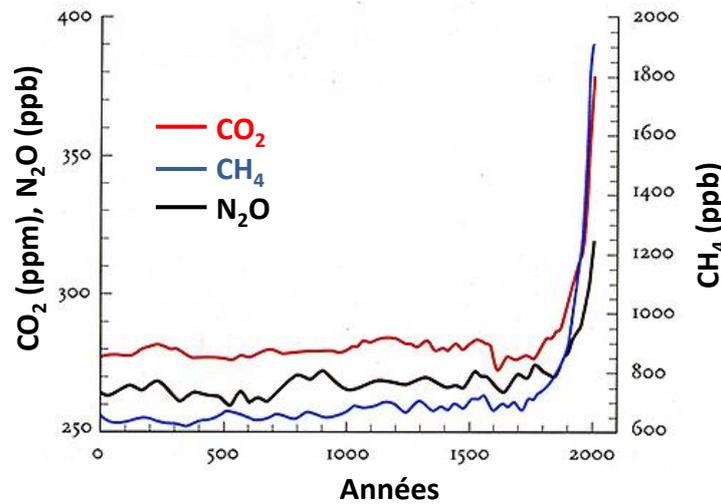


Figure 3 : Évolution de la concentration de gaz à effet de serre sur la planète en fonction du temps [5].

Si aucun bouleversement profond de la production et de la consommation en énergie n'est opéré, les conséquences pourraient être dramatiques.

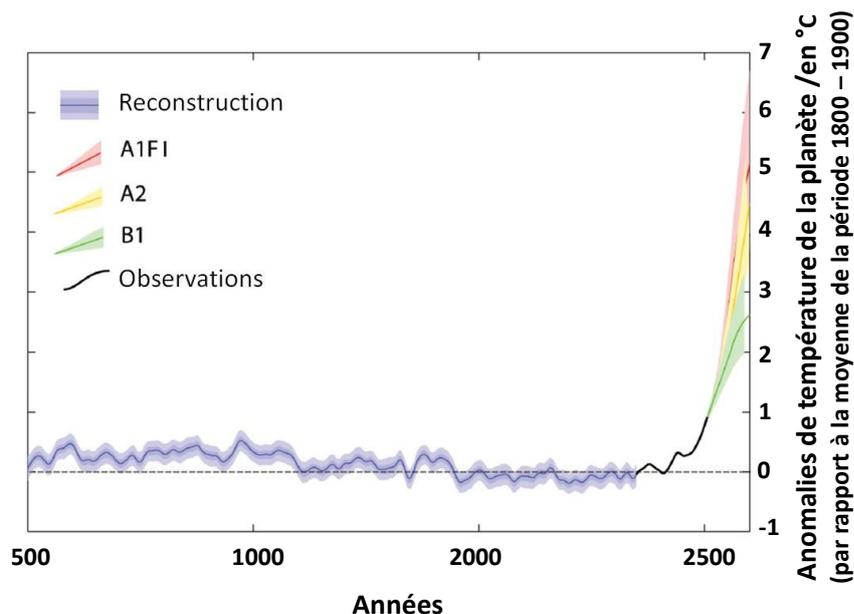


Figure 4 : Évolution des températures moyennes de la planète par rapport à la moyenne de la période 1800 – 1900 (reconstruction + observations) et prévisions selon différents scénarios A1F1 (rien n'est fait pour limiter les gaz à effet de serre), B1 (le rejet des gaz à effet de serre est drastiquement réduit) et A2 (cas intermédiaire) [5].

Comme remède à ces maux, les énergies renouvelables semblent faire consensus et être une des clés vers un équilibre entre les besoins énergétiques découlant de la croissance de la population et le facteur environnemental. La prise de conscience mondiale se fait progressivement jour et il apparaît nécessaire d'après la figure 5, de satisfaire les besoins en énergie dans les prochaines décennies (voire dans les prochains siècles), en développant plusieurs types de sources d'énergies éco-

compatibles dont fait partie le photovoltaïque. Il est important d'avoir en tête que le soleil est une source d'énergie gratuite, infinie à l'échelle de l'humanité et qu'une heure d'ensoleillement équivaut aux besoins énergétiques mondiaux d'une année.

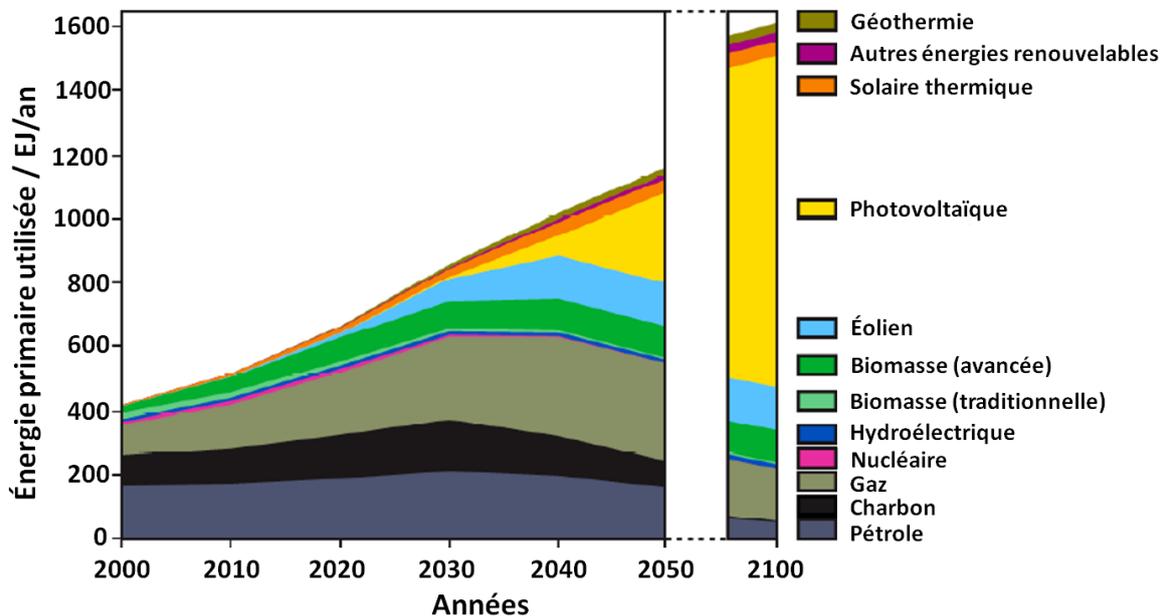


Figure 5 : Évolution prévisionnelle des énergies utilisées pour faire face à l'évolution de la population et à l'épuisement des ressources fossiles [6].

La recherche sur le photovoltaïque est dynamique au vu du nombre croissant de publications et de la diversification des technologies existantes. Il semble ainsi se dessiner non pas un, mais des photovoltaïques comprenant différentes générations de cellules, recouvrant de potentielles niches d'applications.

Cette thèse, articulée en cinq chapitres, porte spécifiquement sur les cellules à colorant, et plus particulièrement sur les cellules à colorant de type p (DSSC_p), pendant des cellules de Grätzel. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration entre les laboratoires CEISAM et IMN. Ils se sont essentiellement concentrés sur l'étude de nouveaux semi-conducteurs de type p (SC_p) dans le but de remplacer l'oxyde de nickel jusqu'alors principalement utilisé dans ce type de cellules, mais qui ne présente cependant pas les meilleures qualités requises pour cette application.

Cette problématique sera détaillée à l'issue d'un premier chapitre bibliographique dans lequel nous exposerons les différentes technologies de cellules, ce qui nous amènera à discuter de l'intérêt des cellules à colorant et plus particulièrement de l'intérêt du développement de cellules de type p. Nous décrirons notamment leur fonctionnement et les enjeux de l'optimisation de leurs différents constituants.

Nous nous intéresserons dans un deuxième chapitre bibliographique, à la famille des oxydes transparents conducteurs et en particulier à trois de ces matériaux, CuGaO_2 , LaOCuS et ZnO:N , déjà isolés comme possibles substituts à NiO en DSSC lors de la thèse de B. Chavillon (2011) [7]. Leurs propriétés optoélectroniques seront alors décrites puis comparées à celles de NiO . La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la description de techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux.

Dans un troisième chapitre, nous nous concentrerons sur le matériau référence, NiO , avant de nous attacher, dans le quatrième chapitre, à l'intérêt des possibles substituts CuGaO_2 , LaOCuS et ZnO:N en cellule à colorant de type p. Après description des voies de synthèse de ces matériaux sous la forme de nanoparticules, nous nous intéresserons à leur caractérisation électronique par le biais de mesures électrochimiques. Ceci nous permettra d'isoler CuGaO_2 comme matériau prometteur pour une application en cellule à colorant. Le cinquième et dernier chapitre sera ainsi principalement axé sur le développement de DSSC_p à base de CuGaO_2 et l'amélioration des performances photovoltaïques obtenues.

Les conclusions tirées de ces travaux au cours de la conclusion générale nous permettront de développer différentes perspectives toujours dans le but d'améliorer les performances des cellules à colorant de type p.

Références de l'introduction générale

1 Schilling et al., IEA, *Observatoire de l'énergie* **1997**.

2 U.S. census bureau, *international database* **2012**.

3 BP *statistical review of world energy* **2009**.

4 Intergovernmental panel on Climate Change (IPCC) report, *Climate Change* **2001**: The Scientific Basis.

5 GIEC, Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième *Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*, Pachauri, R.K. et Reisinger, A. **2007**, Genève, Suisse, 103 pages.

6 WBGU : *German Advisory Council on Global change*.

7 B. Chavillon, Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2013**.

Chapitre I : Vers un développement de nouvelles cellules photovoltaïques : cellules à colorant de type p (DSSC_p)

Ce premier chapitre décrit brièvement l'état de l'art relatif aux cellules photovoltaïques. Une description du principe de fonctionnement des cellules à colorant de type n, puis de type p est ensuite présentée. Les cellules de type p, dont l'étude constitue l'objet de cette thèse, sont particulièrement mises en avant en vue de la réalisation à termes de cellules tandem. Les constituants clés de ces cellules, à savoir le colorant, le médiateur rédox et le semi-conducteur de type p sont décrits tout comme les mécanismes qui interviennent aux interfaces. La problématique de la thèse est alors introduite. Elle consiste à remplacer l'oxyde de nickel, matériau référence en cellule à colorant de type p, par un semi-conducteur plus adéquat à cette application. Ceci conduit à la définition d'un cahier des charges du semi-conducteur afin d'atteindre de meilleures performances pour l'application visée.

I-1 Cellules photovoltaïques : différentes technologies

a) Historique

L'effet photovoltaïque permet la conversion d'une énergie lumineuse en énergie électrique. Plus précisément, elle désigne la modification de la conductivité d'un système ou d'un matériau (typiquement un semi-conducteur) lors de son illumination. Cet effet a été rapporté, pour la première fois, devant l'Académie des Sciences, en 1839 par Edmond Becquerel, [1] grâce à l'utilisation de perchlorate de fer (figure 1a) puis surtout lors de l'étude de l'illumination de dépôts de vapeurs de brome, d'iode ou de chlore sur des électrodes d'argent (figure 1b).

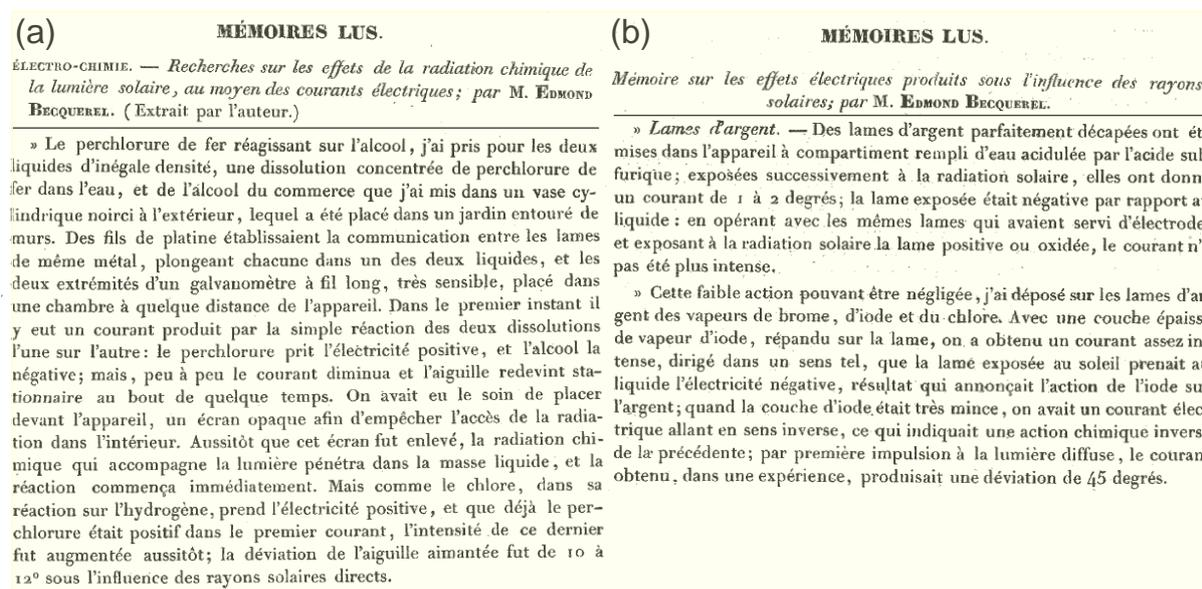


Figure 1 : Extraits de comptes rendus des séances de l'Académie de 1839 [1]. Mémoires de E. Becquerel lus (a) au 30 juillet s'intitulant « Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants » et (b) au 4 novembre s'intitulant « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires ».

Plus tardivement, le photovoltaïque a commencé à se développer avec l'apparition de nouvelles technologies à base de semi-conducteurs tel que le sélénium dès 1883 [2], le cuivre et l'oxyde de cuivre (1914, [3]) ou encore du sulfure de cadmium en 1932 [4]. Mais ce n'est qu'à partir de la deuxième moitié du XXe siècle, avec le développement de cellules à base de silicium, que le photovoltaïque a réellement commencé à émerger [5]. À ce jour, le photovoltaïque est très diversifié, comprenant diverses technologies utilisant un grand nombre de matériaux.

b) Différentes technologies de cellules

Trois générations de cellules photovoltaïques sont communément distinguées [6].

Les cellules de première génération sont les plus connues. Elles constituent les panneaux photovoltaïques bleus foncés fleurissant sur les toits des maisons. Ces cellules à base de silicium cristallin (mono ou polycristallin) atteignent des rendements de l'ordre de 20% à 25% en laboratoire (16% à 22% en module [i]) suivant que le silicium est poly ou monocristallin [7]. Cette technologie, mûre au niveau industriel, a le meilleur rapport qualité prix. Ceci lui permet d'être le leader du marché mondial du photovoltaïque (80% à 90% du marché). Cependant, le coût de fabrication de telles cellules (un peu plus faible pour les cellules à base de silicium polycristallin) reste élevé en comparaison au coût de production des énergies fossiles et nucléaire, ce qui limite leur développement.

La deuxième génération est une technologie couches minces dont l'émergence est fondée sur la baisse du coût des cellules par la diminution de la quantité de matière première utilisée. Un champ plus vaste de matériaux est alors étudié allant du silicium amorphe au CdTe en passant par le CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$). Ces cellules ont des rendements plus faibles que celles de première génération (20% en cellule et 14 % en module pour CIGS [7]). Cependant leur coût de production plus faible leur rend accessible des marchés de niches, notamment avec la possibilité de fabriquer des cellules flexibles (CIGS a atteint 18,7% en 2011 [8] en cellule flexible ; un nouveau record de 20,4% vient d'être obtenu [9]).

La troisième génération rassemble différentes technologies. L'objectif initial était d'atteindre la limite maximale des rendements de conversion des cellules de 1^{ère} et 2^{ème} générations, qui est d'environ 30%. Les cellules à multi-jonctions sont basées sur le regroupement de plusieurs cellules en une dans le but d'absorber le maximum de photons et d'atteindre des plus hauts rendements (jusqu' à 43,5 % de rendement [7]). Cependant leur fabrication extrêmement coûteuse limite leur application au simple domaine spatial.

Cette génération s'est par ailleurs élargie à d'autres concepts dans le but d'étendre le marché du photovoltaïque à de nouveaux domaines d'application (nécessitant des produits moins coûteux). Cette filière est principalement composée de deux types de technologies émergentes, les cellules

i La baisse de rendement du passage de la cellule au module est principalement due à la mise en série des cellules dans un module, le courant étant alors limité par celui de la plus mauvaise cellule.

organiques (constituées de molécules organiques) et hybrides (composées d'une partie organique et d'une partie inorganique).

Depuis quelques années, la recherche sur le photovoltaïque organique s'est intensifiée. Les principaux attraits de cette technologie sont le coût de production relativement faible comparé aux autres technologies et l'aspect esthétique lié à la diversité des coloris, à la transparence et à la flexibilité des cellules. Le cap des 10% de rendement a été atteint en 2012 et celui des 12% en 2013 [10], rendement encore faible (comparé aux autres technologies) mais dont l'évolution durant ces dernières années laisse espérer un futur développement industriel. Néanmoins, leur durée de vie reste encore leur point faible.

Le photovoltaïque hybride est dans la lignée de la technologie organique. Ce type de cellule associe un matériau organique à un matériau inorganique par greffage. Ces cellules dites de Grätzel (du nom de leur inventeur) possèdent les mêmes avantages (coût et esthétique) que les cellules organiques et atteignent à ce jour des rendements avoisinant les 13% en laboratoire [11]. Elles pourraient avoir leurs niches d'applications dans le solaire « jetable » (sacs, « gadgets », etc...) et pourquoi pas, à plus long terme, sous forme de vitrage photovoltaïque. Cette thèse s'intéresse à ce type de technologie. Le fonctionnement de ces cellules sera tout d'abord décrit, puis dans un deuxième temps la problématique de cette thèse sera exposée.

Génération	Type de cellule	Rendements (%)		Avantages et inconvénients
		Cellule en laboratoire	Module commercial	
1 ^{ère} génération	Silicium monocristallin	25	12-20	<ul style="list-style-type: none"> • Meilleur rendement en production (leader sur le marché mondial) • Meilleur rapport rendement-prix
	Silicium polycristallin	22	11-15	<ul style="list-style-type: none"> • Plus faible coût et plus grande facilité de production que le monocristallin • Rendement plus faible que le monocristallin
	Cu(In,Ga)Se ₂	20	~13	<ul style="list-style-type: none"> • Plus faible coût mais rendement moindre que le silicium monocristallin • Cellules pouvant être flexibles • Rareté de l'indium
2 ^{ème} génération	CdTe	17	~ 11	<ul style="list-style-type: none"> • Plus faible coût mais rendement moindre que le silicium monocristallin • Toxicité du cadmium
	Silicium amorphe	13	~ 8	<ul style="list-style-type: none"> • Plus faible coût mais rendement moindre que le silicium monocristallin et polycristallin • Cellules pouvant être flexibles
	Multijonctions (3 jonctions)	43	–	<ul style="list-style-type: none"> • Très haut rendement • Technologie très chères (spatial)
3 ^{ème} génération	Cellules organiques (OPV)	12	–	<ul style="list-style-type: none"> • Faibles rendements • Cellules esthétiques et flexibles • Problèmes de stabilité
	Cellules à colorant (DSSC)	13	–	<ul style="list-style-type: none"> • Rendements assez faibles • Cellules esthétiques et pouvant être flexibles • Problèmes de l'électrolyte liquide

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des rendements, avantages et inconvénients de chaque génération de cellules photovoltaïques. Le rendement est le pourcentage d'énergie solaire convertie en énergie électrique. Le rendement en cellule est le rendement maximal obtenu [7] [12].

I-2 Cellules de Grätzel

a) Historique

Le processus de photosensibilisation par un colorant, c'est-à-dire le transfert électronique d'un colorant organique vers un matériau inorganique (semi-conducteur) sous l'effet de la lumière, n'est pas récent. Dès 1873 un photochimiste allemand, H. W. Vogel, a permis d'améliorer le procédé de développement de « l'image latente » en photographie, découvert par le français Louis Daguerre, en étendant la gamme de photo-réponse des halogénures d'argent (absorbant dans l'UV et un peu dans le visible) dans le rouge et même dans les infrarouges par leur sensibilisation grâce à un colorant [13], [14]. De même en 1887, J. Moser observe la première sensibilisation d'une électrode semi-conductrice par utilisation de l'érythrosine sur un halogénure d'argent [15].

Ce n'est qu'à partir des années 1960 que la photo-sensibilisation des semi-conducteurs par un colorant connaît un intérêt grandissant avec la découverte des premières cellules photo-électrochimiques liquides. Cette dynamique de recherche permet alors une meilleure compréhension des mécanismes avec notamment les travaux de Tributsch et Gerischer [16], [17]. Ces premiers travaux portant sur la sensibilisation de l'oxyde de zinc ont ensuite, grâce à l'amélioration de la chimisorption du colorant, permis d'obtenir des premiers rendements aux alentours du pourcent [18].

Le concept a ensuite été étendu par le Pr. M. Grätzel aux cellules photovoltaïques hybrides dites cellules solaires à colorant ou « Dye Sensitized Solar Cells » (DSSC) en anglais, ou encore cellules de Grätzel, avec la sensibilisation de nanoparticules de TiO_2 permettant d'atteindre, en 1991, un rendement de conversion de 7,9% [19]. Depuis cette preuve de concept, la recherche sur ce type de cellules photovoltaïques s'est considérablement développée avec une augmentation exponentielle du nombre de publications. En quelques années, et avec la découverte du colorant panchromatique N3 (voir « glossaire »), les rendements de conversion ont dépassé les 10% [20], [21]. Aujourd'hui, le rendement record est de 12,3% [12]. Dans la perspective d'une commercialisation future, de nombreuses études sur l'amélioration de la stabilité et de l'encapsulation des cellules sont en cours [22].

b) Principe de fonctionnement des DSSC_n

Les cellules de Grätzel reposent sur le principe de la cellule photo-électrochimique à deux électrodes. La première électrode est une photo-anode active constituée d'un substrat vitreux recouvert d'oxyde transparent conducteur (TCO) (typiquement du FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) ou de l'ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}$)) sur lequel est déposé un film nanoparticulaire semi-conducteur de type n (SC_n) (typiquement TiO_2) sensibilisé par un colorant (figure 2). L'autre électrode est une cathode photo-passive composée de platine. Entre ces deux électrodes un électrolyte liquide contenant un médiateur rédox (historiquement le couple iodure/triiodure), permet le transfert des charges d'une électrode à l'autre dans la cellule.

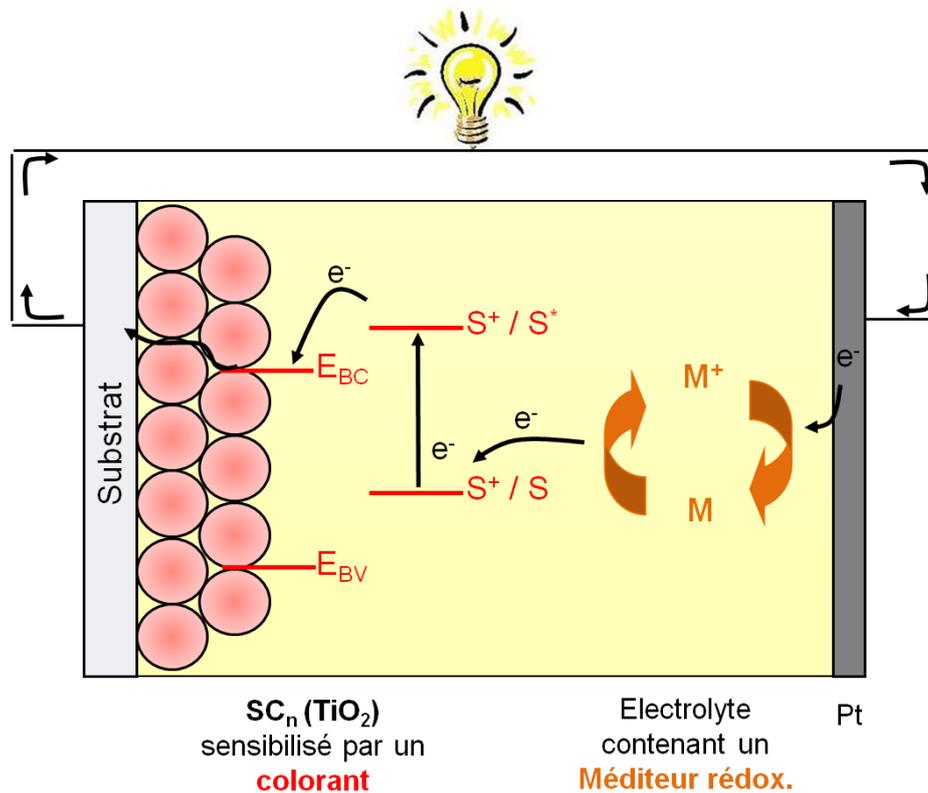


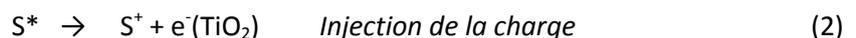
Figure 2 : Structure schématique et principe de fonctionnement d'une cellule à colorant de type n.

Le principe de fonctionnement peut être décrit comme suit.

- Sous éclairage de la photoanode, le colorant passe d'un état fondamental S à un état excité S^* par absorption d'un photon. Cette photo-excitation se fait par le passage d'un électron de l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) à la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) générant ainsi une espèce (S^*) au pouvoir réducteur accru.



- L'énergie de la LUMO étant supérieure à celle de la bande de conduction du SC_n , le transfert électronique est thermodynamiquement possible, ce qui va permettre à l'état excité d'injecter un électron dans le semi-conducteur. Le colorant passe d'un état excité S^* à un état oxydé S^+ .



- L'électron injecté diffuse alors à travers le réseau poreux du semi-conducteur (empilement de nanoparticules) vers le TCO, afin d'atteindre le circuit externe puis la contre-électrode en platine.

- En parallèle, le colorant est régénéré, c'est-à-dire, retrouve son état S par l'oxydation thermodynamiquement favorable de l'état réduit M du médiateur rédox.



- L'électron recueilli par la contre-électrode va alors servir à la régénération du médiateur rédox par l'intermédiaire du platine qui va catalyser la réaction de réduction de M^+ en M.



Le transit de l'électron va de cette manière générer un courant ainsi qu'une tension électrique. La V_{OC} maximale est définie comme étant la différence de potentiel entre le niveau de Fermi du semi-conducteur $E_{F,n}$ (proche de la bande de conduction) et le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox (noté en terme d'énergie $E_{F,rédox}$).

$$qV_{OC} = E_{F,n} - E_{F,rédox}(M^+/M) \quad (5)$$

(q la charge élémentaire de l'électron ($q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C))

Si un plus faible coût de fabrication de ces cellules par rapport à celles de 1^{ère} et 2^{ème} génération est à noter, un rendement moindre est à déplorer. Une des stratégies pour augmenter leurs performances est de remplacer l'électrode de platine photo-passive par une cathode photo-active composée d'un semi-conducteur de type p, réalisant ainsi une cellule tandem. Dans cette perspective, nous nous intéressons aux cellules de type p encore peu étudiées.

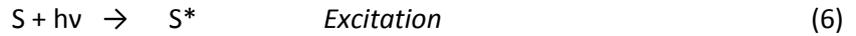
I-3 Cellules à colorant de type p

a) Cellules de type p (DSSC_p)

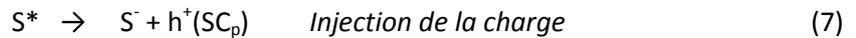
Consécutivement à l'intérêt porté aux cellules à colorant basées sur la sensibilisation d'un SC_n, un nouveau type de cellules basées sur la sensibilisation d'un semi-conducteur de type p (SC_p) s'est développé à partir de 1999 [23],[24],[25],[26],[27]. Une cellule à colorant de type p est construite sur la base d'une DSSC_n, comprenant ainsi deux électrodes séparées par un électrolyte composé d'un médiateur rédox : une première électrode, nommée dans ce cas photocathode, constituée d'un SC_p (typiquement NiO) déposé sur un TCO (FTO) sensibilisé par un colorant, et une seconde électrode en platine (figure3).

Le fonctionnement d'une telle cellule repose sur le principe inverse d'une DSSC_n, à savoir sur la photo-injection d'un trou depuis le colorant photoexcité vers le SC_p. Par analogie avec une DSSC_n, le fonctionnement d'une DSSC_p peut être résumé selon les processus suivants.

- Sous éclairage de la photocathode, le colorant passe d'un état fondamental S à un état excité S* par absorption d'un photon, un électron est promu de l'orbitale HOMO à la LUMO générant ainsi un oxydant puissant.



- Le niveau du sommet de la bande de valence du semi-conducteur de type p supérieur à la HOMO du colorant va alors permettre le transfert d'un électron du SC_p vers le colorant. Il est plus commun de raisonner en termes d'injection de trou du colorant vers le SC_p. Le colorant passe d'un état excité S* à un état réduit S⁻.



- Le trou injecté diffuse alors à travers le réseau poreux du semi-conducteur vers le TCO, afin d'atteindre le circuit externe puis la contre-électrode en platine.
- En parallèle, le colorant est régénéré, c'est-à-dire retrouve son état S par la réduction thermodynamiquement favorable du médiateur rédox.



- A la contre-électrode, le trou va ensuite participer à la régénération du médiateur rédox par la réaction d'oxydation suivante :

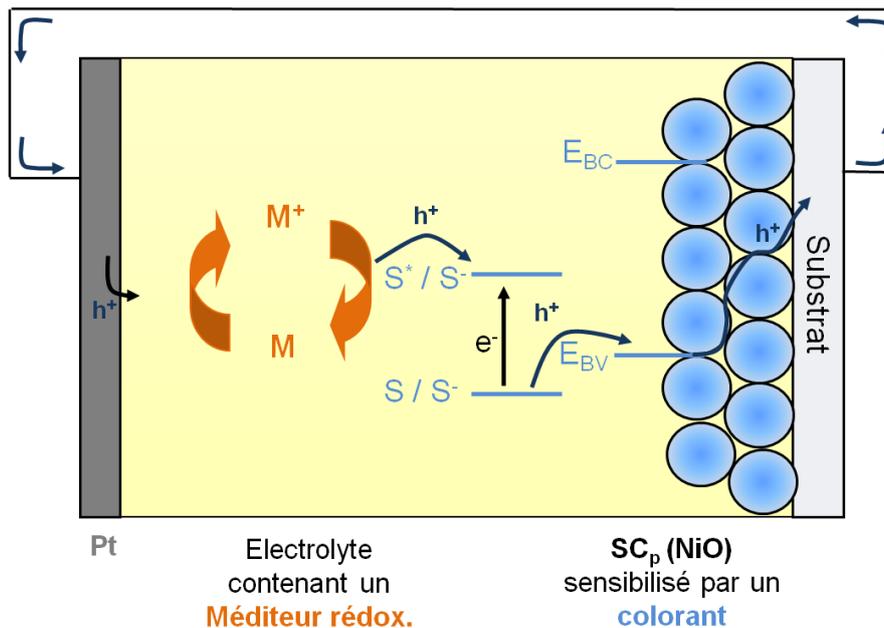


Figure 3 : Fonctionnement d'une cellule de type p (en convention génératrice).

Le transit du trou va, de cette manière, générer un courant ainsi qu'une tension électrique. La V_{oc} maximale est définie comme la différence entre le potentiel imposé d'une part par le semi-conducteur situé au niveau de Fermi (proche de la bande de valence), et d'autre part par le potentiel imposé par l'électrolyte qui correspond au potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox.

$$qV_{oc} = E_{F,rédox}(M^+/M) - E_{F,p} \quad (10)$$

La première cellule basée sur ce principe a été réalisée par Lindquist et al. en 1999 [23]. Elle utilisait comme SC_p un oxyde de nickel (NiO) sensibilisé par une porphyrine ou par l'érythrosine B (glossaire) permettant l'obtention d'un premier rendement de conversion d'une DSSC_p de 0.0076%. Cette preuve de concept a permis de développer un nouveau type de cellule, la DSSC tandem, dans le but d'améliorer les performances des cellules à colorant.

b) Intérêt des cellules de type p : cellules tandem

Une cellule tandem est l'association entre une photo-anode classique (de type Grätzel) constituée d'un SC_n sensibilisé et d'une photo-cathode constituée d'un SC_p sensibilisé par un autre colorant. Un électrolyte composé d'un médiateur rédox séparant ces deux électrodes permet le transit des charges par des processus d'oxydoréduction [28],[29],[30],[31]. En théorie, la formation d'une telle cellule permettrait d'augmenter le rendement de photo-conversion maximal dépendant du nombre de semi-conducteurs constituant la cellule, de 31% pour une DSSC composé d'un seul SC à 42% [32]. Le principe est le même que celui des cellules multi-jonctions où les différentes valeurs de gaps des semi-conducteurs sont utilisées pour absorber une partie distincte du spectre solaire. Dans le cas d'une cellule tandem, chacun des semi-conducteurs est sensibilisé par un colorant différent dont les spectres d'absorption sont complémentaires. Pour exemple, le SC_n pourrait être sensibilisé par un colorant rouge (absorbant dans les photons de hautes énergies (dans le bleu)) et le SC_p par un colorant bleu (absorbant les photons de faibles énergies (dans le rouge)) (figure 4). L'illumination de la cellule tandem se ferait alors du côté de la photo-anode, les photons de hautes énergies seraient absorbés en premier laissant libre parcours aux photons de basses énergies qui seraient ensuite absorbés par la photo-cathode. Ce type de cellules devrait permettre d'augmenter l'énergie électrique. Ainsi, alors que la V_{oc} d'une cellule classique de type Grätzel est la différence entre le niveau de Fermi du SC_n et le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox, la tension en circuit ouvert d'une cellule tandem est en théorie la différence entre les niveaux de Fermi de chacun des semi-conducteurs, permettant de s'affranchir du potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox.

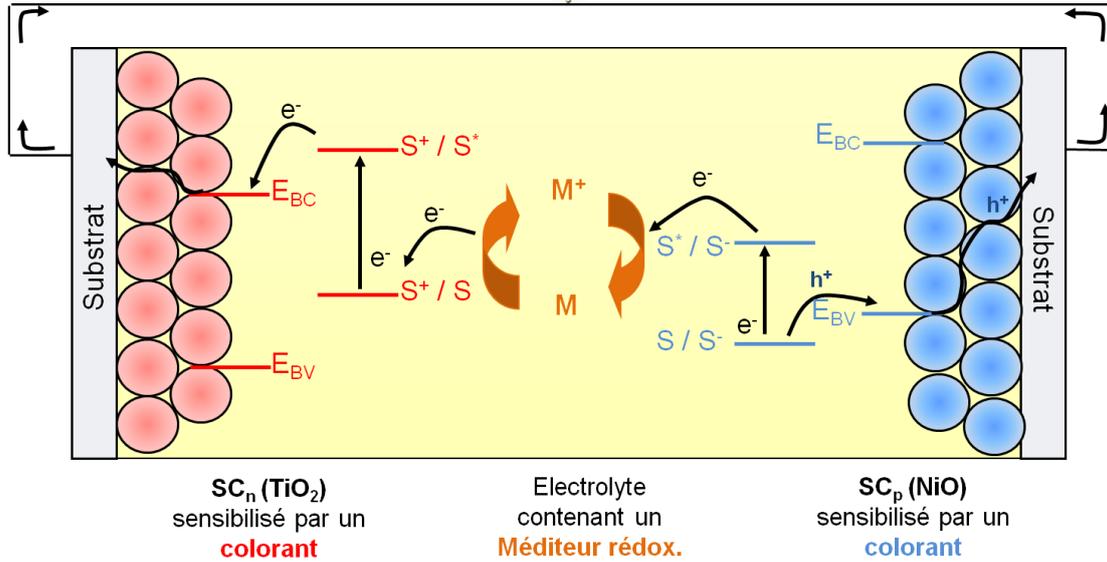


Figure 4 : Fonctionnement d'une cellule tandem.

Une première preuve de concept a été publiée par Lindquist et al. en 2000 juste après la fabrication de la première cellule de type p [28]. Cette cellule alors réalisée à base d'une photo-anode constituée de TiO_2 , sensibilisée par un complexe de ruthénium (N179, glossaire) et une photo-cathode de NiO sensibilisée avec de l'érythrosine B, a permis de mettre en évidence, comme attendu, une augmentation de la V_{oc} de la cellule tandem (732 mV) correspondant approximativement à l'addition entre la V_{oc} d'une cellule de type n correspondant à 650 mV et la V_{oc} d'une cellule de type p égale à 83 mV. Ce résultat a été vérifié notamment par Nasaka et al. [30] en 2005, Gibson et al. en 2009 [29] et Nattestad et al. en 2010 [31]. Ce dernier a établi le rendement record de cellules tandem à 1,91%, nettement en deçà des cellules de type n classique. Ces faibles performances des cellules tandem sont clairement imputées à la photocathode qui, en cellule seule, ne délivre qu'un très faible courant. Ceci est principalement dû à la plus faible mobilité naturelle des trous dans un SC_p par rapport aux électrons dans un SC_n . Une cellule tandem étant la mise en série d'une cellule de type p et d'une cellule de type n, le courant résultant, selon la loi de Kirchoff, est limité par la cellule débitant le plus faible courant, ici la $DSSC_p$. De ce fait, l'amélioration des performances de la cellule de type p seule est nécessaire pour augmenter celles des cellules tandem. De plus, un des moyens pour améliorer le rendement des cellules tandem est d'augmenter la V_{oc} . Pour ce faire, il est important que le potentiel de la bande de conduction du SC_n soit le plus faible possible alors que celui de la bande de valence du SC_p doit être le plus important possible. Dans la seule perspective d'obtenir des cellules tandem à plus hauts rendements, nous nous attacherons dans cette thèse à essayer d'améliorer les performances des cellules de type p par l'augmentation de leurs photocourant et photopotential propres.

c) Caractéristique d'une cellule photovoltaïque

Avant d'étudier les limitations des DSSC_p et la stratégie à mener pour améliorer leurs performances, il est important de connaître les caractéristiques de telles cellules photovoltaïques.

Une cellule photovoltaïque permet de transformer une énergie lumineuse en énergie électrique. Son efficacité à générer un électron pour un photon collecté est caractérisée par le rendement de conversion η (traduisant directement la performance d'une cellule). Celui-ci correspond au rapport entre la puissance électrique maximale délivrée par la DSSC (P_M) et la puissance lumineuse incidente (P_i).

$$\eta = \frac{P_M}{P_i} \quad (11)$$

Ce rendement peut être déterminé par une simple mesure courant-tension sous éclairage calibré. Une tension est appliquée aux bornes de la DSSC (entre la photocathode et la contre électrode) et le courant résultant est enregistré. Les caractéristiques courant-tension d'une cellule photovoltaïque sous illumination et au noir, ainsi que le circuit équivalent d'un tel système (générateur de courant + diode en parallèle) sont représentées figure 5a. Les caractéristiques d'une diode et d'un générateur de courant pris isolément sont données figure 5b et 5c pour illustration.

La tension en circuit ouvert est, conformément à ce qui a été vu dans la partie I-3a, la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox et le niveau de Fermi du SC_p.

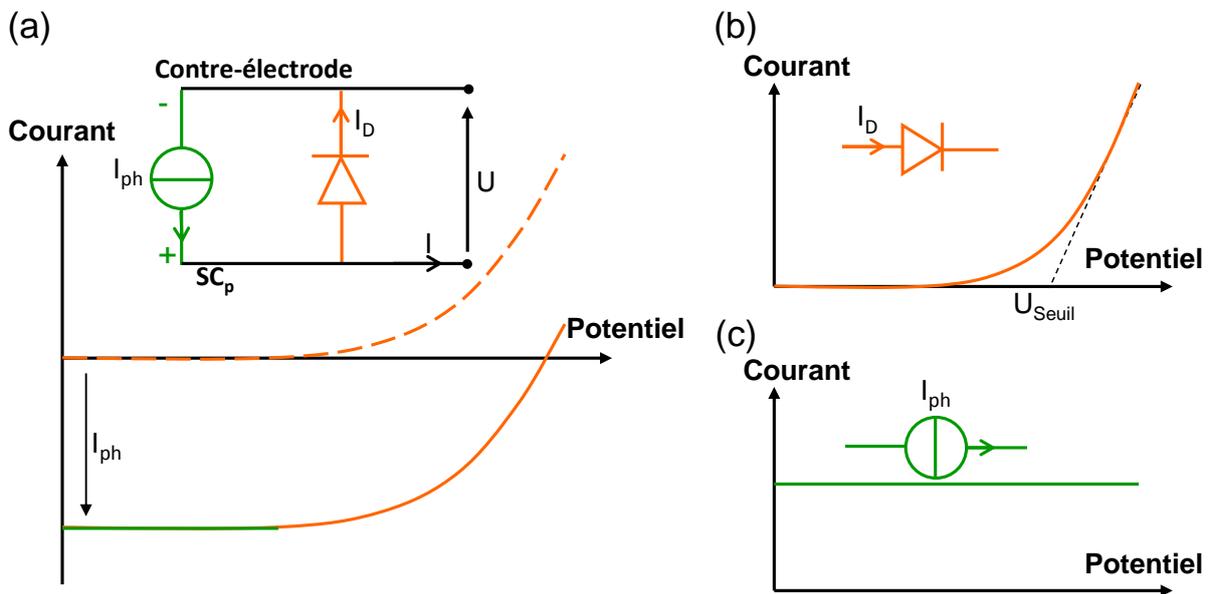


Figure 5 : Caractéristiques courant-tension et circuits équivalents (a) d'une cellule photovoltaïque en polarisation directe, (b) d'une diode et (c) d'un générateur de courant.

La diode permet de rendre compte du comportement redresseur de la cellule photovoltaïque en traduisant sa caractéristique au noir en polarisation directe (c'est-à-dire que l'électrode semi-

conductrice correspond à la borne + et la contre-électrode à la borne -) ; la tension délivrée est alors positive. *La polarisation inverse ne sera pas discutée puisqu'elle ne correspond pas au domaine de bon fonctionnement de la cellule photovoltaïque.* Lors de la mise sous tension d'une DSSC_p, le niveau de Fermi du SC_p varie, ce qui induit une modification de la courbure de ses bandes [ii] de valence et de conduction à la surface du matériau dans une zone appelé zone de charges d'espace (ZCE, décrite plus en détails dans le chapitre II (partie 3)). En polarisation directe, lorsque la tension appliquée est faible voire nulle ($U < U_{\text{seuil}}$, U_{seuil} : tension de saturation d'une diode), les bandes sont courbées vers le haut, impliquant un appauvrissement en trous (porteurs de charge majoritaires dans un SC_p) qui diffusent vers le « bulk » ; les transferts électroniques sont thermodynamiquement défavorables, aucun courant n'est généré (figure 6a) [iii]. Lorsque la tension augmente de façon plus importante, les niveaux énergétiques du semi-conducteur varient jusqu'à une tension seuil (U_{seuil}) où les courbures de bandes s'inversent (courbure vers le bas) ; cette fois-ci le matériau est enrichi en trous à sa surface. Le niveau de Fermi pénètre dans la bande de conduction du SC_p, ce qui se traduit par un changement de régime du matériau. Celui-ci devient conducteur, les transferts de charges sont alors possibles (à ces potentiels l'oxydation du médiateur rédox est ainsi possible à la surface du SC_p), des électrons transitent de la contre-électrode vers la photocathode, le courant augmente.

Le courant circulant dans la diode (nommé par la suite courant de diode) est défini d'après l'équation d'une diode de Schockley.

$$I_D = I_0 \left(e^{q \left(\frac{U}{nk_B T} \right)} - 1 \right) \quad (12)$$

avec I_0 le courant de saturation de la diode, $n \geq 1$ le facteur d'idéalité, q la charge élémentaire de l'électron ($q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) et k_B la constante de Boltzmann.

Lors de l'illumination de la cellule, l'absorption de photons par la cellule génère un photocourant selon le processus précédemment décrit au I-3a, (courant de trous de la surface du SC_p vers le FTO, inverse au courant de diode). À tension faible ($U < U_{\text{seuil}}$), le courant prédominant est le photocourant. À tension plus haute ($U > U_{\text{seuil}}$), le régime de déplétion cède la place à un régime d'accumulation, le courant délivré est caractéristique d'un courant de diode (figure 5).

Le courant total est ainsi le photocourant généré moins le courant circulant dans la diode (13). L'équation finale (14) traduit la corrélation entre le courant généré et la tension délivrée aux bornes d'une cellule.

ii La courbure initiale des bandes dans un semi-conducteur est due à l'égalisation du niveau de Fermi du SC avec le niveau d'oxydoréduction du médiateur rédox (voir chapitre II).

iii Ceci est vrai lorsque le niveau d'oxydoréduction du médiateur rédox est compris dans le gap du SC_p afin de permettre un bon fonctionnement de la cellule.

$$I = I_{ph} - I_D \quad (13)$$

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{U}{nk_B T}} - 1 \right) \quad (14)$$

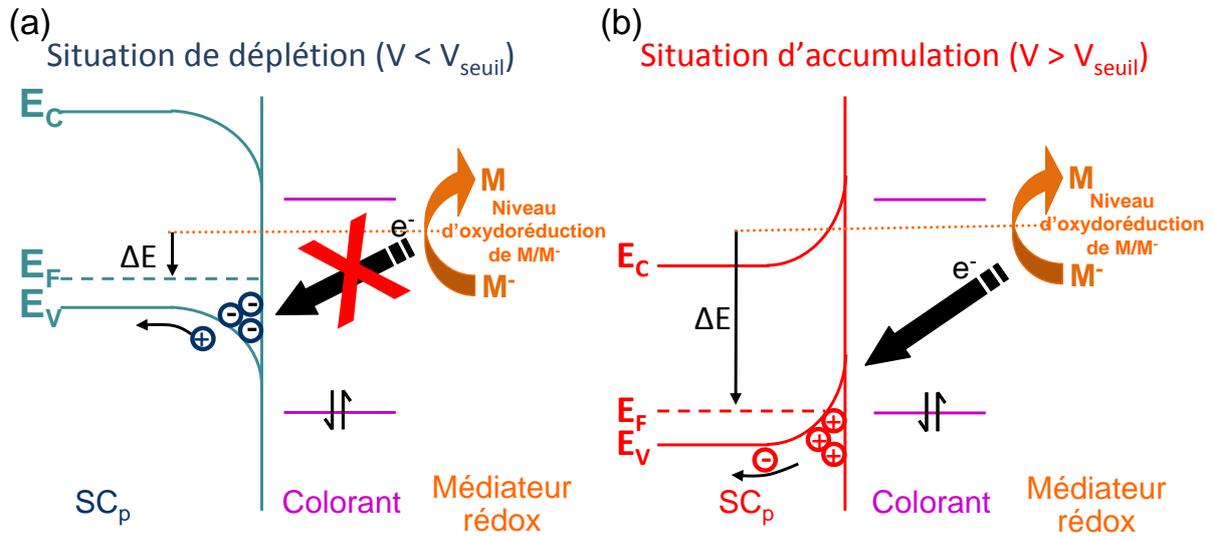


Figure 6 : Configurations électroniques (a) pour un SC_p en situation de déplétion dans sa ZCE, aucun transfert électronique ne peut se faire, (b) en situation d'accumulation en porteurs de charges majoritaires, le semi-conducteur devient conducteur, des transferts de charges peuvent avoir lieu.

Finalement les grandeurs caractéristiques permettant de calculer le rendement de conversion peuvent être déduites de la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque classique (figure 7). Ces grandeurs sont les suivantes :

- le courant de court-circuit I_{SC} [iv] correspondant au courant généré lorsque la tension est nulle, d'après (14) le photocourant :

$$I_{SC} = I_{ph} \quad (15)$$

- la tension en circuit ouvert correspond à la tension délivrée à courant nul, d'après (14) :

$$V_{OC} = n \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \approx n \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad (16)$$

le courant en court-circuit (I_{SC}) et la tension en circuit ouvert (V_{OC}) croissent respectivement de façon linéaire et logarithmique en fonction de l'intensité lumineuse ;

- le courant et la tension maximaux I_M et V_M correspondent aux courant et tension à puissance maximale de la cellule (P_M) ;

iv Notons que pour s'affranchir de la surface des cellules nous préférons déterminer dans la pratique la densité de courant J_{SC} .

- le facteur de forme FF rend compte de l'écart à l'idéalité de la cellule par rapport à une diode idéale. Il est le rapport entre la puissance maximale obtenue pour la cellule (P_M) et la puissance de la cellule idéale ($P_{id\acute{e}ale}$) correspondant à la V_{OC} multiplié par le I_{SC} .

$$FF = \frac{P_M}{P_{id\acute{e}ale}} = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (17)$$

Le rendement de conversion est alors déterminé de la manière suivante.

$$\eta = \frac{P_M}{P_i} = FF \frac{V_{OC} I_{SC}}{P_i} \text{ (d'après (17))} \quad (18)$$

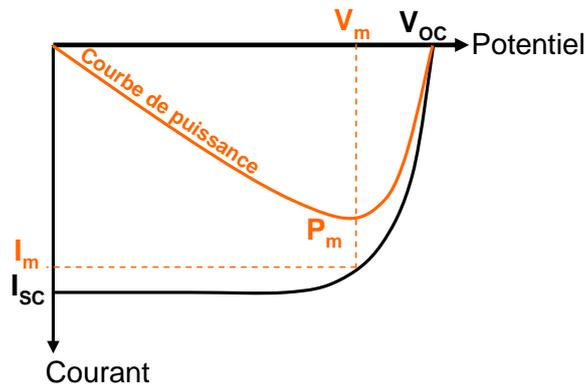


Figure 7 : Caractéristique courant – tension d'une cellule PV classique en mode générateur.

Il est aussi souvent fait état, dans ce type de cellules, du rendement quantique externe IPCE (Incident Photon to Current efficiency) qui est défini comme étant le rapport entre le nombre d'électrons générés dans la cellule et le nombre de photons incidents pour une longueur d'onde donnée. Ce rendement quantique est directement proportionnel à la densité de courant (21) d'après les équations (19) et (20).

Ainsi, la puissance lumineuse incidente peut s'écrire (pour une valeur de longueur d'onde) :

$$P(\lambda) = \frac{\Delta E}{\Delta t} = hu \frac{\Delta n_p}{\Delta t} = \frac{hc}{\lambda} \frac{\Delta n_p}{\Delta t} \quad (19)$$

L'intensité de courant résultant peut lui se noter :

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = e \frac{\Delta n_e}{\Delta t} \quad (20)$$

Il en découle, pour une longueur d'onde et un temps donnés, $\Delta n_e = n_{\text{électrons générés}}$ et $\Delta n_p = n_{\text{photons incidents}}$, soit :

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{\text{électrons générés}}}{n_{\text{photons incidents}}} = \frac{I(\lambda)hc}{P(\lambda)e\lambda} \quad (21)$$

ainsi :

$$I_{SC} = \frac{e}{hc} \int IPCE(\lambda) \lambda P(\lambda) d\lambda \quad (22)$$

Il est important que le rendement quantique externe soit le plus proche de 1 afin d'obtenir les meilleures performances possibles.

d) Cellule réelle : mise en évidence des facteurs limitant des DSSC_p

Bien que le modèle précédemment décrit (figure 5) suffise pour déterminer les performances de cellules photovoltaïques, il est néanmoins trop simple pour bien comprendre les limitations des cellules à colorant de type p. Une description plus pragmatique prenant en compte les différents composants (interfaces) de la cellule est nécessaire pour améliorer à terme ses performances en jouant sur les paramètres adéquats.

La figure 8 décrit les différentes réactions intervenant au sein des DSSC_p. Les transferts de charges correspondant aux flèches bleues représentent le circuit classique amenant à la génération d'un photocourant. Ces mécanismes ont déjà été décrits précédemment dans la partie I-3a. Cependant, des réactions parasites existent et limitent les performances des DSSCs.

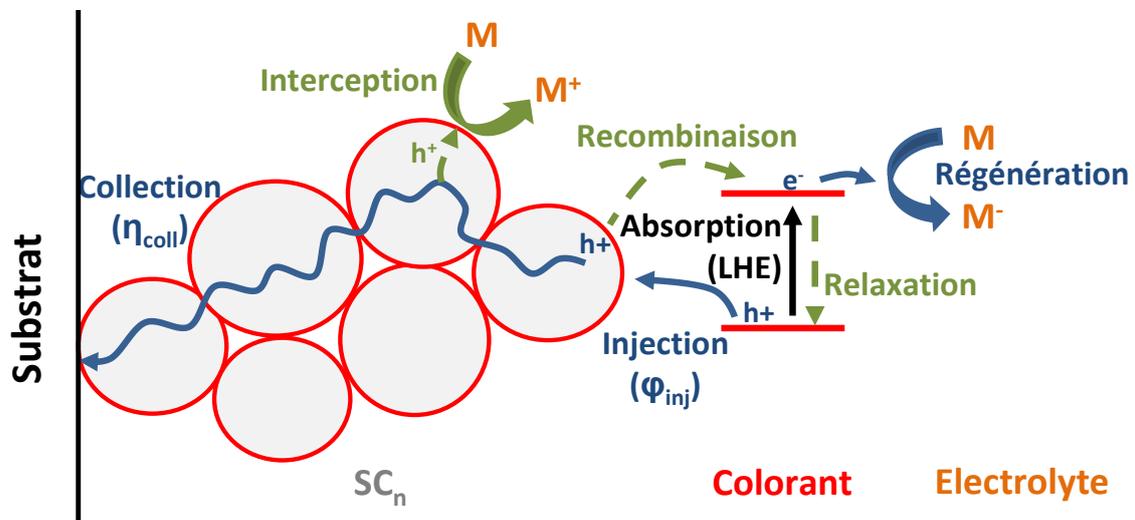


Figure 8 : Processus électroniques existant dans une DSSC_p.

Trois processus parasites sont à prendre en considération.

- La possible relaxation du colorant. Celui-ci se désexcite avant que le trou n'ait pu être injecté dans la bande de valence du semi-conducteur de type p.



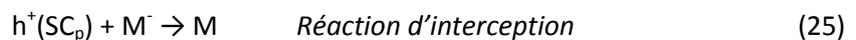
Il a été montré pour le couple NiO/coumarine (C343, colorant commercial) (SC_p/colorant), grâce à des mesures photo-physiques réalisées par l'équipe dirigée par L. Hammarström, que ce mécanisme (retour du colorant à son état fondamental par relaxation radiative ou non radiative) était très lent par rapport à la vitesse d'injection du trou et n'était ainsi pas le facteur limitant des DSSC_p [24]. En effet le temps d'injection du trou du colorant vers le semi-conducteur est très rapide (0,2 – 2 ps) devant le temps nécessaire à la relaxation du colorant (généralement de l'ordre de la dizaine de nanosecondes), ce qui traduit la bonne injection du trou du colorant vers le SC_p (NiO).

- La possible réaction de recombinaison de charges entre le trou injecté dans le SC_p et l'état réduit du colorant. Le trou injecté reste au voisinage de l'interface SC/colorant et donne lieu à une recombinaison électron-trou au niveau du colorant réduit qui retrouve son état fondamental neutre (24).



Le trou photo-généré ne participe alors pas au photocourant de la cellule. Ce mécanisme est clairement un problème dans les cellules de type p puisque la cinétique d'injection du trou (0,2 – 2 ps pour le couple NiO/C343) est contrariée par la vitesse de recombinaison du trou injecté avec le colorant (environ 20 ps pour le couple NiO/C343) [33].

- La réaction d'interception du trou par l'état réduit du médiateur rédox induisant l'apparition d'un courant inverse au photocourant (25). Ceci suppose toutefois l'existence d'interfaces SC/médiateur rédox. Afin d'éviter ce type de réaction, la couverture de la surface du semi-conducteur de type p par le colorant doit être la plus importante possible. Pour exemple, le temps nécessaire à ce que l'état réduit du médiateur rédox I⁻ (couple rédox I₃⁻/I⁻) intercepte le trou sur NiO serait de l'ordre de la microseconde [33].



Les réactions parasites sont généralement regroupées derrière le terme « réactions de recombinaisons » mais elles ne limitent pas de la même façon la création du photocourant. En effet, les recombinaisons de charges (et les processus de relaxation) empêchent les trous d'atteindre le circuit extérieur pour participer au photocourant sans toutefois créer un courant global inverse. Elles peuvent être modélisées par une résistance en série R_s (figure 9) au même titre que les résistances dues aux contacts entre les constituants de la cellule, à la résistivité intrinsèque du semi-conducteur ou à la possible difficulté de régénération du colorant. Les réactions d'interception, elles, en plus de limiter l'instauration du photocourant, induisent un courant faradique (courant induit par des transferts de charges (oxydoréduction)) inverse. Leur modélisation dans un circuit équivalent

implique l'ajout d'une branche parallèle au générateur de courant et à la diode constituée d'une résistance, nommé R_{Sh} (résistance de shunt). Finalement le circuit équivalent d'une DSSC_p réelle est celui de la figure 9.

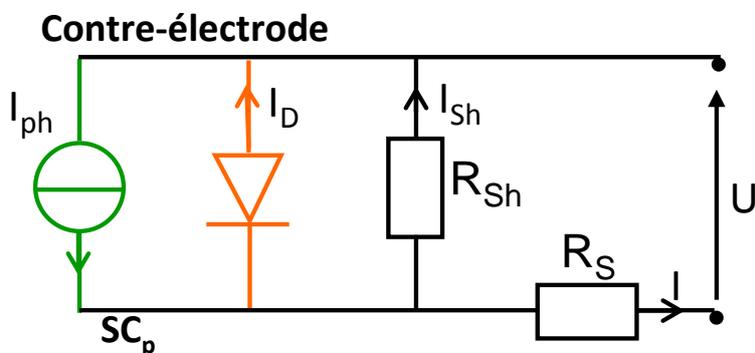


Figure 9 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

Le courant généré par une cellule à colorant est donc le photocourant réel auquel est soustrait le courant circulant dans une diode (pour rendre compte du comportement redresseur) et le courant circulant dans R_{Sh} dû aux réactions d'interception.

$$I = I_{ph} - I_D - I_{Sh} \quad (26)$$

Cette résistance de shunt induit nuit non seulement au courant généré par la cellule, mais aussi directement à la V_{OC} délivrée puisque le courant en court-circuit peut être exprimé en fonction de la tension en circuit ouvert de la cellule (27) (d'après les relations (15) et (16)).

$$V_{OC} = n \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} \right) \quad (27)$$

De même, les réactions parasites au sens large (en incluant les réactions de recombinaison et de relaxation) sont très largement responsables des faibles photocourant et photopotential des DSSC_p puisque ce sont autant de trous recombinés ou interceptés qui ne vont pas être collectés et participer au courant dans le circuit extérieur.

$$h^+(\text{collecté}) = h^+(\text{injecté}) - h^+(\text{recombiné}) - h^+(\text{intercepté}) \quad (28)$$

Ces limitations des performances photovoltaïques dues aux réactions parasites sont extrinsèques au semi-conducteur. Une autre source de limitation de la V_{OC} est la faible différence de potentiel entre le niveau de Fermi du SC_p (proche du sommet de sa bande de valence) et le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox. Bien que la concentration en trous dans la bande de valence du SC_p ainsi que celle des espèces oxydée et réduite dans l'électrolyte influent respectivement sur la position du niveau de Fermi ($E_{F,p}$) (29) et du potentiel électrochimique de la solution (E_{redox}) (30), c'est surtout la nature du médiateur rédox et du semi-conducteur qui va piloter le positionnement de

chacun de ces niveaux. Il apparaît ainsi que le niveau de Fermi de NiO est peu profond en énergie ce qui limite la tension en circuit ouvert.

$$E_{F,p} = E_v + kT \log\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \quad (29)$$

N_v et N_c sont les densités d'état respectivement dans la bande de valence ou de conduction et E_v correspond au sommet de la bande de valence.

$$E_{\text{rédox}} = E^\circ(M/M^-) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a(M)^{v1}}{a(M^-)^{v2}}\right) \quad (30)$$

Equation de Nernst avec $v1$ et $v2$ les coefficients stœchiométriques de l'espèce oxydée M^+ et réduite M , $E^\circ(M/M^-)$ le potentiel standard du couple rédox, n le nombre d'électrons transféré dans la demi-réaction et F la constante de Faraday ($F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Afin d'obtenir les meilleures performances photovoltaïques possibles (amélioration du photocourant et du photopotential), il est nécessaire de limiter les trois types de réactions parasites et de jouer sur la nature du SC_p , du colorant et du médiateur rédox. Pour ce faire l'optimisation de chaque partie de la cellule est indispensable. Il faut garder à l'esprit qu'une cellule est un dispositif complexe et donc que l'optimisation doit se faire en tenant compte de tous les constituants qui sont aussi fortement liés entre eux. L'optimum ne peut certainement pas être atteint en considérant chaque constituant de manière indépendante des autres.

I-4 Optimisation d'une cellule à colorant de type p

Une cellule à colorant est composée de trois principaux éléments, le colorant, le semi-conducteur et le médiateur rédox. L'optimisation de chacune de ces parties est nécessaire pour atteindre les meilleures performances.

a) Le colorant

Le colorant est le premier élément clé de la cellule à colorant de type p.

C'est lui qui joue le rôle d'absorbeur de photons émis par le soleil. Il est donc important que ce matériau collecte le plus efficacement possible la lumière tout en recouvrant au maximum la gamme de longueurs d'onde du spectre solaire.

Comme en témoigne la figure 10, le spectre solaire s'étend d'environ 230 nm à plus de 2250 nm avec un maximum à une longueur d'onde d'environ 500 nm (à 5900 K, température à la surface du soleil).

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{4,965kT} = \frac{2,898 \cdot 10^6}{T} \text{ (en nm)} \quad (31)$$

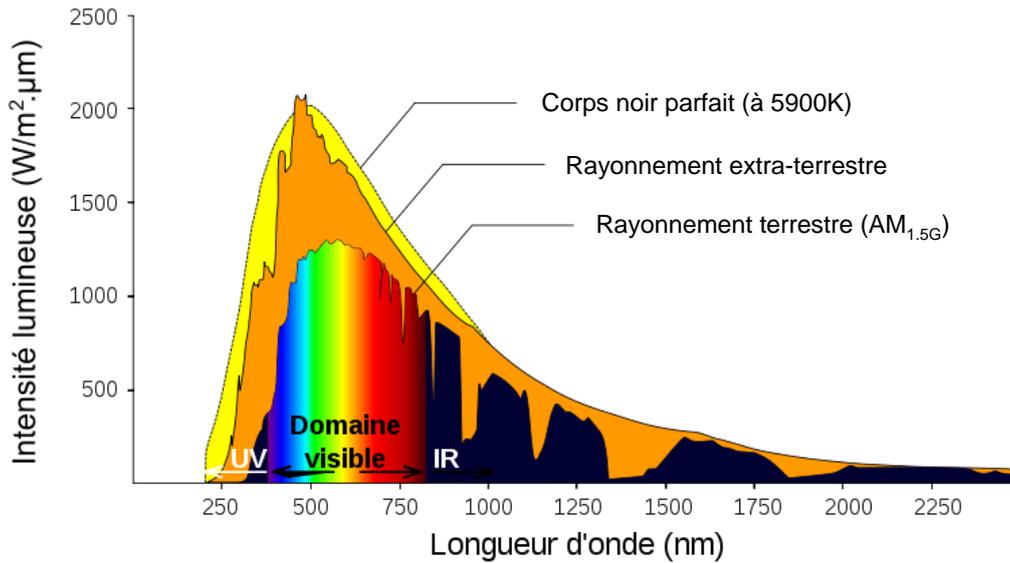


Figure 10 : Spectres solaires perçus avant l'entrée dans l'atmosphère, puis à la surface de la Terre sous AM_{1.5} (conditions standard de test, voir annexe 1) après absorption d'une partie du rayonnement à travers l'atmosphère comparés au rayonnement du corps noir à 5900K.

Il est donc important que le colorant épouse au mieux les caractéristiques de ce spectre (et principalement dans la région de plus forte intensité lumineuse correspondant au visible). Dans cette perspective, la recherche sur la nature et la morphologie du colorant (afin d'étendre sa gamme de photo-absorption) est très active.

Le colorant ne doit pas seulement avoir le domaine de photo-absorption le plus étendu, il doit aussi, par longueur d'onde d'absorption, collecter le plus efficacement la lumière. En effet, l'IPCE est directement proportionnel à la capacité du colorant à absorber la lumière incidente par le terme LHE (Light-Harvesting Efficiency).

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{\text{électrons générés}}}{n_{\text{photons incidents}}} = LHE(\lambda) \cdot \Phi_{inj}(\lambda) \cdot \eta_{coll}(\lambda) \quad (32)$$

Φ_{inj} , est le pourcentage d'électrons à l'état excité injectés dans le semi-conducteur et η_{coll} correspond à la fraction des électrons injectés collectés en face arrière de la cellule (c'est-à-dire, qui ont évité les réactions parasites).

La dépendance du LHE avec l'absorbance A du colorant est décrit d'après l'équation (33).

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (33)$$

L'absorbance du film joue ainsi un rôle très important dans les performances des cellules à colorant. Afin que la photocathode absorbe au maximum le spectre solaire à une longueur d'onde donnée, il est, d'une part, nécessaire que le coefficient d'absorption molaire du colorant, traduisant sa capacité

à collecter la lumière, soit le plus important possible. D'autre part, plus la quantité de colorant adsorbé sur la photocathode sera importante et plus celui-ci absorbera la lumière. Il est ainsi nécessaire d'avoir une morphologie du film adéquat à l'adsorption d'une grande concentration de colorant. Pour ce faire, un film mésoporeux de semi-conducteur nanoparticulaire permettrait d'avoir une grande surface active de SC_p (prêt à adsorber le colorant) tout en ayant une épaisseur de film faible (pour avoir le minimum de temps de transport des charges $[v]$ injectées).

Par ailleurs, pour que le transfert de charges du colorant vers le semi-conducteur de type p ait lieu, il faut que le colorant soit bien adsorbé sur la particule inorganique, d'où l'importance d'avoir une fonction d'ancrage adéquate. Généralement la fonction acide carboxylique permet une « bonne » accroche du colorant.

De plus, bien que l'injection du trou du colorant vers le semi-conducteur soit rapide, la recombinaison de ce trou avec l'état réduit est environ du même ordre de grandeur, limitant, comme évoqué précédemment, le photocourant de la cellule. Le temps de vie de l'état à charges séparées (SC_p^+/S^-) peut cependant être augmenté en modifiant la structure du colorant (figure 11). Celui-ci peut aussi jouer le rôle de passivant de surface pour éviter, par encombrement stérique, les réactions d'interception entre le SC et le médiateur rédox, et ce, à travers la présence de groupements imposants favorisant une couverture maximale de la surface du SC_p .

v On définit le temps de vie τ_n du trou dans le semi-conducteur de type p comme étant le temps de vie d'un trou injecté par le colorant dans le film de SC_p avant qu'il ne se recombine ou qu'il soit intercepté par le médiateur rédox. Le temps de transport est quant à lui le temps nécessaire au trou pour atteindre le FTO à travers le film de SC_p . Il dépend bien évidemment de la conductivité du matériau.

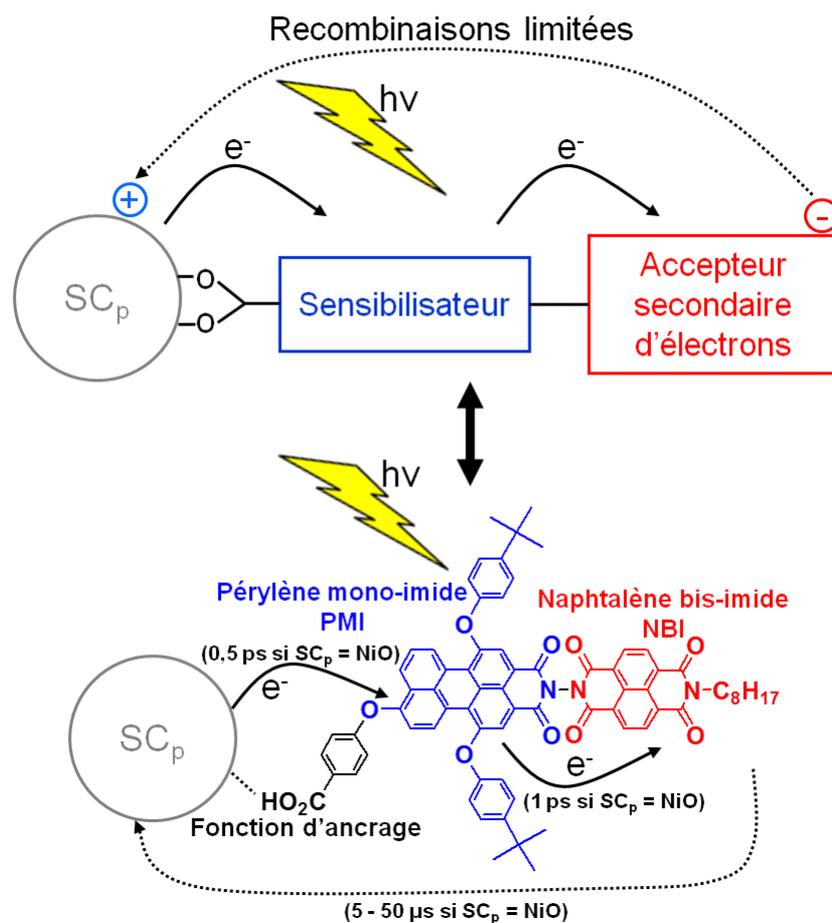


Figure 11 : Limitation des réactions de recombinaison par l'assemblage d'un accepteur primaire et d'un accepteur secondaire d'électrons. Parallèle avec la dyade PMI-NBI.

Mes travaux de thèse ne portent pas sur l'optimisation du colorant. Néanmoins cette partie est primordiale dans la perspective d'améliorer les performances des $DSSC_p$. Dans ce cadre, l'équipe de F. Odobel au CEISAM imagine depuis quelques années de nouveaux colorants de structures adéquates à ce type d'application. En effet, afin d'améliorer d'une part le temps de vie de l'état à charges séparées ($SC_p^+ \cdot S^-$) et d'autre part le domaine de photo-absorption de la molécule, des colorants comprenant un groupement accepteur secondaire d'électrons ont été synthétisés (figure 11). L'assemblage de ces deux briques organiques absorbant dans des domaines de longueurs d'onde différents permet dans un premier temps de sommer les absorptions élargissant le domaine spectral de la molécule. Ensuite, l'association des deux groupements accepteurs consécutifs permet d'éloigner la charge négative de la surface du semi-conducteur pour éviter les recombinaisons (figure 11). La dyade PMI-NBI (association entre un pérylène mono-imide et un naphtalène bis-imide) a notamment été réalisée lors de la thèse de L. Le Pleux et a permis d'accéder aux meilleurs rendements de cellules à colorant de type p jusqu'à alors en vigueur au laboratoire CEISAM [24], [29]. Ce colorant a été utilisé lors de cette thèse.

Le groupe d'U. Bach a, lui aussi, imaginé un colorant (pérylène mono-imide – sexithiophène – triphenylamine, PMI-6T-TPA, voir glossaire) ayant la plus longue chaîne de séparation possible entre les deux groupements accepteurs dans le but de ralentir le plus possible les recombinaisons et d'atteindre les meilleures performances répertoriées à ce jour [25][31].

b) Le médiateur rédox

Le médiateur rédox est le deuxième élément clé d'une DSSC_p. Son rôle est de régénérer le colorant réduit et de transporter les électrons de la photocathode vers la contre-électrode *via* la solution électrolytique. Le solvant de l'électrolyte ne doit pas être trop visqueux afin que le médiateur rédox diffuse rapidement à travers le film mésoporeux du semi-conducteur. Il ne doit pas être non plus trop volatil pour ne pas s'évaporer dès que la cellule est éclairée. Les solvants généralement utilisés sont le carbonate de propylène (peu volatil) ou l'acétonitrile (très volatil mais peu visqueux) dans lesquels un sel de lithium est dissous (typiquement LiClO₄).

Pour que le transport de charges d'une électrode à l'autre se fasse rapidement, il est nécessaire que l'échange électronique d'une espèce à l'autre du couple rédox soit rapide tout comme sa diffusion au sein de l'électrolyte.

Le médiateur rédox doit aussi absorber le moins possible dans la région du visible afin de ne pas filtrer une partie des photons avant qu'ils ne soient collectés par le colorant.

Par ailleurs, le critère le plus difficile à obtenir est de trouver un médiateur rédox dont la vitesse de réduction de M en M⁻ soit rapide avec le colorant réduit, alors que l'oxydation de M⁻ en M soit lente à la surface du semi-conducteur de type p (en interceptant un trou) ou du FTO pour éviter les pertes par des processus parasites.

Pour clore cette liste des propriétés nécessaires à un bon médiateur rédox, le potentiel du couple M/M⁻ doit être plus positif que celui du colorant (E(S/S⁻)) pour permettre la régénération de ce dernier (figure 12). Cependant, le potentiel du médiateur ne doit pas être plus élevé que le niveau de Fermi du SC_p pour assurer une V_{oc} intéressante et un bon fonctionnement de la cellule.

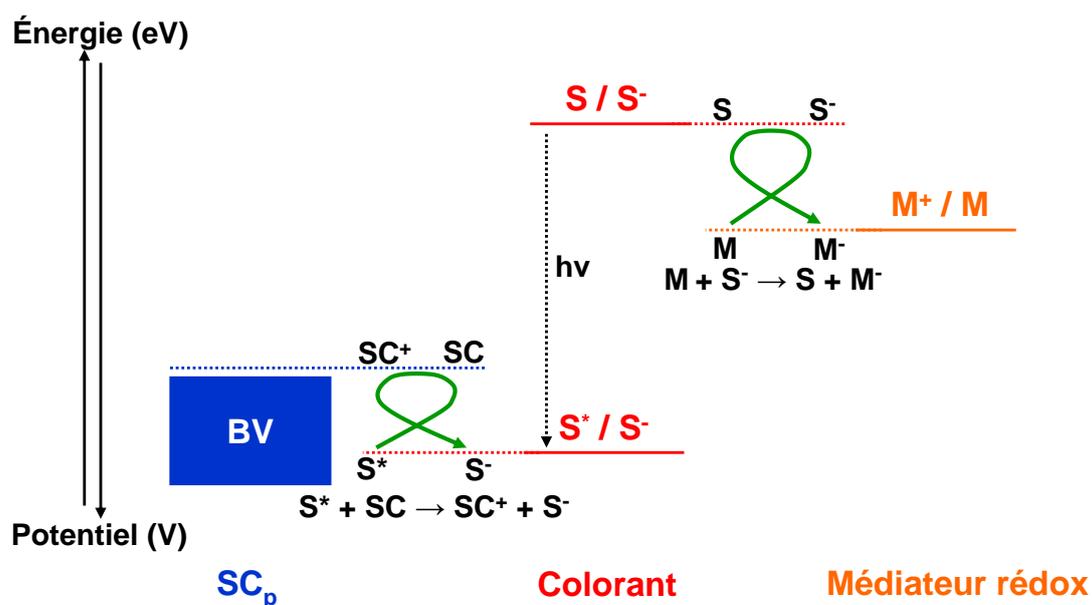


Figure 12 : Représentation schématique de la configuration énergétique de chaque niveau permettant le transfert des charges d'une espèce à l'autre.

Historiquement le médiateur rédox utilisé dans une DSSC_p est le couple iodure/triiodure puisqu'initialement employé dans les cellules classiques de type n. Cependant, s'il permet d'atteindre des rendements intéressants en DSSC_n il n'est pas du tout adéquat à une utilisation en DSSC_p. En effet, d'une part son potentiel d'oxydoréduction est très proche de la bande de valence de NiO (principal SC_p utilisé) limitant de ce fait la V_{OC} d'une cellule à base de NiO, respectivement 0,16 V/ECS [24] contre 0,3 V/ECS [28]. D'autre part, la réduction de I_3^- en I^- est un processus lent qui introduit des espèces intermédiaires et radicalaires en solution, se traduisant par une perte de réversibilité des processus d'oxydoréduction [33]. Ceci implique une régénération lente du colorant alors que la réaction inverse d'oxydation de I^- est rapide, favorisant les réactions d'interception et limitant ainsi le photocourant généré. De plus, du fait des cinétiques différentes d'oxydoréduction de ce médiateur rédox, la concentration en triiodure est plus importante que dans des DSSC_n impactant drastiquement sur la coloration de l'électrolyte (I_3^- possède une coloration marron jaunâtre) [33].

Plusieurs études ont ainsi été menées dans le but de remplacer ce médiateur rédox. Certains complexes au cobalt (tris(4,4'-di-ter-butyl-2,2'-dipyridyl)cobalt(III/II) [29] et tris(1,2-diaminoethane)cobalt(III/II) [25] se sont révélés très intéressants. D'une part, leur faible absorbance permet au colorant de collecter les photons dans de bonnes conditions (pas d'atténuation du faisceau incident). D'autre part, le positionnement de leur potentiel d'oxydoréduction par rapport au niveau de Fermi du NiO permet d'accéder à des V_{OC} plus importantes (350 mV [29] à 700 mV pour le dernier record en date [25]). Par ailleurs il a été montré que l'utilisation de tels complexes limitait les

réactions d'interception entre le médiateur rédox et les trous du NiO, ce qui permet d'améliorer le temps de vie du trou dans le semi-conducteur.

Au cours de cette thèse nous avons utilisé comme médiateur rédox, le couple iodure/triiodure ainsi que le tris(4,4'-di-ter-butyl-2,2'-dipyridyl)cobalt(III/II) (figure 13).

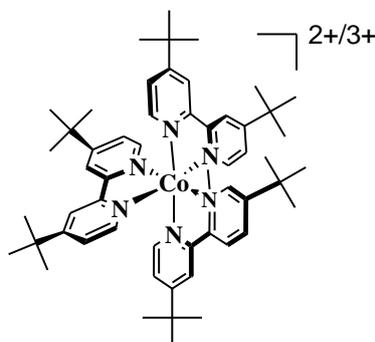


Figure 13 : Complexe de cobalt utilisé au cours de cette thèse (tris(4,4'-di-ter-butyl-2,2'-dipyridyl)cobalt(III/II)).

c) Le semi-conducteur

Le semi-conducteur de type p est le dernier élément du trio colorant/médiateur rédox/SC_p. Son rôle est de collecter des trous et surtout de les transporter jusqu'au FTO. Différentes propriétés sont requises.

Tout d'abord, il doit pouvoir être synthétisé sous la forme de nanoparticules afin de pouvoir former un film mésoporeux de grande surface spécifique pour immobiliser la plus grande quantité de colorant possible et avoir des pores suffisamment larges pour permettre la diffusion de l'électrolyte (et du colorant) en son sein.

Il doit ensuite avoir la plus faible absorbance possible dans le domaine des longueurs d'onde du visible pour ne pas capter une partie des photons avant qu'ils ne soient collectés par le colorant. Il doit ainsi avoir un large gap et donc une couleur proche du blanc sous forme de poudre.

Il doit pouvoir transporter rapidement les trous injectés vers le FTO afin, d'une part qu'ils ne se recombinent pas avec le colorant, et d'autre part qu'ils ne soient pas interceptés par le médiateur rédox. Dans cette optique, le matériau doit être bon conducteur de trous, c'est-à-dire, avoir une forte concentration en porteurs de charges ayant une bonne mobilité. Cette dernière (la mobilité) est généralement un facteur limitant la conductivité des semi-conducteurs de type p par rapport à celle des SC_n. En effet, les trous dans la bande de valence d'un SC_p sont plus « lourds » que les électrons dans la bande de conduction d'un SC_n, ce qui limite leur mobilité. Pour exemple, il existe un facteur 10 entre la mobilité dans NiO ($\mu = 0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [34]) et celle dans TiO₂ ($\mu = 4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [35]).

Le SC_p doit aussi avoir une bande de valence profonde (plus précisément son niveau de Fermi) afin d'obtenir une valeur de la V_{oc} la plus importante possible (figure 12). Il doit aussi présenter une bonne stabilité chimique vis-à-vis du médiateur rédox (et de l'électrolyte) pour éviter toute réaction parasite (décomposition, défauts de surface facilitant les réactions d'interception,...).

La première cellule de type p était à base de NiO [23]. Ce matériau est encore à ce jour le matériau de référence en $DSSC_p$. Pourtant il est admis que certaines de ses caractéristiques limitent les performances des cellules de type p. En effet, la présence de Ni(III) à la surface du film semi-conducteur faciliterait l'oxydation du médiateur rédox, et la lente diffusion des trous dans le film serait responsable de la majorité des réactions d'interception entre le trou et l'état réduit du médiateur rédox (générant le courant au noir) [33]. Cette vitesse de transport lente peut être imputée notamment à la faible mobilité des trous dans NiO [33]. Il apparaît de plus que le matériau absorbe dans le visible par le biais de transferts interbandes Ni^{3+}/Ni^{2+} , (ce qui pourrait réduire le nombre de photons absorbés par le colorant et donc le photocourant) et que le niveau de sa bande de valence est peu profond, limitant de ce fait la V_{oc} .

Plusieurs études concernant la cristallinité de NiO ont été réalisées. Notamment, des travaux publiés par X. L. Zhang et al. [36] ont permis d'augmenter le temps de vie et de transport dans NiO (par l'amélioration de la cristallinité induite par la diminution des défauts du matériau et par l'augmentation de la taille des cristallites) en ajoutant une étape de recuit du film à plus haute température. Ceci a ainsi permis d'obtenir en 2012, avec le colorant adéquat (le colorant utilisé était alors le PMI-6T-TPA), les rendements records des $DSSC_p$, 0,41% [36] avec le couple iodure/triiodure et jusqu'à 1,3% [25] avec le médiateur au cobalt $[Co(en)^{2+/3+}]$ (tris(1,2-diaminoethane)cobalt(III/II)). Cependant ces résultats restent nettement en deçà des cellules de type n, et ce malgré les nombreuses avancées concernant le colorant et, plus récemment, le médiateur rédox.

En définitive, Il semble que NiO ait une place importante dans la limitation des performances des cellules de type p, de par la faible vitesse de diffusion du trou au sein de son réseau nanoparticulaire et sa bande de valence trop haute. En vue de l'amélioration des $DSSC_p$, une nouvelle stratégie a été envisagée et a été initiée au laboratoire lors de la thèse de B. Chavillon précédant cette thèse. Elle consiste à remplacer NiO par des semi-conducteurs de type p ayant des propriétés plus adéquates à une application en cellule à colorant.

d) Problématique de la thèse

La problématique de cette thèse s'inscrit dans la perspective précédente, c'est-à-dire trouver un semi-conducteur de type p réunissant les trois critères électroniques suivants :

- SC_p à large gap afin d'éviter le plus possible l'absorption de photons nécessaires à l'excitation du colorant ;
- SC_p bon conducteur de trous, ce qui implique un grand nombre de porteurs de charges ayant une forte mobilité :

$$\sigma_p \approx q \cdot N \cdot \mu_p \quad (34)$$

avec σ_p la conductivité du matériau, q la charge élémentaire, N la densité de porteurs de charges majoritaires et μ_p la mobilité des trous ;

- SC_p ayant une bande de valence (et plus précisément un niveau de Fermi) plus profonde que NiO.

Les deux premières caractéristiques sont nécessaires à l'instauration d'un photocourant le plus élevé possible alors que la troisième va plutôt permettre d'atteindre des photopotentiels plus importants. En effet, la figure 13 représente sans ambiguïté le gain théorique de V_{oc} engendré par l'utilisation d'un semi-conducteur ayant une BV plus profonde (ce schéma ne prend pas en compte les pertes par recombinaisons).

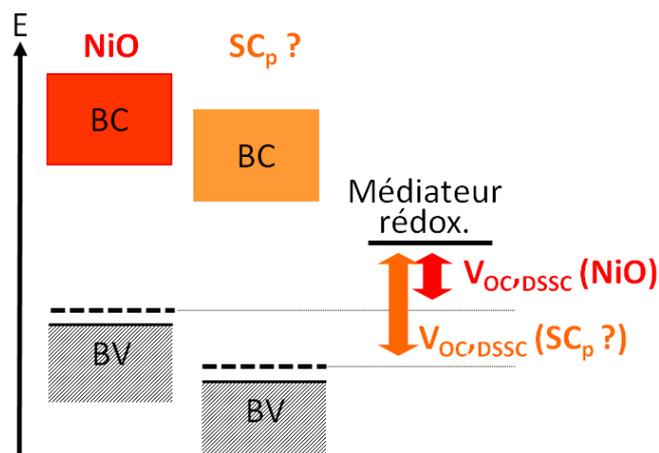


Figure 14 : Augmentation théorique de la V_{oc} par l'utilisation d'un semi-conducteur de type p ayant une BV plus profonde que celle de NiO.

À ces trois critères électroniques vient s'ajouter un critère morphologique. En effet, l'obtention de nanoparticules est un passage obligé pour adsorber à la surface du SC_p le plus grand nombre de colorants et permettre ainsi la génération d'une importante densité de charges au sein de la cellule.

Dans ce contexte, une recherche bibliographique a été nécessaire pour isoler les candidats susceptibles d'être utilisés en $DSSC_p$.

Références du chapitre I

- 1 (a) E. Becquerel, *C. R Hebd. Acad. Sci.* **1839**, 9, 147. (b) E. Becquerel, *C. R Hebd. Acad. Sci.* **1839**, 9, 561-567.
- 2 W. Siemens, *Van Nostrand's Eng. Mag.* **1885**, 32, 392.
- 3 A. Goldmann, J. Brodsky, *J. Ann. Phys.* **1914**, 44, 849.
- 4 R. Audubert, C. Stora, *Compt. Rend.* **1932**, 194, 1124.
- 5 Fuller, C. 10-7-53, Book #24863, Loc. 123-09-01, AT&A Archives, Warren, NJ.
- 6 G. Conibeer, *Mater. Today* **2007**, 10, 42.
- 7 U.S. Department of Energy, NREL **2012**.
- 8 A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, A. N. Tiwari, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 857.
- 9 Empa takes thin film solar cells to a new level. A new world record for solar cell efficiency. empa.ch (2013-01-18).
- 10 (a) J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1446. DOI:10.1038/ncomms2411. (b) Heliatek; http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuhrer/?lang=en.
- 11 A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-D. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, 334, 629.
- 12 S. Poinant, commission des affaires économiques, *Rapport d'information sur l'énergie photovoltaïque*, Présidence de l'Assemblée nationale, **2009**.
- 13 H. W. Vogel, *Beer. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, 6, 1730.
- 14 W. West, *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, 18, 35.
- 15 J. Moser, *Monatsh. Chem.* **1887**, 8, 373.
- 16 H. Gerischer, H. Tributsch, *Phys. Chem.* **1968**, 72, 437.
- 17 H. Tributsch, *Photochem. Photobiol.* **1972**, 16, 261.
- 18 H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature* **1976**, 261, 402.
- 19 B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, 353, 737.

-
- 20 M. K. Nazeeruddin , A. Kay , I. Rodicio , R. Humphry-Baker , E. Mueller , P. Liska , N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- 21 M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705.
- 22 L.-T. Huang, M.-C. Lin, M.-L. Chang, R.-R. Wang c, H.-C. Lin, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 4207.
- 23 J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8940.
- 24 F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, *Accounts Chem. Res.* **2010**, 43, 8, 1063.
- 25 S. Powar, T. Daeneke, M. T. Ma, D. Fu, N. W. Duffy, M. Weidelenner, A. Mishra, P. Bäuerle, L. Spiccia, U. Bach, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 630.
- 26 X. L. Zhang, Z. Zhang, D. Chen, P. Bäuerle, U. Bach, Y.-B. Cheng, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9885.
- 27 L. Le Pleux, B. Chavillon, Y. Pellegrin, E. Blart, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8245.
- 28 J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2000**, 62, 265.
29. E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. Le Pleux, J. Fortage, G. Boschloo, E. Blart, Y. Pellegrin, F. Odobel, A. Hagfeldt, L. Hammarström, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4402.
- 30 A. Nasaka, H. Usami, S. Sumikura, S. Hasegawa, T. Koyama, E. Suzuki, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 500.
- 31 A. Nattestad, A.J. Mozer, M.K.R. Fischer, Y.B. Cheng, A. Mishra, P. Bäuerle, U. Bach, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 31.
- 32 J.R. Bolton, S. J. Strickler, J. S. Connolly, *Nature* **1985**, 316, 495.
- 33 F. Odobel, Y. Pellegrin, E. A. Gibson, A. Hagfeldt, A. L. Smeigh, L. Hammarström, *Coordin. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2414.
- 34 H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 198, 138.
- 35 H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, R. Sanjinbs, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2042.
- 36 X. L. Zhang, Z. Zhang, D. Chen, P. Bäuerle, U. Bach, Y.-B. Cheng, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9885.

Chapitre II : Choix du semi-conducteur de type p pour une utilisation en DSSC_p

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique des oxydes transparents conducteurs (TCO) dont les propriétés semblent prometteuses pour une utilisation comme photocathode en cellule à colorant. Nous nous intéresserons plus particulièrement à trois de ces matériaux, CuGaO₂, LaOCuS et ZnO:N, qui présentent des propriétés optoélectroniques (transparence et conductivité) supérieures à celles de NiO. Mais, pour évaluer le réel potentiel de ces trois matériaux pour une utilisation en cellule à colorant, il est important de vérifier que la position de leur potentiel de bandes plates est plus favorable que celle de NiO. La deuxième partie de ce chapitre est donc dédiée à la description de deux techniques électrochimiques (la photoélectrochimie et la spectroscopie d'impédance complexe) utilisées au cours de la thèse pour caractériser les porteurs de charges des matériaux préparés sous la forme de nanoparticules, et pour accéder à leur potentiel de bandes plates.

Nous avons suggéré au chapitre précédent que NiO n'était pas le meilleur semi-conducteur pour être utilisé en tant que photocathode dans une cellule à colorant de type p. Nous nous sommes donc évertués à trouver un remplaçant à l'oxyde de nickel. Ce nouveau matériau devra réunir, comme précédemment discuté, les critères nécessaires à un meilleur fonctionnement des DSSC_p, à savoir :

- une bonne transparence (SC_p à large gap optique) pour éviter toute collection de photons dans le domaine du visible qui ne conduirait pas à la photosensibilisation du colorant;
- une bonne conductivité (des trous), pour diminuer au plus le temps de transit du trou dans le film semi-conducteur et ainsi limiter toute recombinaison ou réaction d'interception ;
- une bande de valence profonde en énergie (du moins plus profonde que celle de NiO) pour améliorer la V_{oc} des nouvelles DSSC_p ;
- une grande aptitude à la nanostructuration pour optimiser la surface d'adsorption de colorants.

Il est important ici d'avoir à l'esprit qu'il existe une forte contradiction entre la transparence et la conductivité dans un matériau. Une famille d'oxydes, à savoir les oxydes transparents conducteurs (TCO), réunissent pourtant ces deux propriétés. Ces composés seront ainsi développés lors de la première partie de ce chapitre, avant de porter notre attention sur les matériaux CuGaO₂, LaOCuS et ZnO:N. Il est étonnant de noter que, bien qu'une littérature abondante leur soit consacrée, notamment lorsqu'ils sont mis en forme de couches minces, peu d'informations sont répertoriées sur le positionnement de leur bande de valence et plus précisément de leur niveau de Fermi, sur une échelle absolue. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à la description de méthodes de caractérisations électrochimiques utilisées qui nous ont permis d'accéder au positionnement en énergie du niveau de Fermi et à la nature des porteurs de charges majoritaires.

II - 1 Oxydes transparents conducteurs

a) Opposition entre transparence et conductivité dans un matériau

Un matériau transparent dans le domaine du visible, n'absorbe pas, *a priori*, la lumière dans un domaine de longueurs d'onde allant de 380 nm à 750 nm. Autrement dit, son gap optique doit être supérieur à 3,1 eV. Cependant, pour de telles valeurs de gap, la plupart des matériaux possèdent un caractère isolant (l'énergie d'activation des charges est trop importante). À l'inverse, un bon conducteur est composé d'une forte concentration en porteurs de charges dont l'énergie d'activation est relativement faible. Il va donc avoir une propension à conduire l'électricité et à absorber dans le visible. La coexistence entre la transparence et la conductivité semble ainsi difficile à concevoir (figure 1).

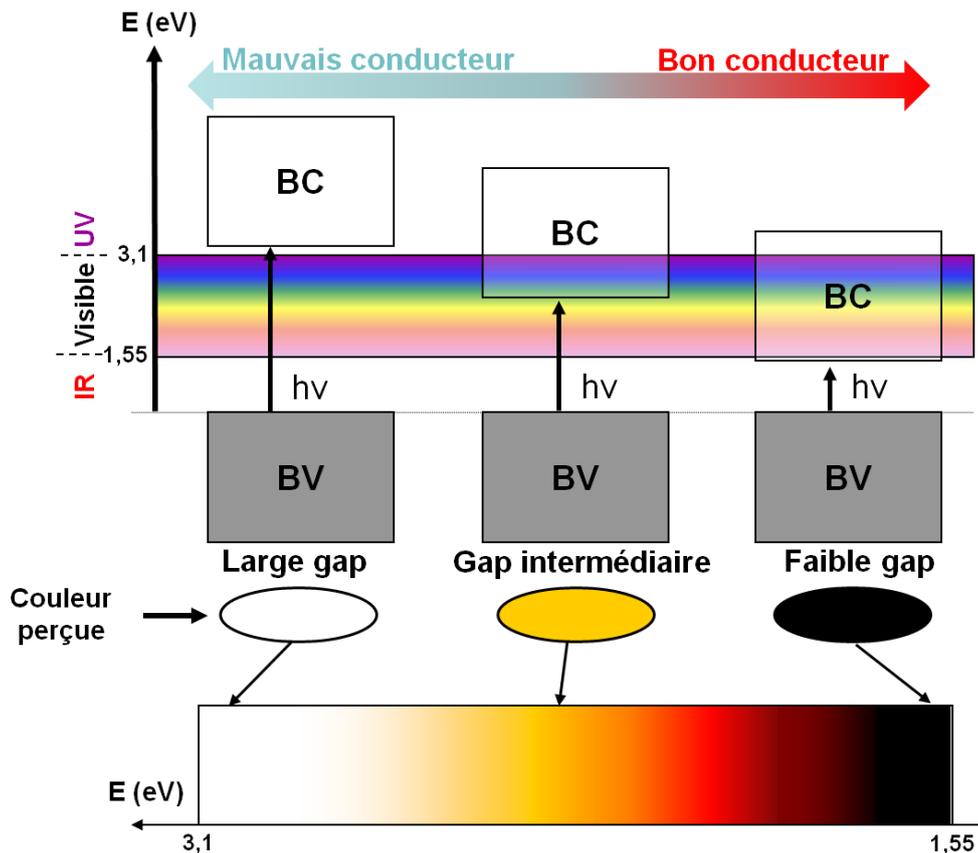


Figure 1 : Couleur induite par la valeur du gap (correspondant au rayonnement du visible non absorbé) chez différents semi-conducteurs.

Il existe néanmoins une famille d'oxyde qui réunit ces deux propriétés, les oxydes transparents conducteurs (TCO).

b) Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

La coloration des oxydes est généralement induite par l'existence d'orbitales d de cations métalliques formant des niveaux non dégénérés dans le gap. Les transitions d-d sont alors possibles par absorption du spectre visible (figure 2). Ceci est d'ailleurs le cas pour NiO où la coloration verte (caractéristique du matériau stœchiométrique) est induite par des transitions d-d (orbitales du nickel). La famille d'oxydes transparents conducteurs est alors généralement composée de cations présentant une configuration d^{10} tels que Ga^{3+} et Cu^+ (ou d^0 tel que La^{3+}).

La conductivité des TCO à large gap ($E_g > 3,1$ eV) est induite par des défauts structuraux ou la présence de dopants, qui créent des niveaux donneurs ou accepteurs selon que le semi-conducteur soit de type n (SC_n) ou de type p (SC_p) (figure 2). Leur forte concentration conduit à l'obtention de semi-conducteurs dégénérés dont le niveau de Fermi pénètre la bande de conduction ou de valence.

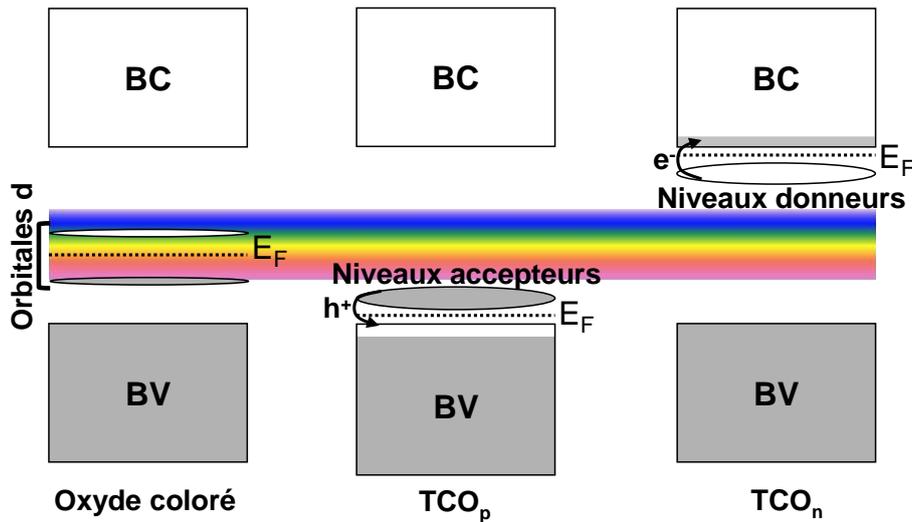


Figure 2 : Représentation schématique des bandes d'énergies dans un semi-conducteur, non dopé, c'est-à-dire, intrinsèque, dopé p et dopé n.

Cette configuration électronique permet d'obtenir des matériaux bons conducteurs et transparents. En effet, elle induit l'existence d'une fenêtre de transmission optique dans tout le domaine du visible, bornée de part et d'autre, par deux longueurs d'ondes caractéristiques (figure 3). λ_g correspond à la valeur du gap, à partir de laquelle (pour $\lambda < \lambda_g$), l'énergie des photons est assez grande pour induire des transitions interbandes (bande de valence, bande de conduction). λ_p est, elle, la longueur d'onde plasma. Pour des longueurs d'onde supérieures ($\lambda > \lambda_p$), le matériau réfléchit toute la lumière incidente. Ce phénomène, décrit par la théorie de Drude [1], correspond à l'oscillation des électrons libres (considérés alors comme un plasma) à la fréquence caractéristique ω_p ($\omega_p = 2\pi c/\lambda_p$) qui vont interagir avec les ondes électromagnétiques incidentes en induisant leur réflexion.

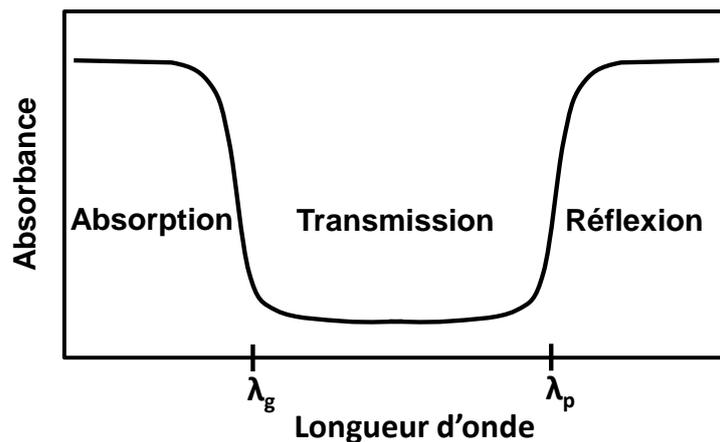


Figure 3 : Spectre d'absorption d'un TCO.

Par convention, un bon TCO doit présenter une transparence supérieure à 90%, une résistivité inférieure à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [i] (soit une conductivité de $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une densité de porteurs de charges N supérieure à 10^{20} cm^{-3} [2]. Par comparaison, un métal tel que le platine a une densité de porteur d'environ 10^{22} cm^{-3} et une conductivité d'environ $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [2].

Cette catégorie de matériaux semble, de par sa transparence et sa conductivité, très intéressante en vue d'une utilisation en DSSC_p. C'est dans ce cadre que nous nous sommes intéressés aux TCO de type p, dans l'idée de trouver le remplaçant adéquat à l'oxyde de nickel.

II – 2 Quel TCO pour remplacer NiO ?

a) Historique et caractéristiques

Les oxydes transparents conducteurs de type n sont connus et reportés dans la littérature depuis quelques décennies. En 1907, Bakeder répertorie le premier TCO, l'oxyde de cadmium (lors de l'oxydation du cadmium, celui-ci devenait transparent tout en gardant ses propriétés conductrices) [3]. Très vite de nombreux oxydes transparents ont émergé tels que les oxydes de zinc, oxydes d'étain ou oxydes d'indium dopés généralement au gallium, à l'aluminium ou au fluor [2],[4]. À ce jour, les TCO sont largement utilisés dans divers domaines d'applications optoélectroniques [5] tels que les écrans plats, les diodes électroluminescentes ou encore dans les cellules photovoltaïques (notamment comme couche fenêtre) (figure 4). L'ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}$) et le FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) sont d'ailleurs très utilisés dans le domaines des cellules solaires à colorant comme substrat pour les dépôts des films mésoporeux. Nous utilisons, dans ce cadre, le FTO [ii] [6],[7] comme substrat pour la photocathode. Celui-ci permet alors de transmettre la lumière vers le colorant tout en collectant les charges à la sortie du film semi-conducteur mésoporeux.

i Il est toutefois convenu qu'un TCO peut être utilisé en dispositif à partir d'une conductivité de $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

ii FTO : transparence, $T = 80 - 85 \%$; conductivité, $\sigma = 1,5 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; densité de porteurs de charges, $N = 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, mobilité, $\mu = 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Diodes électroluminescentes



Cellules photovoltaïques



Vitrage intelligent



Ecrans plats



Ecrans Tactiles



Dégivrage

Figure 4 : Applications des TCO.

Le développement de TCO de type p dans le but de former des jonctions p-n transparentes a, quant à lui, été beaucoup plus tardif compte tenu de la réelle difficulté à stabiliser des trous en sommet de bande de valence. Ceci est dû à la forte ionicité des liaisons métal – oxygène dans les oxydes métalliques. Les orbitales 2p de l'oxygène dans les oxydes binaires sont généralement plus profondes que les orbitales du métal [8] [9]. De ce fait, les trous introduits par dopage en sommet de bande de valence ont tendance à former des états accepteurs localisés sur l'oxygène. Ils s'annihilent alors par autocompensation de charges en créant une non-stœchiométrie. Dans les chalcogénures, les trous ont plutôt tendance à se condenser sous forme de paires anioniques telles que $(S-S)^{2-}$ ou $(Te-Te)^{2-}$. Cette difficulté à stabiliser des trous au sommet de la bande de valence et la forte localisation de ceux-ci se traduisent par une plus faible conductivité des semi-conducteurs de type p comparée à celle des semi-conducteurs de type n.

La première jonction p-n semi-transparente a été réalisée en 1993 par Sato et al. [10] à base de NiO (p-NiO/n-ZnO), premier semi-conducteur de type p alors utilisé. Cependant la faible transparence de l'oxyde de nickel n'a pas permis de développer le concept.

En 1997 les travaux de H. Kawazoe et al. [11] sur $CuAlO_2$ ouvre réellement la voie au TCO de type p. En effet ce matériau appartenant à la famille des delafossites ($CuMO_2$) combine la large bande interdite de Al_2O_3 lui permettant d'avoir une bonne transparence en couches minces et la bonne conductivité de Cu_2O . Cette conductivité est alors permise par la stabilisation des trous en sommet de bande de valence induite par la forte covalence entre le métal (Cu(I)) et l'oxygène. En effet, les états 2p de l'oxygène et ceux du cation métallique sont proches en énergie ce qui se traduit par une hybridation des orbitales au sommet de la bande de valence (figure 5). Les trous transitent de façon

dynamique entre les orbitales 2p des oxygènes et les orbitales d du métal, induisant nécessairement une valence mixte du métal (ex : Cu^I/Cu^{II}). Ceci permet alors la délocalisation des trous dans tout le cristal (et donc l'amélioration de la conductivité) [2][8]. Il faut cependant garder à l'esprit que la conductivité des TCO de type p (TCO_p) est nettement en deçà des TCO de type n. Le meilleur TCO_p est au niveau des mauvais TCO_n.

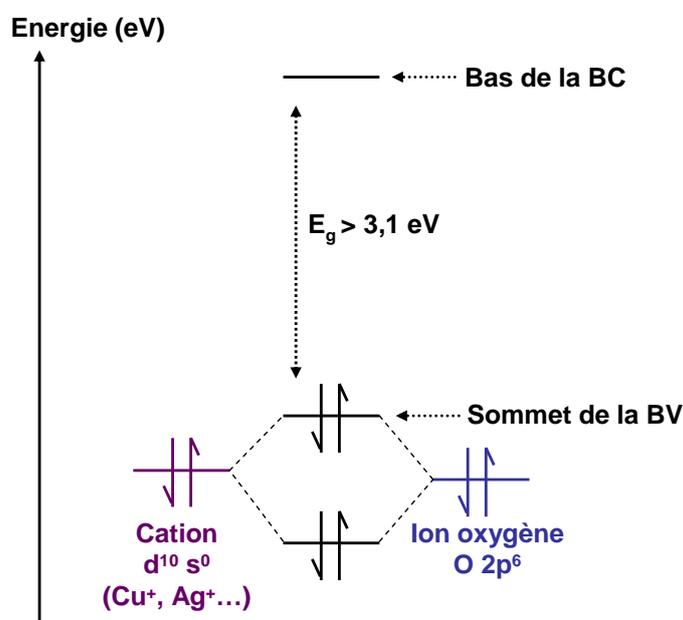


Figure 5 : Schéma électronique de l'hybridation entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales d d'un cation dans les delafossites conduisant à la stabilisation d'un semi-conducteur de type p [9].

Depuis, de nombreux TCO à base de Cu(I) faisant partie de la famille des delafossites (CuGaO₂ [9][12], CuScO₂ [13], CuCrO₂ [14] [15]...) ont émergé ainsi que des oxydes mixtes tels que SrCu₂O₂ [9] [16] ou In₂O₃-Ag₂O [17], des spinelles (NiCo₂O₄...) [18], des oxy-chalcogénures (LaOCuS, LaOCuSe...) [19] [20] [21] ou des chalcogénures (Cu₃TaS₄, Cu₃TaSe₄) [22], tous potentiellement intéressants pour une substitution de NiO en cellule à colorant.

Dans le cadre de la thèse de B. Chavillon (2011) [23], les différentes caractéristiques : conductivité, transparence et méthodes de synthèses de différents TCO_p répertoriés dans la littérature ont été comparées. Cette étude a conduit à isoler plusieurs matériaux intéressants en vue d'une utilisation en cellule à colorant. Finalement trois matériaux ont été retenus et synthétisés avec succès (lors de la thèse de B. Chavillon) sous la forme de nanoparticules : CuGaO₂ [24], LaOCuS [25] et ZnO :N [26]. Nous rappellerons dans cette partie, leur structure cristallographique et leurs propriétés optoélectroniques telles que référencées dans la littérature, que nous comparerons à celles de NiO dans une partie finale. Nous comparerons notamment la conductivité et la transparence des

matériaux. Pour ce faire les données répertoriées proviendront de mesures sur films minces puisque la plupart de celles publiées (dont les meilleures valeurs) sont réalisées sous cette forme.

b) NiO

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure de type NaCl [27] où le nickel et l'oxygène sont en sites octaédriques (figure 6).

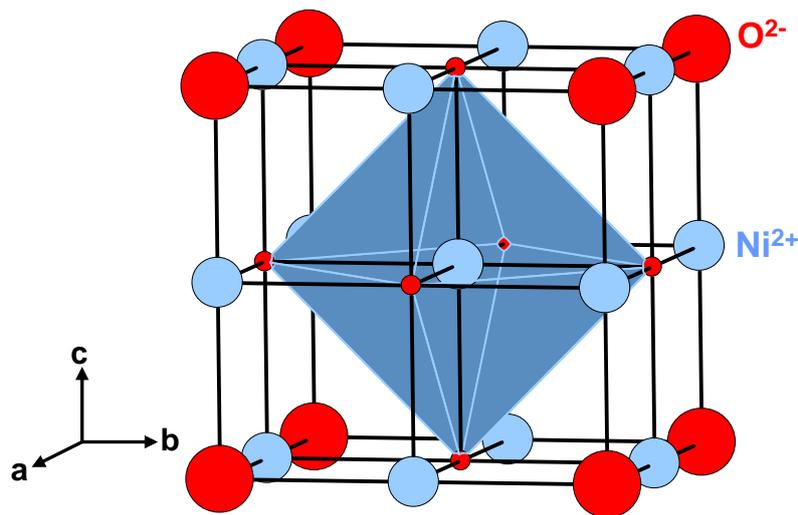


Figure 6 : Structure cristallographique du NiO (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $a = 4.18 \text{ \AA}$).

Ce matériau à large gap (environ 3,6 eV [28] entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction [iii] [29]) est connu dans la littérature pour être un isolant de Mott mais pouvant présenter une conductivité de type p (on l'assimile usuellement à un semi-conducteur de type p) généralement attribuée à des lacunes de nickel dans un hypothétique matériau $Ni_{1-x}O$ induisant de ce fait une valence mixte Ni^{3+}/Ni^{2+} [30].

Cet oxyde binaire est relativement facile à obtenir, ce qui permet de moduler sa taille et sa forme. Il existe en effet de nombreuses voies de synthèse de ce matériau, dont, notamment, des méthodes de dépôts « physiques » afin de former des couches minces (telles que la pulvérisation [10], l'évaporation réactive [31] ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [32]). NiO peut aussi être synthétisé par voie céramique [33] pour obtenir un matériau « bulk » (taille des grains de l'ordre du micron) ou par voie de chimie douce pour synthétiser des nanoparticules [34] ou des nanotubes [35].

La conductivité et la transparence de NiO non dopé reporté dans la littérature varie énormément selon la nature des précurseurs, les modes de synthèse (bulk, couches minces) ou les références

iii Cependant des transitions d-d (orbitales du nickel) induisent une coloration verte du matériau stœchiométrique.

bibliographiques. En effet les méthodes de synthèse de NiO vont influencer la stœchiométrie du matériau et donc sa conductivité et sa transparence. Ainsi, plus la concentration en Ni^{3+} dans le matériau est importante, plus le matériau a tendance à devenir conducteur [36][37][38]. Cependant, les transferts électroniques entre les cations Ni^{3+} et Ni^{2+} induisent une coloration plus foncée (marron-brun), ce qui se traduit sous forme de couches minces par une diminution de la transparence. Globalement, la meilleure valeur de conductivité publiée pour NiO est de $7,1 \text{ S.cm}^{-1}$, correspondant à une transparence de 40% [10]. Une transparence de l'ordre de 80% peut être obtenue, mais la conductivité chute alors à environ $3.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ [39]. À titre indicatif, la plus forte concentration en porteurs de charges est aux alentours de $1,3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [11] (la moyenne se situe plus vers les $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [36], [37], [40]) et la mobilité maximale est de $0,52 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [40] (la moyenne se situe vers les $0,1 - 0,3 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [36]).

Depuis quelques années, de nombreux dopages sont étudiés, tel que le lithium [41], le potassium [42], le cuivre [43] ou encore le cobalt [44], dans le but d'améliorer la conductivité et la transparence des films de NiO. Par exemple, les films de NiO:K atteignent une conductivité de $4,25 \text{ S.cm}^{-1}$ (pour une concentration de $7,18.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en porteurs de charges et une mobilité de $0,37 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et une transparence de 60%, et le dopage au lithium permet d'obtenir des films ayant une bonne transparence (de l'ordre de 80%) tout en ayant une conductivité intéressante ($1,42 \text{ S.cm}^{-1}$).

c) CuGaO_2

Ce matériau appartient à la même famille que CuAlO_2 , la famille des delafossites ($\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$) dont la structure cristallographique présente deux polytypes, une phase rhomboédrique 3R et une phase hexagonale 2H [9]. Ces deux types ne se distinguent que par la répétition de l'empilement de ses couches anioniques selon l'axe c. En effet CuGaO_2 est composé de couches $[\text{GaO}_2]^-$ construites sur des octaèdres GaO_6 séparés par du cuivre au degré d'oxydation (I) en environnement linéaire. Selon l'orientation de ces octaèdres, l'empilement des couches anioniques varie de AA-BB-CC, pour la phase 3R (3 pour trois types de feuillets différents) où tous les octaèdres sont orientés dans le même sens (figure 7), à AA-BB, pour la phase 2H (deux types de feuillets différents) où les octaèdres de deux couches successives sont orientés différemment.

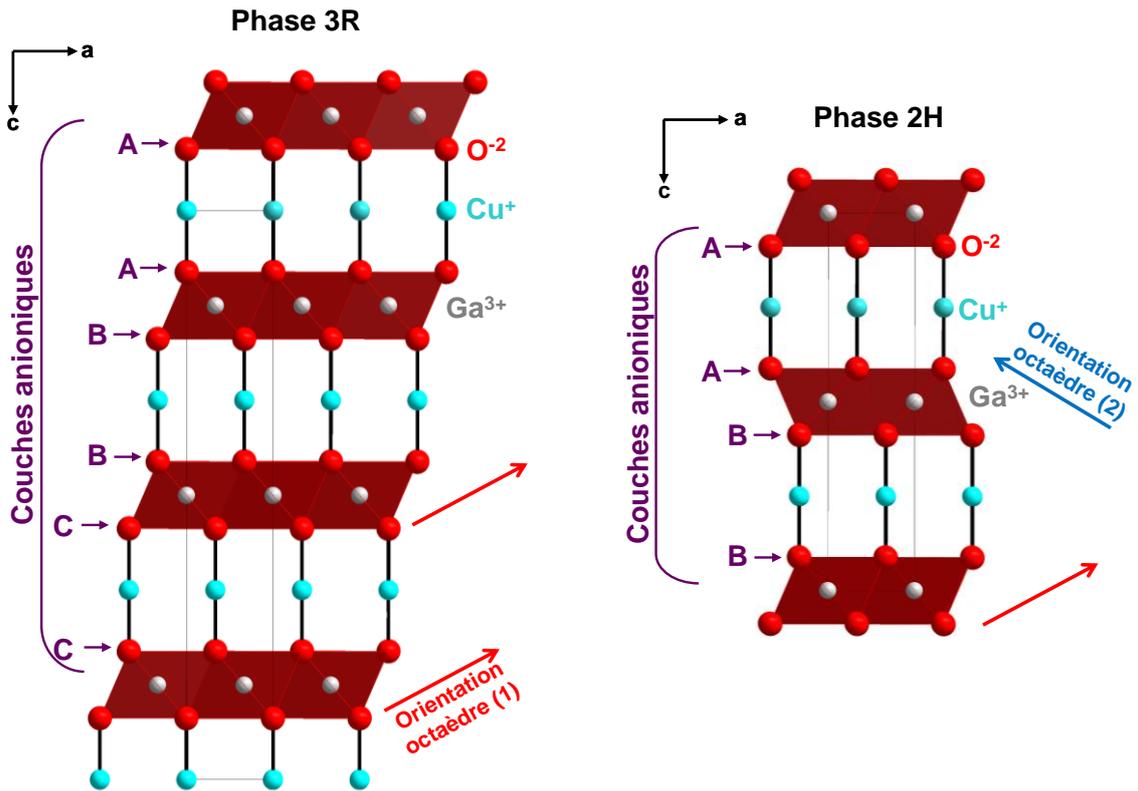


Figure 7 : Structures cristallographiques des polytypes 3R (groupe d'espace $R-3m$, $a = b \approx 3,0 \text{ \AA}$, $c \approx 17,1 \text{ \AA}$) et 2H (groupe d'espace $P63/mm$, $a = b \approx 3,0 \text{ \AA}$, $c \approx 10,4 \text{ \AA}$) de CuGaO_2 .

Ce matériau est répertorié dans la littérature comme étant un semi-conducteur de type p à large gap (environ 3,6 eV [45]) où la conductivité est associée soit à des lacunes de cuivre V_{Cu} (1), soit à des atomes d'oxygène en sites interstitiels O_i'' , (V_i représente le site interstitiel vide) (2) [46] [47] [48] conduisant à un changement de coordination du cuivre [iv].



Ces défauts structuraux lui permettent d'atteindre des conductivités de l'ordre de $0,063 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (correspondant à une densité de porteurs $N = 1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mais à une mobilité μ assez faible de $0,23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [9]) pour une transparence de 80-85% (largement supérieure à celle de NiO). Le dopage de ce matériau par du fer (en place du gallium) lui permet d'atteindre une conductivité de $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ mais avec une transparence moindre (de l'ordre de 60%) [49]. La substitution du gallium par du

iv Communément, le cuivre (I) est en coordination 2 alors que le cuivre (II) accepte les coordinences 4 et 6.

magnésium est aussi référencée et conduit à une amélioration d'un facteur deux de la conductivité d'un matériau « bulk » [50].

d) LaOCuS

LaOCuS est un oxysulfure répertorié pour la première fois dans la littérature en 1981 par Palazzi [51]. Sa structure cristallographique est constituée de couches $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ et $[\text{Cu}_2\text{S}_2]^{2-}$ qui s'empilent successivement selon l'axe c par l'intermédiaire de liaisons covalentes (figure 8). Le cuivre et l'oxygène sont alors compris dans des tétraèdres formés respectivement par des atomes de soufre ou de lanthane (de coordination 8).

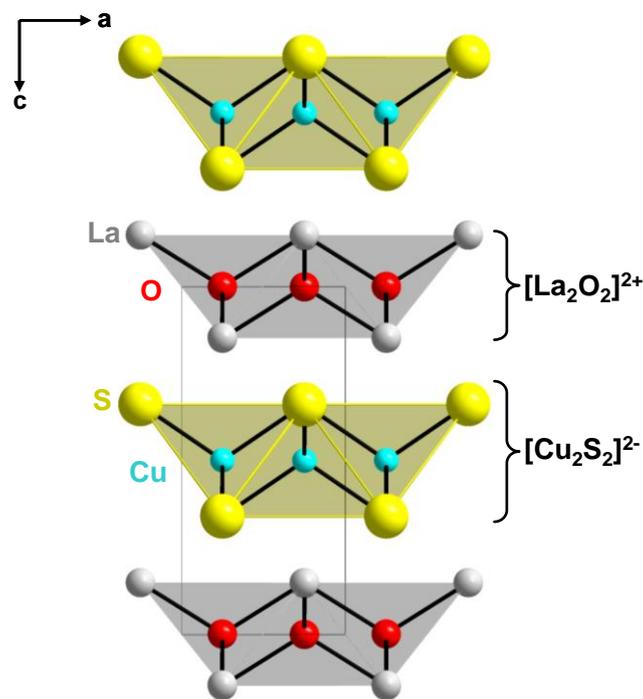


Figure 8 : Structure cristallographique de LaOCuS (groupe d'espace $P4/nmm$, $a = b \approx 4,0$ Å, $c \approx 8,5$ Å).

Ce matériau dont le gap est d'environ 3,1 eV [52] est répertorié dans la littérature pour être un semi-conducteur de type p où la conductivité est attribuée comme pour CuGaO_2 à des lacunes de cuivre ou à des anions en sites interstitiels (2) et (3). Ceci lui permet d'atteindre une conductivité maximale publiée de $0,66 \text{ S.cm}^{-1}$ ($N \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $\mu \approx 0,6 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [53]. Cependant, sa transparence est relativement faible (60 – 70 %) [45].

Par ailleurs, il est possible d'améliorer sa conductivité par la substitution du lanthane par du strontium [54] ou par du magnésium [54], ou celle du soufre par du sélénium [53]. La conductivité de 140 S.cm^{-1} ($N \approx 2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $\mu \approx 4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (supérieure à ce que l'on peut atteindre avec le NiO ou le CuGaO_2) a ainsi été atteinte par dopage au magnésium [54].

e) ZnO:N

L'oxyde de zinc a été découvert en 1950 par C. Wagner [55]. Cet oxyde binaire est bien connu dans la littérature en tant que TCO de type n dopé (au gallium [56], à l'aluminium [57] mais aussi au fluor [58]) ou non [59] (gap optique de 3,35 eV). En effet, sa conductivité naturelle de type n est généralement associée à la présence de différents défauts dans le matériau tels que des lacunes d'oxygène, du zinc en site interstitiel ou la présence de groupements OH⁻ en substitution d'anions O²⁻ [60][61][62]. Il existe cependant une controverse sur le type de défauts puisque ceux généralement décrits sont, *a priori*, trop profonds pour stabiliser un type p. La présence d'atomes d'hydrogène en sites interstitiels (par l'intermédiaire de groupements OH⁻ ou d'anion H⁻ (« hidden hydrogen atoms ») par exemple) semblerait toutefois induire des défauts moins profonds [63], [64].

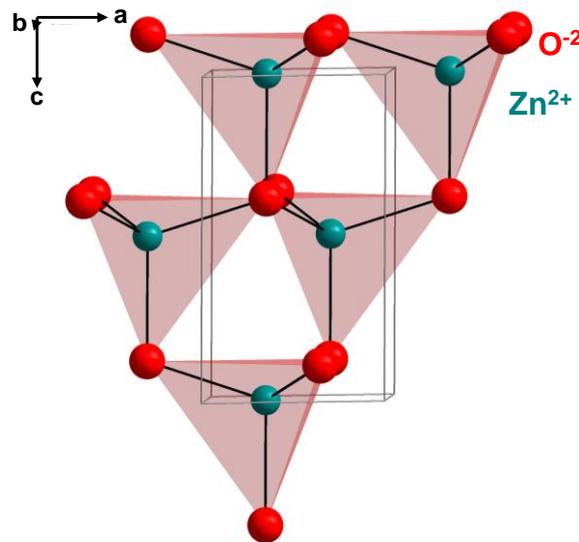


Figure 9 : Structure cristallographique de ZnO (groupe d'espace $P63mc$, $a = b \approx 3,25 \text{ \AA}$, $c \approx 5,2 \text{ \AA}$).

Cependant, de plus en plus de publications font état de ZnO de type p, cette conductivité étant associée à la présence de différents dopants tels que le lithium [65], le sodium [66], le phosphore [67] mais aussi celle d'antimoine [68] et d'arsenic [69]. De même, le dopage à l'azote est, *a priori*, très prometteur si on se réfère à la littérature (l'azote est un bon accepteur pour ZnSe [70] [71]). Plusieurs publications font, en effet, état de ZnO:N en couches minces de type p [72] [73] [74] [75] [76] [77] [78] dont les propriétés électriques et optiques sont tout à fait intéressantes comparées aux autres matériaux déjà discutés (une conductivité moyenne aux alentours de $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ ($\sigma_{\max} = 100 \text{ S.cm}^{-1}$), une mobilité intéressante de $2 \text{ cm}^2.\text{v}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ($\mu_{\max} = 100 \text{ cm}^2.\text{v}^{-1}.\text{s}^{-1}$), une densité de porteurs de charges d'environ $4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($N_{\max} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et une bonne transparence de l'ordre de 85 – 90% ($E_g \approx 3,2 - 3,35 \text{ eV}$ [78], [79]). Il apparaît cependant que la conductivité de type p de ces matériaux (notamment ZnO:N) est controversée, puisque peu stable dans le temps : elle a tendance à s'inverser

en quelques jours voire quelques semaines (retour à un ZnO de type n). Des calculs théoriques ont d'ailleurs mis en évidence la présence de niveaux accepteurs induits par l'azote, *a priori*, trop profonds pour que le ZnO soit dopé p [80].

Pour stabiliser les niveaux accepteurs et augmenter la conductivité du ZnO:N, le co-dopage du matériau est de plus en plus étudié. Celui-ci peut se faire avec du lithium, ZnO:(N, Li) [81], du potassium ZnO:(K, N) [82] ou encore de l'argent ZnO:(Ag, N) [83] [84] (permettant d'obtenir un matériau dopé p sur plus d'un an [75] et une conductivité plus importante, supérieure à 10 S.cm^{-1} [74] pour une transparence aussi importante).

f) Comparaison

Les propriétés optoélectroniques des différents matériaux décrits précédemment sont regroupées dans le tableau 1 dans un but comparatif. Celui-ci récapitule les différentes données répertoriées dans la littérature pour les matériaux NiO, CuGaO₂, LaOCuS et ZnO :N de type p ainsi que pour deux semi-conducteurs de type n, FTO connu pour être un bon TCO_n et TiO₂ permettant d'atteindre les meilleurs rendements en cellules à colorant. Bien que pour certains matériaux tel que NiO les valeurs soient très disparates, certaines tendances semblent visibles. NiO ne permet pas d'avoir un matériau transparent et conducteur (il est soit bon conducteur, soit transparent). Suite à ce constat, CuGaO₂ et ZnO:N semblent être des matériaux tout à fait intéressants, dont les propriétés optoélectroniques concurrencent celles de TiO₂ (bien que CuGaO₂ ait une mobilité un peu en deçà des deux autres). LaOCuS apparaît comme un SC_p potentiellement très bon conducteur, ce qui est en fait un matériau à tester en DSSC_p, même si sa transparence est moindre que celles de ZnO:N et de CuGaO₂. De plus, le dopage de ces matériaux pourrait sans doute permettre d'atteindre des conductivités autrement plus importantes.

Notons que TiO₂ ne fait pas partie des bons TCO_n en terme de conductivité, comparé à FTO. Dès lors, on peut s'interroger si l'utilisation d'un bon TCO_n est nécessaire à l'application DSSC. Toutefois, rappelons qu'un bon TCO_p a une conductivité du même ordre de grandeur qu'un mauvais TCO_n. On peut ainsi supposer qu'il nous faille un bon TCO_p pour avoir des DSSC_p plus performantes.

	Transparence (en %)	Conductivité (σ en S.cm ⁻¹)	Densité de porteurs (N en cm ⁻³)	Mobilité des porteurs (μ en cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
NiO	60 (40 - 80)	$\approx 10^{-3}$ (7,1 – 3.10 ⁻⁴)	$\approx 10^{17}$ - 10 ¹⁸ (10 ¹⁹)	0,3 (0,52)
NiO:Li	80	1,4	-	-
CuGaO ₂	85	0,06	2.10 ¹⁸	0,2
CuGaO ₂ :Fe	60	1	-	-
LaOCuS	60 - 70	6.10 ⁻⁵ [38] - 0,7	... - 10 ¹⁹	0,7 [38] - 0,6
LaOCuS:Mg	< 60	140	-	-
ZnO:N	85 - 90	0,2 (100)	4.10 ¹⁸ (10 ¹⁹)	2 (100)
ZnO:(N, Ag)	90	10	-	-
SnO ₂ :F (FTO)	80 - 85	1,5.10 ³	4.10 ²⁰	> 10
TiO ₂	> 84	0,04 (0,4)	$\approx 10^{18}$	0,1 – 4

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des propriétés opto-électroniques moyennes de CuGaO₂, LaOCuS et ZnO :N comparées à celles de NiO, d'un TCO_n (FTO [6], [7]) et de TiO₂ ([85], [86], [87], [88], [89]). Les valeurs entre parenthèse sont les valeurs extrêmes.

Nous avons ainsi sélectionné des matériaux susceptibles d'être transparents et conducteurs de type p sous forme de films mésoporeux. Néanmoins, il est avant tout nécessaire de vérifier, une fois synthétisés sous forme de nanoparticules (thèse de B. Chavillon), si le caractère p de ces matériaux est conservé. De plus, le positionnement de leur bande de valence n'est que peu, voire pas, référencé dans la littérature (seule une étude XPS réalisée sur des couches minces de CuGaO₂ est répertoriée [90]). Il nous faudra donc les déterminer. Dans ce cadre, des mesures électrochimiques ont été développées au laboratoire. Les bases nécessaires à la compréhension des ces mesures seront décrites dans la partie suivante.

II – 3 Méthodes de caractérisation électrochimiques

Dans le but de caractériser les matériaux synthétisés au laboratoire, deux techniques électrochimiques ont été développées : la photoélectrochimie et la spectroscopie d'impédance complexe. Elles permettent de caractériser la nature des porteurs de charges majoritaires du semi-conducteur et, de surcroît, pour les mesures d'impédance complexe, de remonter au positionnement du niveau de Fermi. Avant de présenter leurs principes, nous nous intéresserons à la description de l'interface SC/électrolyte au sein d'une cellule électrochimique.

a) Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques réalisées sont des mesures 3 points, le circuit électrochimique étant composé de trois électrodes (figure 10) plongées dans un électrolyte liquide (conducteurs ioniques), à savoir :

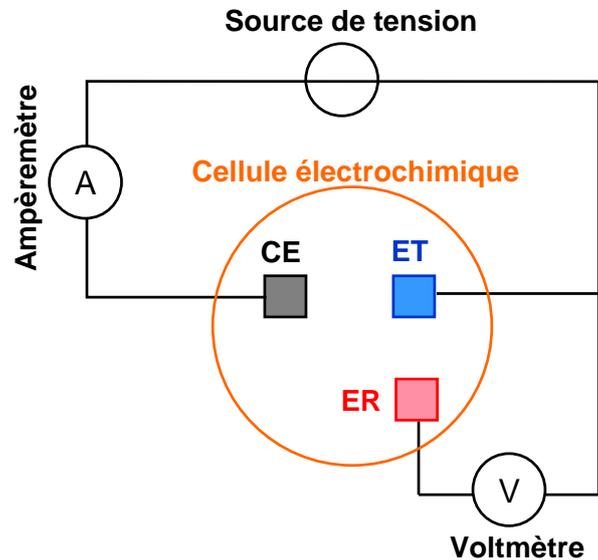


Figure 10 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique à trois électrodes : CE la contre-électrode, ET l'électrode de travail et ER l'électrode de référence.

- d'une électrode de travail, composée du matériau à étudier ;
- d'une électrode de référence (figure 11) ;

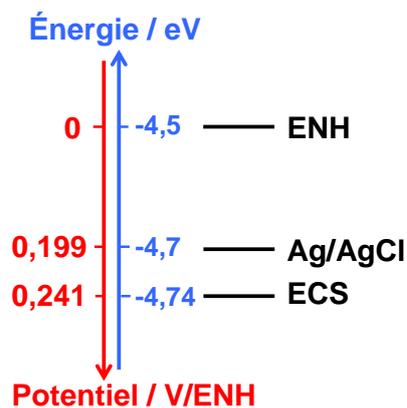


Figure 11 : Échelle de potentiels (et d'énergie) correspondant aux différentes électrodes de référence.

- et d'une contre électrode généralement en platine qui clôt le circuit électrochimique et permet ainsi le passage d'un courant au sein de la cellule électrochimique.

b) Interface semi-conducteur/électrolyte

Un électrolyte est généralement composé d'une espèce moléculaire présente sous la forme réduite et oxydée, nommée médiateur rédox. Suivant la concentration en espèces réduites et oxydées, le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox fluctue selon la loi de Nernst (3) (voir équation (30) chapitre I).

$$E = E^0(M/M^-) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a^{u1}(M)}{a^{u2}(M^-)} \right) \quad (3)$$

Il est alors possible de créer un parallèle avec les niveaux énergétiques décrits pour un solide en considérant que les espèces réduites (Réd.) constituent des niveaux donneurs d'électrons (orbitales occupées) et les espèces oxydées (Ox.) des niveaux accepteurs d'électrons (orbitales vides) (modèle de Gerischer) [91]. Un « pseudo » niveau de Fermi pour le couple oxydo-réducteur peut alors être défini comme étant un niveau statistique de présence des électrons à température ambiante, au même titre que le niveau de Fermi dans un solide. Ce niveau électronique intermédiaire entre les orbitales vides et occupées correspond en fait au potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox (figure 12).

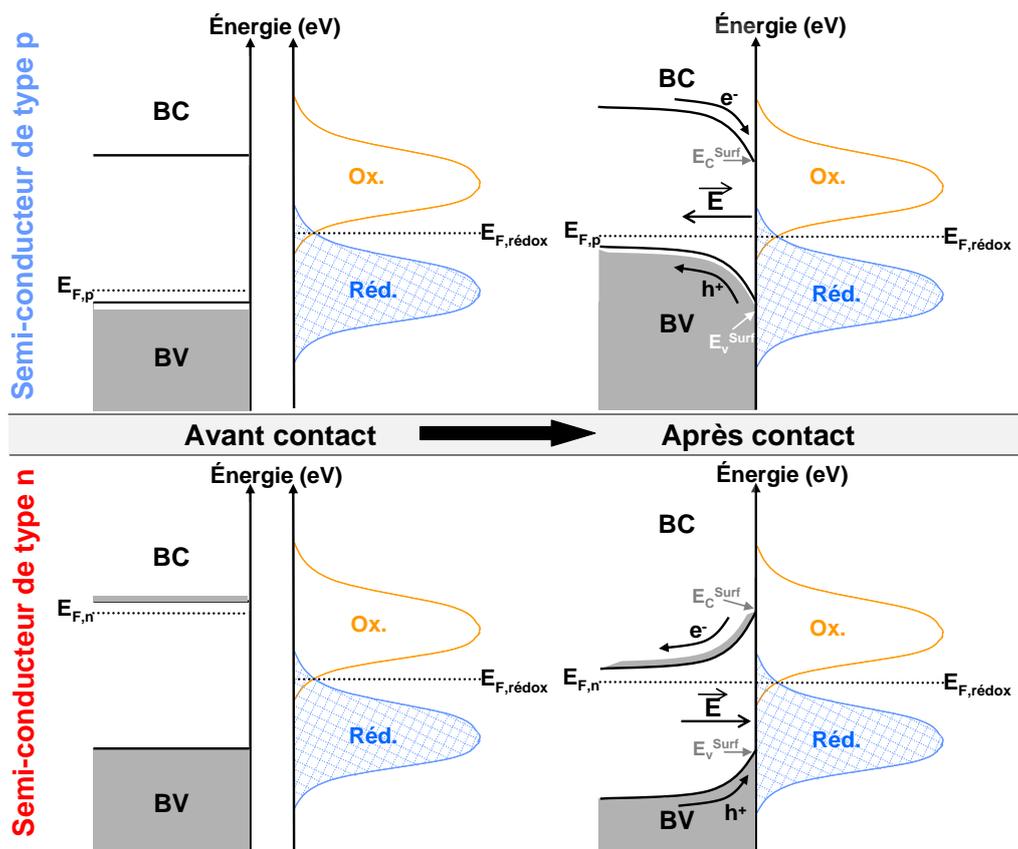


Figure 12 : Egalisation des niveaux de Fermi lors de la formation d'une interface SC/électrolyte.

La mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un électrolyte dont les constituants du SC sont supposés non réactifs vis-à-vis de la solution, tend à produire un équilibre électrochimique. Les niveaux de Fermi du semi-conducteur et du couple rédox tendent à s'égaliser par le transfert de porteurs de charges majoritaires du SC vers l'électrolyte (transfert de trous pour un SC de type p (SC_p) et transfert d'électrons pour un SC de type n (SC_n)). L'égalisation des niveaux de Fermi se traduit alors par l'établissement d'une différence de potentiel interne entre les deux phases (électrolyte et semi-conducteur) (figure 14) qui induit la création d'une courbure de bande dans le solide. Celle-ci s'instaure sans modifier les énergies en bord de bandes ; on parle d'ancrage des bords de bandes à la surface du semi-conducteur (les SC_p ont une courbure de bande vers le haut et les SC_n vers le bas).

Le champ électrique résultant est alors responsable de l'accumulation de charges de part et d'autre de l'interface (figure 13). En effet, lorsque le « pseudo » niveau de Fermi de l'électrolyte est contenu dans le gap du matériau, la courbure des bandes induit la migration des porteurs minoritaires en surface. La surface du SC se trouve en situation de déplétion (ou d'appauvrissement) en porteurs de charges majoritaires, nommée encore zone de charges d'espace (ZCE, d'une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'Ångströms), zone décrivant le gradient de charges entre le « bulk » du matériau et sa surface (figure 13). À ce gradient de charges à la surface du SC_p correspond un gradient de la concentration en cations dans la solution électrolytique, induit par deux couches ioniques. La première couche est une couche dense formée d'ions solvatés, nommée couche de Helmholtz, alors que la seconde, plus diffuse, nommée couche de Gouy-Chapman, est une couche de répartition des ions excédentaires où ces derniers sont à l'équilibre entre les forces d'attraction électrostatique exercées par la surface de l'électrode et de rétrodiffusion. Cette couche est négligeable pour une concentration en électrolyte supérieure à 0,1M.

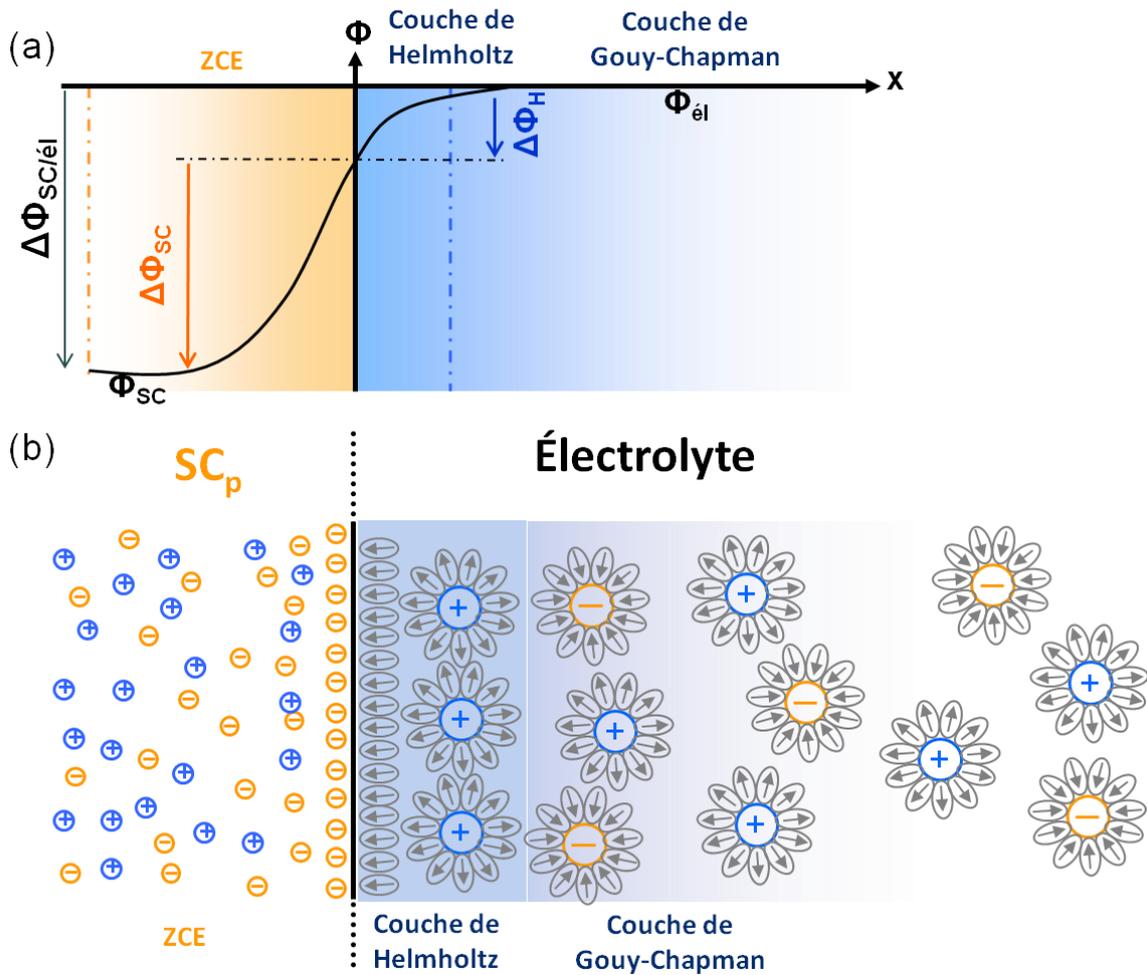


Figure 13 : (a) Différence de potentiel entre le semi-conducteur et l'électrolyte. $\Delta\Phi_{SC/él}$ est la différence totale de potentiel entre le « bulk » du semi-conducteur et le sein de la solution électrolytique, $\Delta\Phi_{SC}$ est la variation de potentiel dans la ZCE du semi-conducteur, $\Delta\Phi_H$ est la variation de potentiel dans l'électrolyte principalement localisée dans la couche de Helmholtz, Φ_{SC} est le potentiel du semi-conducteur et $\Phi_{él}$ celui de l'électrolyte. (b) Accumulations des charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Les ions de l'électrolyte sont solvatés par des molécules de solvant polarisées.

Au niveau de cette interface électrochimique peuvent avoir lieu différents phénomènes responsables de deux types de courants distincts par leur mécanisme, le courant capacitif et le courant faradique.

Courant Capacitif

Comme précédemment discuté, lors de la mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un électrolyte, des charges s'accumulent de part et d'autre de l'interface sans être transférées : aucune réaction électrochimique ne peut avoir lieu. Par analogie, ce régime transitoire peut être vu comme la charge d'un condensateur jusqu'à l'instauration d'un régime stationnaire. À l'équilibre, rien ne se passe au niveau macroscopique, aucun courant n'est détectable. Cependant, l'imposition d'une tension (différence de potentiel entre le semi-conducteur et l'électrolyte), induisant un écart à

l'équilibre, se traduit par la variation de la densité de charges à l'intérieur de chaque milieu responsable de l'existence d'un courant dit courant capacitif (sans toutefois transfert de charges d'une espèce à l'autre).

$$\Delta\phi_{SC/\acute{e}l} = \phi_{SC} - \phi_{\acute{e}l} \quad (4)$$

La charge accumulée d'un côté de l'interface est compensée par celle de l'autre côté :

$$q_{SC} = - q_{\acute{e}l} \quad (5)$$

Ici q représente la charge de surface dans le semi-conducteur q_{SC} et dans l'électrolyte $q_{\acute{e}l}$ (en $C.cm^{-2}$).

Courant Faradique

Le courant Faradique est le courant qui circule à travers l'interface électrochimique lors de processus électrochimiques tels que des réactions d'oxydoréduction. Ce courant n'est possible que si une espèce électroactive (couple d'oxydoréduction) est présente dans l'électrolyte et que le potentiel imposé correspond au potentiel d'oxydation ou de réduction de l'espèce électroactive. Le courant d'électrolyse est positif pour un courant d'oxydation et négatif pour un courant de réduction.

Il est cependant important de garder à l'esprit que si l'électrolyte n'est pas réactif vis-à-vis du semi-conducteur (stabilité du SC), les processus faradiques ne vont pouvoir s'effectuer qu'à deux niveaux d'énergie (dans le cas d'une électrode semi-conductrice) : par le bas de la bande de conduction (le niveau E_C^{surf} par transfert d'électrons) et par le haut de la bande de valence (le niveau E_V^{surf} par transfert de trous) (figure 12). En effet, l'imposition d'une tension (entre le niveau de Fermi du semi-conducteur, E_F , et le pseudo niveau de Fermi de l'électrolyte, $E_{F,rédox}$) va avoir pour effet le déplacement du niveau de Fermi E_F (la différence de potentiel résultant est principalement confinée dans la ZCE du SC). Ceci va induire une modification des courbures de bandes et donc de la concentration en porteurs de charges à la surface (sans entraîner de changement de niveau d'énergie des porteurs de charges transférables en surface) (figure 14).

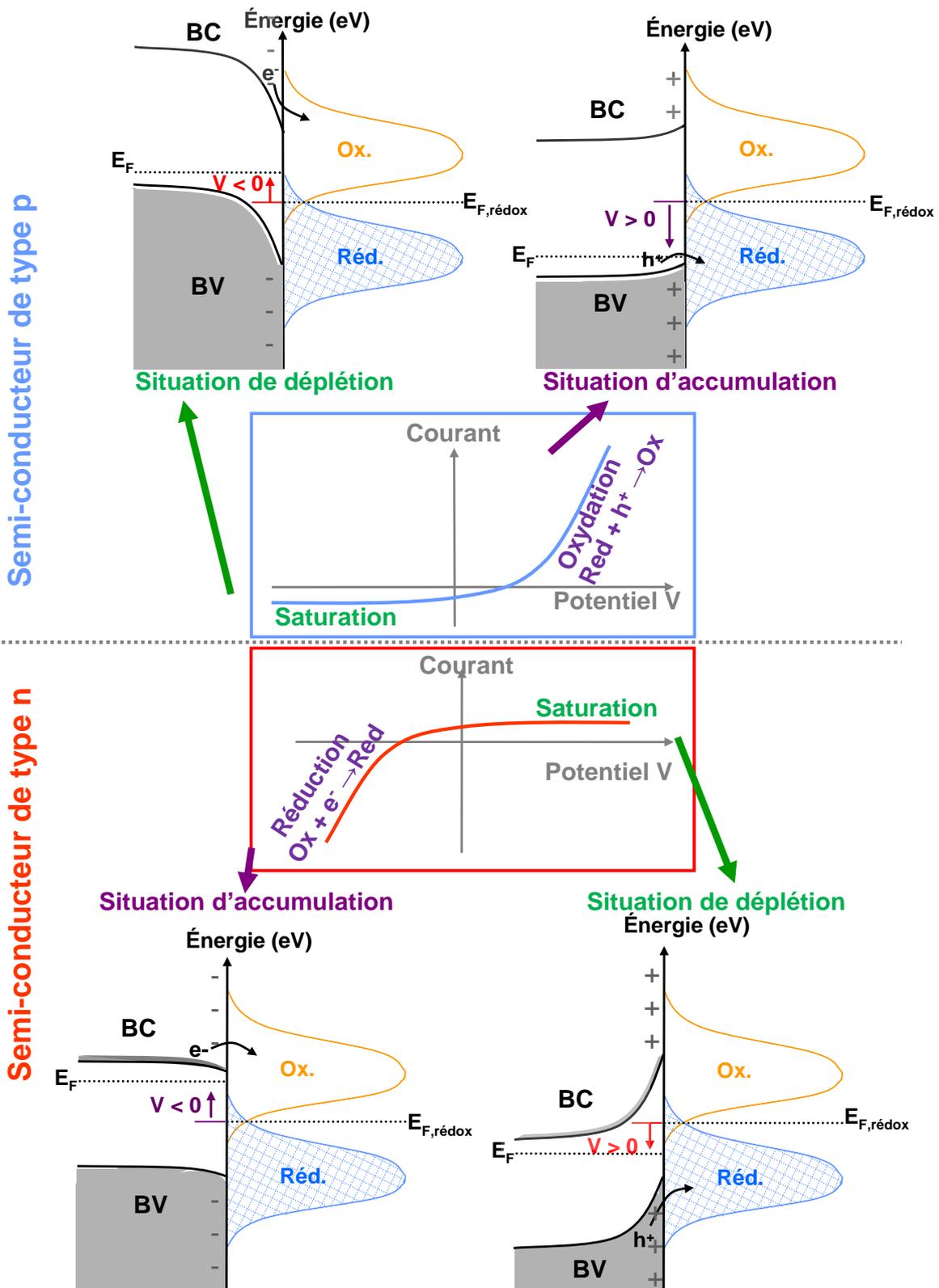


Figure 14 : Caractéristiques courant-tension et schémas de bandes en fonction de la tension appliquée pour un semi-conducteur de type p avec un courant de réduction saturé et pour un semi-conducteur de type n avec un courant d'oxydation saturé.

En situation d'accumulation des porteurs de charges majoritaires, ceux-ci vont pouvoir contribuer à la création d'un courant faradique (aux potentiels d'oxydation ou de réduction du couple rédox), alors qu'en situation de déplétion, les densités de porteurs en surface sont très faibles, ce qui se traduit par une limitation (saturation) du courant de porteurs de charges minoritaires [v] (courant de réduction pour un semi-conducteur de type p et d'oxydation pour un semi-conducteur de type n) (figure 14). Le courant décelable est alors principalement un courant capacitif, induit par la variation des charges en surface.

Le comportement électrochimique est le même si l'électrolyte ne contient pas de système rédox, des processus d'oxydoréduction du solvant seront alors visibles. Un bon électrolyte permet alors une bonne conduction électronique tout en ne dégradant pas le matériau semi-conducteur. Nous utiliserons pour nos mesures un électrolyte contenant un sel de lithium (LiClO_4) (sans système rédox) en milieu aqueux concentré à 1M (pour négliger la couche de Gouy-Chapman).

Ces courbes courant-tension pour un semi-conducteur de type p et de type n semblent tout à fait différentes, ce qui devrait permettre de caractériser le type de porteurs majoritaires par une simple mesure I(V). Cependant la figure 14 montre deux cas idéaux, où la résistance des matériaux est négligeable et où aucune réaction parasite n'a lieu (généralement de l'oxygène dissous peut se réduire à faible potentiel). Afin de caractériser de façon certaine le type de porteurs majoritaires, des mesures de photoélectrochimie sont réalisées au laboratoire et sont décrites ci-dessous.

c) Photoélectrochimie

Cette technique électrochimique réside en l'éclairement de l'interface semi-conducteur/électrolyte. En effet, lorsqu'un semi-conducteur est soumis à un rayonnement visible, il absorbe une partie de ce rayonnement, ce qui se traduit par des transferts de charges interbandes et la création de paires électrons-trous. Celles-ci augmentent donc la concentration des porteurs majoritaires et minoritaires dans le matériau. Lorsque le semi-conducteur se trouve en situation de déplétion (le champ électrique résidant dans la ZCE bien que plus faible sous illumination que dans l'obscurité [vi] implique la migration des porteurs minoritaires en surface), l'éclairement de l'interface

v La situation d'inversion ou de profond appauvrissement (non évoquée ni schématisée ici), c'est-à-dire, situation où les porteurs majoritaires deviennent globalement minoritaires en surface, lève en partie la limitation du courant dit de porteurs minoritaires (mais ici majoritaires en surface).

vi La séparation des paires électrons-trous a pour effet de diminuer le champ électrique résidant dans la ZCE (en comparaison de celui existant sous obscurité). La différence de potentiel alors créée entre le niveau de Fermi du matériau et celui de l'électrolyte est définie comme étant le photopotential. Le photopotential maximal permet alors d'approximer le potentiel de bandes plates du matériau.

SC/électrolyte a pour effet d'augmenter le courant dû aux porteurs de charges minoritaires [vii] (ce courant sous illumination est nommé photocourant). On observe alors une augmentation du courant de réduction pour un semi-conducteur de type p, et une augmentation du courant d'oxydation pour un semi-conducteur de type n. En alternant les plages d'éclairement et d'obscurité du semi-conducteur il est ainsi possible de déterminer sans ambiguïté la nature des porteurs de charges majoritaires du matériau (figure 15).

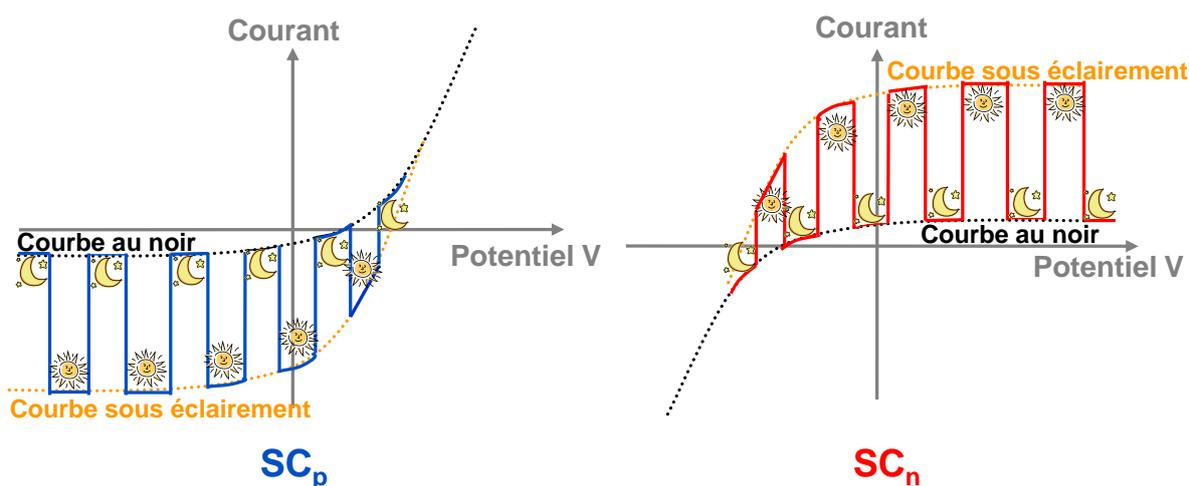


Figure 15 : Courbes de photoélectrochimie pour un semi-conducteur de type p et de type n.

d) Spectroscopie d'impédance complexe

Un des objectifs du remplacement de NiO en DSSC_p est l'augmentation de la V_{OC} . Il est donc important de connaître le positionnement de la bande de valence des semi-conducteurs de type p synthétisés au laboratoire pour vérifier l'intérêt de son utilisation en DSSC_p. Dans ce cadre, nous avons initié au cours de cette thèse des mesures de potentiels de bandes plates par spectroscopie d'impédance complexe.

Le potentiel de bandes plates d'un matériau correspond au potentiel du niveau de Fermi du semi-conducteur avant contact avec la solution électrolytique (lorsque les bandes sont plates). Après la mise en contact entre le semi-conducteur et l'électrolyte, l'imposition d'un potentiel permet de faire varier la courbure des bandes jusqu'à ce qu'elle soit nulle au potentiel de bandes plates (figure 16). La problématique est alors de savoir quand est atteint le potentiel de bandes plates.

vii L'augmentation de la densité des porteurs de charges est beaucoup plus significative pour les porteurs minoritaires puisque, dans l'obscurité, elle est quasi-nulle, alors que la densité des porteurs majoritaires est déjà importante.

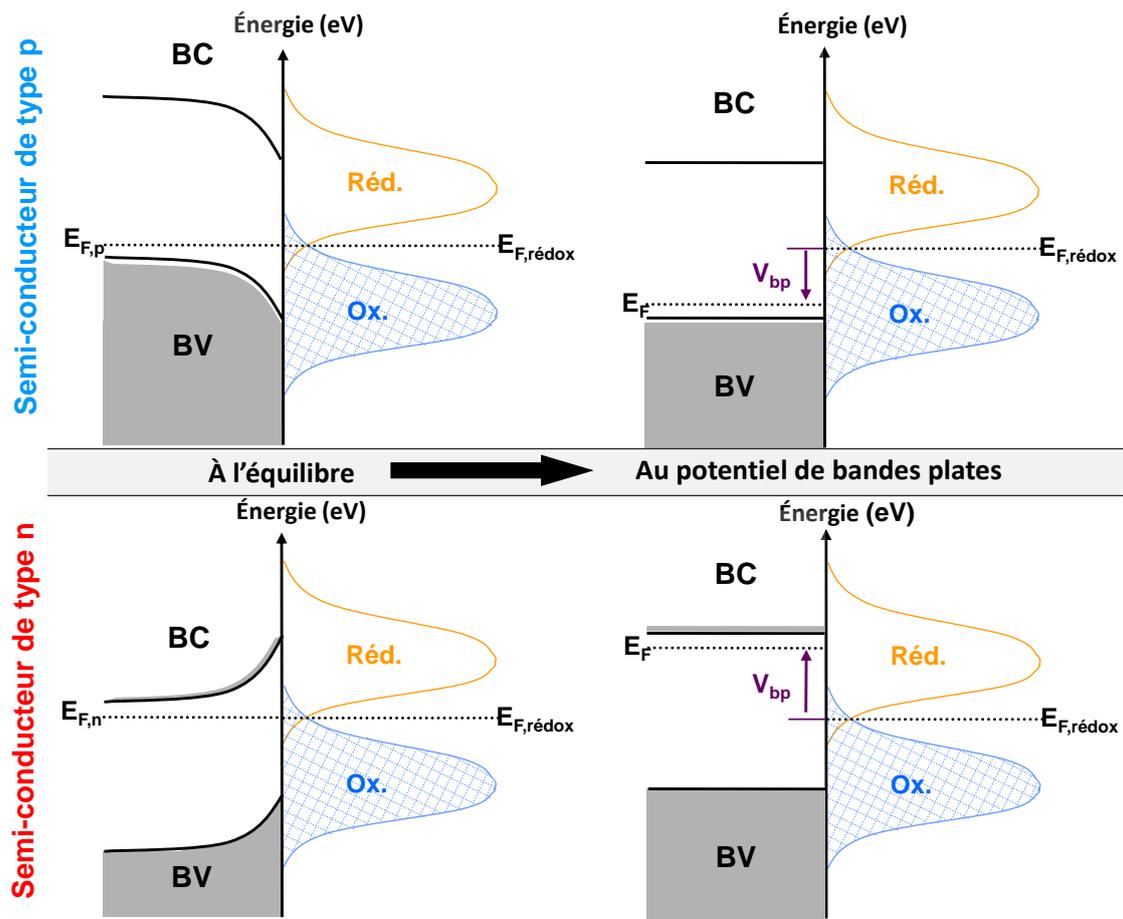


Figure 16 : Variation de la courbure de bandes lors de l'imposition d'un potentiel pour un SC_p et un SC_n jusqu'au potentiel de bandes plates V_{bp} .

Pour ce faire, il faut revenir à l'interface SC/électrolyte. Comme déjà vu précédemment, cette interface SC/électrolyte est constituée de trois couches, la zone de charge d'espace à la surface du semi-conducteur, la couche de Helmholtz et la couche de Gouy-Chapman dans l'électrolyte. Cette dernière est négligeable pour des concentrations en sels supérieures à 0,1 M (nous nous placerons ainsi dans ce cadre). Puisqu'à chacune de ces couches de Helmholtz et de ZCE correspond un gradient de charges, elles peuvent être assimilées à des capacités distinctes (C_{SC} et C_H) de charges totales opposées (7) (ΔQ_{SC} et ΔQ_H) (pour conserver l'électronégativité de l'interface) auxquelles correspondent des gradients de potentiel (ΔV_{SC} et ΔV_H) (figure 17). Il est important d'avoir à l'esprit que la grande partie de la différence de potentiel (notée ddp) est répartie dans la ZCE du semi-conducteur ($\Delta V_{SC} \gg \Delta V_H$), ce qui induit d'après la relation (9) que la capacité dans la ZCE est largement plus petite que celle de la couche de Helmholtz.

$$\Delta Q_{SC} = C_{SC} \cdot \Delta V_{SC} \text{ et } \Delta Q_H = C_H \cdot \Delta V_H \quad (6)$$

$$\text{avec } \Delta Q_{SC} = - \Delta Q_H \quad (7)$$

$$\text{d'où } \frac{C_{SC}}{C_H} = -\frac{\Delta V_H}{\Delta V_{SC}} \quad (8)$$

$$\text{or } \Delta V_{SC} \gg \Delta V_H \Rightarrow C_{SC} \ll C_H \quad (9)$$

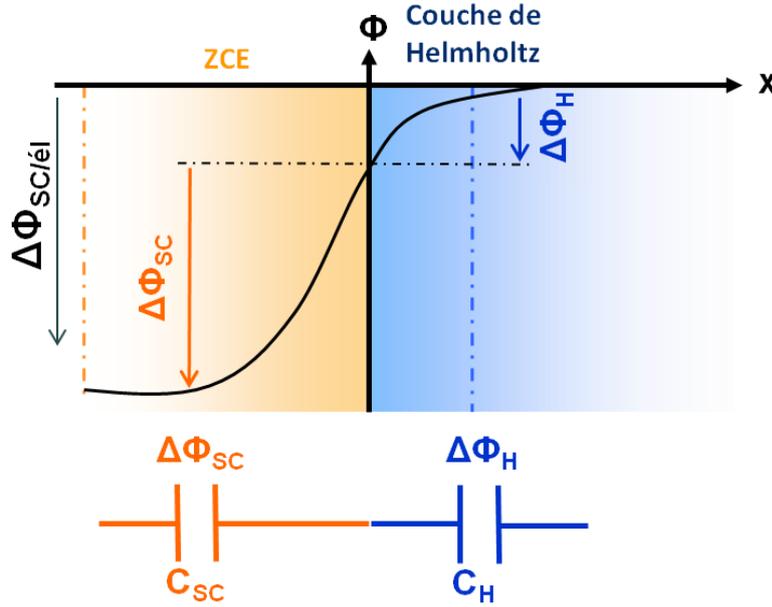


Figure 17 : Modélisation de l'interface SC/électrolyte.

Ainsi, l'inverse de la capacité totale peut être approximée à l'inverse de la capacité de la ZCE du semi-conducteur (10) (puisque les capacités sont en série (Figure17)).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \approx \frac{1}{C_{SC}} \quad (10)$$

Or, d'après la relation de Mott-Schottky [91], [92], issue de l'équation de Poisson (11), la capacité du semi-conducteur (C_{SC}) est fonction de la différence de potentiel dans la ZCE ($ddp(SC)$) correspondant à la différence de potentiel entre le potentiel imposé au matériau V et le potentiel de bandes plates V_{bp} à kT/e près. Cette différence de potentiel est positive pour un SC_p ($ddp(SC_p) = V - V_{bp}$) et négative pour un SC_n ($ddp(SC_n) = -(V - V_{bp})$).

$$\frac{d^2\varphi_{SC}}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (11)$$

avec φ_{SC} la différence de potentiel dans la ZCE du SC_p et ρ la densité de charge à la position x dans le semi-conducteur en s'éloignant de la surface.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} \approx \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 AN} \left| V - V_{bp} + \frac{kT}{e} \right| \approx \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 AN} |V - V_{bp}| \quad (12)$$

avec N la densité des porteurs de charge majoritaires.

On obtient donc les relations suivantes (avec $kT/e \approx 25\text{mV}$, généralement négligeable) :

- Pour un SC_p : $\frac{1}{C^2} \approx \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 AN_A} (V - V_{bp})$ (13)

- Pour un SC_n : $\frac{1}{C^2} \approx -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 AN_D} (V - V_{bp})$ (14)

avec N_A et N_D les densités de charges induites par la présence des niveaux accepteurs et donneurs en fonction du type de semi-conducteur, A la surface de contact SC/électrolyte, ϵ la permittivité du matériau, ϵ_0 celle du vide, k la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire.

Ainsi, par le tracé de C^{-2} [viii] en fonction du potentiel imposé (graphe de Mott-Schottky), nous pouvons, d'une part, avoir accès au potentiel de bandes plates par extrapolation du potentiel à abscisses nulles, et d'autre part, en fonction de la pente de la droite, nous pouvons déterminer sans ambiguïté le type de porteurs majoritaires du matériau (figure 18).

Il est important de noter que l'adsorption d'espèces à la surface du SC entraîne une chute de potentiel dans la couche de Helmholtz et ainsi une modification du potentiel de bandes plates. Celui-ci est ainsi dépendant du pH de la solution électrolytique aqueuse (et, *a fortiori*, de la concentration en espèces acido-basiques). Une chute théorique de 0,059 V par unité de pH est alors admise.

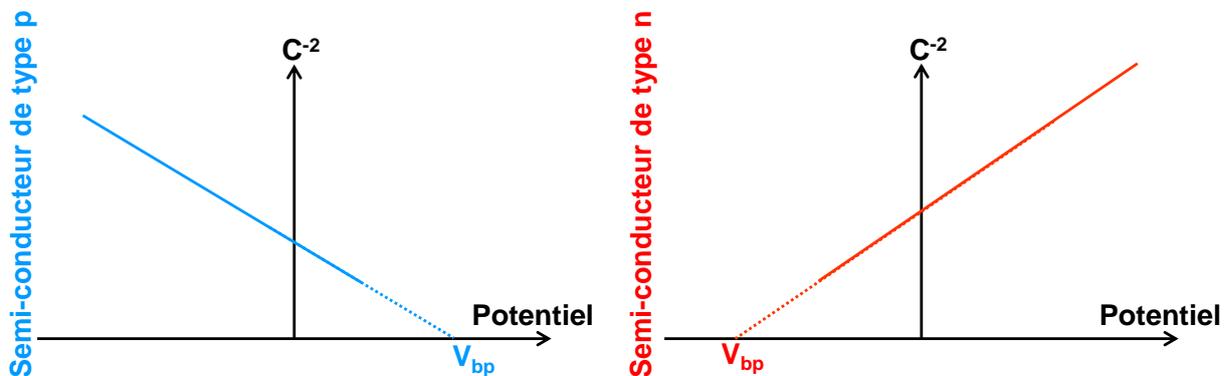


Figure 18 : Graphes de Mott-Schottky en fonction du potentiel imposé pour un semi-conducteur de type p et n.

viii Pour que la variation de la capacité dans la ZCE du semi-conducteur soit détectable et permette ainsi la mesure de spectroscopie d'impédance complexe, il est important que cette ZCE (dans laquelle réside une différence de potentiel) existe, ce qui peut ne pas être le cas dans des particules trop petites (la ZCE est de l'ordre de la dizaine (voir de la centaine) d'Ångström). Dans le cas de nanoparticules, la formation de pastilles denses ou de films mésoporeux dont les particules sont interconnectées est classiquement nécessaire et suffisante à la mesure.

Afin de pouvoir tracer ce graphe de Mott-Schottky, il est nécessaire de déterminer la capacité de l'interface SC/électrolyte. Pour ce faire des mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont été initiées.

Cette technique consiste à imposer au semi-conducteur un potentiel (par rapport au potentiel d'équilibre) et d'exercer autour de ce dernier une variation de potentiel de faible amplitude (correspondant à $U_0 \approx 10$ mV) à fréquence variable. La différence de potentiel (ddp) entre le potentiel appliqué et le potentiel à l'équilibre est en fait la somme entre une tension continue (U) et une tension alternative ($U_0 \sin(\omega t + \varphi_u)$ où ω est la pulsation de la variation de potentiel et φ_u la phase) (15). Le courant résultant est lui aussi la somme entre un courant continu (induit par la tension continue) et un courant alternatif (traduisant la variation de potentiel) (16).

$$\begin{cases} u(t) = U + U_0 \sin(\omega t + \varphi_u) \\ i(t) = I + I_0 \sin(\omega t + \varphi_i) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} u(t) = U + U_0 e^{j(\omega t + \varphi_u)} \\ i(t) = I + I_0 e^{j(\omega t + \varphi_i)} \end{cases} \quad (15)$$

Par pas de potentiel, l'impédance complexe Z du circuit électrochimique peut alors être déterminée (17). Celle-ci est composée d'une partie réelle Z_r et d'une partie imaginaire Z_i (18) qui, tracées l'une par rapport à l'autre, forment le diagramme de Nyquist où les basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$) correspondent aux hauts Z_r et les hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$) aux faibles Z_r .

$$Z = \frac{u}{i} \rightarrow \underline{Z} = \frac{\underline{u}}{\underline{i}} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\varphi} \quad (17)$$

$$\text{Avec } \varphi = \varphi_u - \varphi_i$$

$$\underline{Z} = Z_r + j Z_i \quad (18)$$

La modélisation du diagramme de Nyquist permet alors de déterminer différentes grandeurs d'un circuit électrique (résistances, capacité, ...) (tableau 2).

Le circuit électrochimique (voir partie II-3a) est généralement modélisé par le circuit de Randles de la figure 19, constitué d'une branche faradique et d'une branche capacitive en parallèle, modélisant les deux types de courants générés à l'interface SC/électrolyte. La branche faradique traduisant les transferts de charges à l'interface SC/électrolyte (réactions faradiques) est modélisée par une résistance R_{tc} suivi d'un Warburg W qui traduit les phénomènes de diffusion des ions dans l'électrode semi-conductrice. La branche capacitive est, elle, modélisée par une capacité qui traduit les phénomènes de fluctuation de charge à l'interface SC/électrolyte (courant capacitif) [92]. La résistance en série R_s rend finalement compte des contraintes lors de la circulation des charges dans les électrodes (SC et contre-électrode) et le circuit extérieur ainsi que dans l'électrolyte.

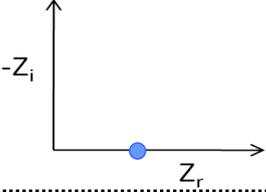
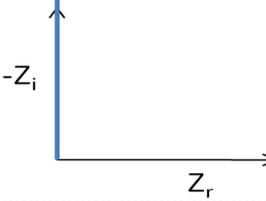
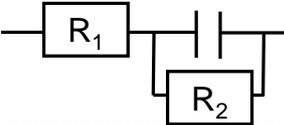
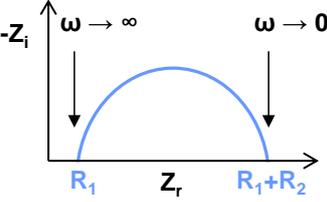
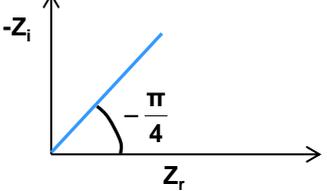
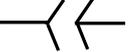
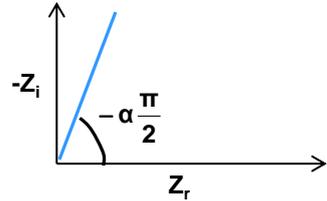
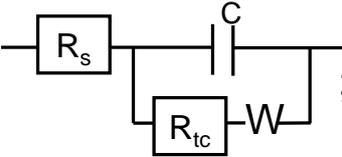
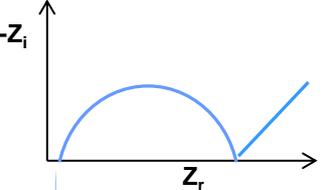
Dipôle ou circuit	Impédance \underline{Z}	Diagramme de Nyquist
Résistance 	$\underline{Z}(\omega) = R$	
Condensateur (capacité) 	$\underline{Z}(\omega) = 1/(j\omega C)$	
$R_1 + C // R_2$ 	$\underline{Z}(\omega) = R_1 + R_2/(1+j\omega R_2 C)$	
Warburg 	$\underline{Z}(\omega) = \frac{\sqrt{2\sigma}}{\sqrt{j\omega}}$ σ est le coefficient de Warburg, il dépend de la réversibilité processus électrochimiques	
CPE (constant phase élément) 	$\underline{Z}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$ α est le coefficient d'écart à l'idéalité du CPE par rapport à une capacité pure ($0 < \alpha < 1$, $\alpha = 1$ pour une capacité pure, $\alpha = 0$ pour une résistance pure)	
	$\underline{Z}(\omega) = R_s + \frac{Z_w(\omega) + R_{tc}}{jC\omega(Z_w(\omega) + R_{tc}) + 1}$	

Tableau 2 : Impédances et diagrammes de Nyquist correspondant à différents dipôles ou certains circuits simples.

Cependant, ce circuit peut être approximé à haute fréquence (1 kHz - 100 KHz) par un simple circuit RC (figure 19b). En effet, les réactions faradiques et la diffusion des espèces dans le film semi-conducteur sont des processus lents comparés à la charge-décharge de l'interface SC/électrolyte. Ainsi, suivant la fréquence de la variation du potentiel à un potentiel imposé, celles-ci ne sont pas visibles et la branche parallèle à la capacité dans le circuit de Randles peut donc être négligée.

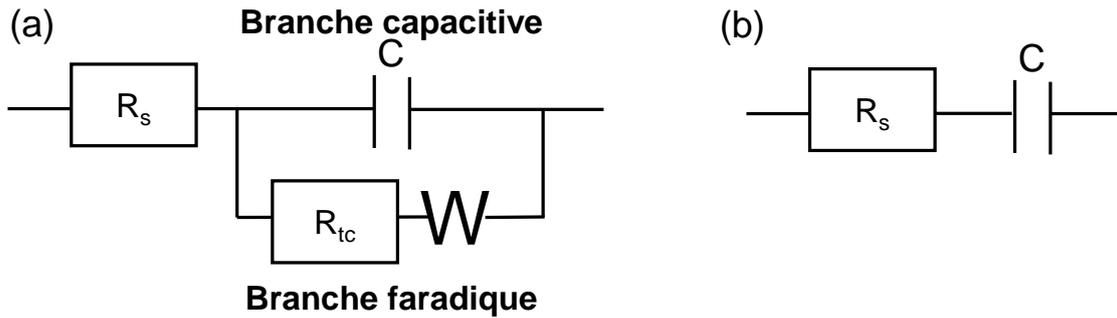


Figure 19 : Circuits équivalents à une cellule électrochimique : (a) Circuit de Randles, avec R_s la résistance en série, C la capacité de l'interface, R_{tc} la résistance de transfert de charge lors des processus électrochimiques et W le warburg (diffusion des espèces); (b) circuit simplifié.

Ces modèles peuvent être utilisés lorsque l'interface semi-conducteur/électrolyte est idéale (interface modélisable par une capacité pure). En pratique, l'interface SC/électrolyte s'écarte de l'idéalité du fait de la rugosité de l'électrode semi-conductrice, de sa porosité ou encore de l'existence de divers grains induisant des interfaces multiples.

Un CPE (constant phase element) tient alors compte de l'écart à l'idéalité de l'interface par rapport à une capacité pure grâce au paramètre α (rendant compte de l'angle de déviation des droites par rapport à une capacité pure sur le diagramme de Nyquist) (tableau 2). La capacité totale C peut alors être obtenue à partir de la relation de Brug [93] (19), où Q est la constante du CPE.

$$C = (R_s^{1-\alpha} Q)^{1/\alpha} \quad (19)$$

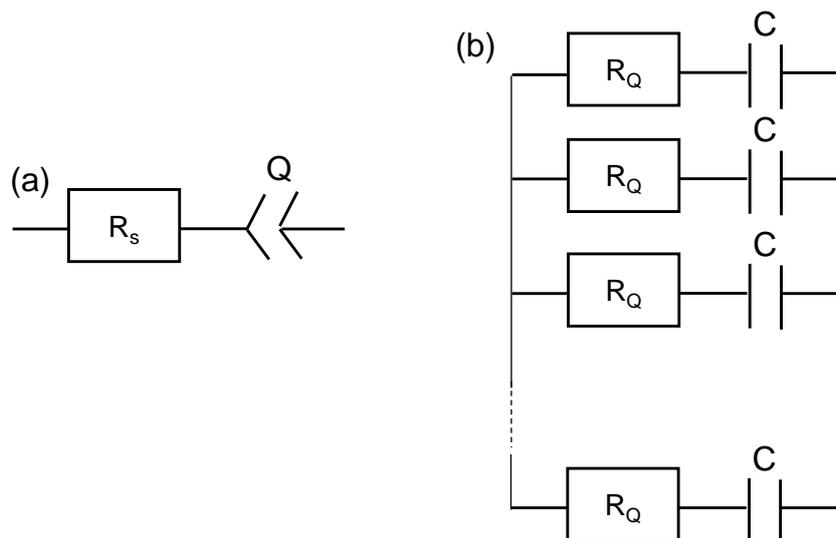


Figure 20 : (a) Circuit équivalent de la cellule électrochimique non idéale à haute fréquence d'oscillation du potentiel (1 kHz – 100 kHz), le CPE est noté Q . (b) Circuit équivalent RC généralement utilisé pour modéliser un CPE (Q), R_Q est la résistance qui traduit l'écart à l'idéalité du CPE par rapport à une capacité pure (résistance de transport dans les différents grains par exemple).

Il est ainsi possible, *via* la modélisation des diagrammes de Nyquist de la cellule électrochimique (par pas de potentiel) grâce au circuit équivalent de la figure 20 (à hautes fréquences), de remonter à la capacité totale C de l'interface SC/électrolyte puis au potentiel de bandes plates et au type de porteurs majoritaires du semi-conducteur.

Conclusion du Chapitre II

Dans le but de remplir totalement le cahier des charges fixé en début de chapitre, à savoir, trouver un semi-conducteur de type p n'absorbant pas dans le visible (à large gap et transparent), bon conducteur de trous, synthétisable sous la forme de nanoparticules et ayant une bande de valence plus profonde que celle de NiO, deux parties distinctes ont été développées. Une première partie bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) nous a permis de faire un point sur les différents semi-conducteurs de type p transparents et conducteurs susceptibles d'être intéressants en vue d'un remplacement de NiO en cellules à colorant. Nous nous intéresserons ainsi par la suite à CuGaO_2 , ZnO:N et à LaOCuS . Ces trois matériaux ont été synthétisés sous la forme de nanoparticules lors de la thèse de B. Chavillon [23]. Cependant le positionnement de leur niveau de Fermi n'est pas (ou très mal) référencé dans la littérature. Nous avons ainsi choisi, lors de cette thèse, de réaliser des mesures électrochimiques (notamment par spectroscopie d'impédance complexe) afin de pouvoir sonder la structure électronique de nos différents matériaux.

Avant de nous intéresser à la synthèse et à la caractérisation de ces matériaux, nous nous sommes d'abord focalisés sur le matériau de référence qu'est NiO.

Références du chapitre II

- 1 P. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, 3, 369.
- 2 D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **2004**.
- 3 K. Badeker, *Ann. Phys.* **1907**, 22, 749.
- 4 B. G. Lewis, D. C. Paine, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 25, 22.
- 5 D. S. Ginley, C. Bright, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 25, 45.
- 6 M.-F. Chen, K.-M. Lin, Y.-S. Ho, *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, 176, 127.
- 7 K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, *Prog. Photovoltaics* **2004**, 12, 69.
- 8 A. Barnabé, *Les oxydes conducteurs transparent (TCO)*, Ecole "CALERNE 2011" couleur et matériaux pour l'optique, Roscoff, **2011**.
- 9 H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 25, 28.
- 10 H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films* **1993**, 236, 27.
- 11 H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* **1997**, 389, 939.
- 12 K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 1790.
- 13 N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj, J. Tate, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 1325.
- 14 R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, J. Tate, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 8022.
- 15 Y. Wang, Y. Gu, T. Wang, W. Shi, *J. Alloys Compd.* **2001**, 509, 5897.
- 16 A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 220.
- 17 T. Manami, K. Shimokawa, T. Miyata, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, 16, 1218.
- 18 C. F. Windisch, K. F. Ferris, G. J. Exarhos, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, 19, 1647.
- 19 J. Tate, P. F. Newhouse, R. Kykyneshi, P. A. Hersh, J. Kinney, D. H. McIntyre, D. A. Keszler, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 5795.
- 20 K. Ueda, K. Takafuji, H. Hiramatsu, H. Ohta, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3692.
- 21 T. Kamiya, H. Hosono, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, 20, 92.
- 22 P. F. Newhouse, P.A. Hersh, A. Zakutayev, A. Richard, H.A.S. Platt, D.A. Keszler, J. Tate, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2473.
- 23 B. Chavillon, Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2013**.
- 24 R. Srinivasan, B. Chavillon, C. Doussier-Brochard, L. Cario, M. Paris, E. Gautron, P. Deniard, F. Odobel, S. Jobic, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5647.

-
- 25 C. Doussier-Brossard, B. Chavillon, L. Cario, S. Jobic, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3074.
- 26 B. Chavillon, L. Cario, A. Renaud, F. Tessier, F. Cheviré, M. Boujtita, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Smeigh, L. Hammarström, F. Odobel, S. Jobic, *J Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 464.
- 27 D. Adler, J. Feinleib, *Phys. Rev. B* **1970**, 2, 3113.
- 28 S. Patil, L. D. Kadam, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 199, 211.
- 29 M. Portalupi, L. Duo, G. Isella, R. Bertacco, M. Marcon, F. Ciccacci, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 165402.
- 30 H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.S. Hwang, *Thin Solid Films* **2006**, 498, 266.
- 31 T. Manago, T. Ono, H. Miyajima, I. Yamaguchi, M. Sohma, *Thin solid Films* **2000**, 374, 475.
- 32 W. C. Yeh, M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 1.
- 33 P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 23, 56.
- 34 S. Farhadi, Z. Roostaei-Zaniyani, *Polyhedron* **2011**, 30, 1244.
- 35 S. A. Needham, G. X. Wang, H. K. Liu, *J. Power Sources* **2006**, 159, 254.
- 36 J.-H. Oh, S. Y. Hwang, Y. D. Kim, J.-H. Song, T.-Y. Seong, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2012.11.003>
- 37 X. Wang, Y. L., G. Wang, R. Xiang, D. Jiang, S. Fu, K. Wu, X. Yang, Q. DuanMu, J. Tian, L. Fu, *Physica B* **2009**, 404, 1058.
- 38 B.V. Mistry, P. Bhatt, K. H. Bhavsar, S.J. Trivedi, U.N. Trivedi, U. S. Joshi, *Thin Solid Films* **2011**, 519, 3840.
- 39 S. Nandy, S. Goswami, K.K. Chattopadhyay, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 3142.
- 40 H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 198, 138.
- 41 U.S. Joshi, Y. Matsumoto, K. Itaka, M. Sumiya, H. Koinuma, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 2524.
- 42 M. Yang, H. Pu, Q. Zhou, Q. Zhang, *Thin Solid Films* **2012**, 520, 5884.
- 43 S.C. Chen, T.Y. Kuo, Y.C. Lin, H.C. Lin, *Thin Solid Films* **2011**, 519, 4944.
- 44 G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He, Y. Wu, *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 5922.
- 45 A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2005**, 50, 52.
- 46 Z.-J. Fang, C. Fang, L.-J. Shi, Y.-H. Liu, M.-C. He, *Chin. Phys. Lett.* **2008**, 25, 2997.
- 47 A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 035205.
- 48 A. N. Banerjee, C. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2005**, 89, 75.
- 49 J. Tate, M.K., Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, R.L. Hoffman, *Thin Solid Films* **2002**, 411, 119.
- 50 R. B. Gall, N. Ashmore, M. A. Marquardt, X. Tan, D. P. Cann, *J. Alloys Compd.* **2005**, 391, 262.
- 51 R. Palazzi, *C. R. Acad. Sci. C.* **1981**, 292, 7899.
- 52 K. Ueda, S. Inoue, H. Hosono, N. Sarukura, M. Hirano, *App. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2333.

-
- 53 H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1048.
- 54 Y. Takano, K. Yahagi, K. Sekizawa, *Physica B* **1995**, 206 & 207, 764.
- 55 C. Wagner, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 69.
- 56 M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, H. Nishimura, *J. Non-Crystalline Solids* **1997**, 218, 323.
- 57 T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, *Phys. Status Solidi A* **2007**, 204, 3145.
- 58 J. Hu, R. G. Gordon, *Sol. Cells* **1991**, 30, 437.
- 59 J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.* **1981**, 39, 640.
- 60 M. S. Kim, Y.-S. Kim, C.H. Park, *Curr. Appl. Phys.* **2011**, 11, 288.
- 61 D.G. Thomas, J.J. Lander, *J. Chem. Phys.* **1956**, 25, 1136.
- 62 M.D. McCluskey, S.J. Jokela, *Physica B* **2007**, 401–402, 355.
- 63 S. Zh. Karazhanov, *Phys. Statu Solidi* **2010**, 247, 950.
- 64 G. A. Shi, M. Saboktakin, M. Stavola, S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5601.
- 65 B. Xiao, Z. Ye, Y. Zhang, Y. Zeng, L. Zhu, B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 895.
- 66 W. Liu, F. Xiu, K. Sun, Y.-H. Xie, K. L. Wang, Y. Wang, J. Zou, Z. Yang, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2498.
- 67 B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, C. Soci, D. Yu, D. Wang, *Nano Lett.* **2007**, 7, 323.
- 68 S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. H. Wei, C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 155504.
- 69 Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Joeng, H. W. White, *J. Cryst. Growth* **2000**, 216, 330.
- 70 C.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark, S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 9425.
- 71 M.A. Haase, J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 1272.
- 72 C. Lee, J. Lim, S. Park, H. Kim, *Rare Metals* **2006**, 25, 110.
- 73 Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, B. Liu, Y. Che, L. P. Zhu, B. H. Zhao, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 41.
- 74 S. Dhara, P. K. Giri, *Thin Solid Films* **2012**, 520, 5000.
- 75 J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, C.-Y. Zhang, *J. Crystal Growth* **2005**, 280, 3.
- 76 W. Liu, S. L. Gu, J. D. Ye, S. M. Zhu, Y. X. Wu, Z. P. Shan, R. Zhang, Y. D. Zheng, S. F. Choy, G. Q. Lo, X. W. Sun, *J. Crystal Growth* **2008**, 310, 3448.
- 77 J. Zhang, L. X. Shao, *Optoelectron. Adv. Mat.* **2009**, 3, 676.
- 78 J. Lu, Z. Ye, L. Wang, J. Huang, B. Zhao, *Mat. Sci. Semicon. Proc* **2002**, 5, 491.
- 79 S. J. Pearton, C. R. Abertnathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Herbard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, L. A. Boatner, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 1.
- 80 J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 252105.

-
- 81 Y. Z. Zhang, J. G. Lu, Z. Z. Ye, H. P. He, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 1993.
- 82 Y. Zhao, M. Zhou, Z. Lv, Z. Li, J. Huang, X. Liang, J. Min, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2011**, 14, 257.
- 83 R. Swapna, M. C. Santhosh Kumar, *Ceramics Int.* **2013**, 39, 1799.
- 84 L. Duan, W. Zhang, X. Yu, P. Wang, A. Juang, L. Luan, Y. Chan, *Solid State Commun.* **2013**, 157, 45.
- 85 M.-F. Chen, K.-M. Lin, Y.-S. Ho, *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, 176, 127.
- 86 H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, R. Sanjinbs, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2042.
- 87 H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2006**, 90, 2867.
- 88 T. Lida, Y. Takamido, T. Kunii, S. Ogawa, K. Mizuno, T. Narita, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, *Thin Solid films* **2008**, 516, 807.
- 89 T. Narita, T. Lida, S. Ogawa, K. Mizuno, J. So, A. Kondo, N. yoshida, T. Itoh, S. nonomura, Y. Tanaka, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 810.
- 90 F. A. Benko, F. P. Koffyberg, *J. Phys. Chem. Solids* **1984**, 45, 57.
- 91 D. Guyomard, *J. Chim. Phys.* **1986**, 83, 355.
- 92 B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution, tome 2*, Masson **1993**.
- 93 (a) G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 275. (b) T. Pauporté, J. Finne, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 33.

Chapitre III : NiO, une référence encore mal connue

Ce chapitre est exclusivement consacré à l'étude de l'oxyde de nickel, matériau référence en cellule à colorant de type p. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'origine de la coloration noire de l'oxyde de nickel communément utilisé en cellule à colorant. Dans ce cadre, nous avons pu mettre en évidence la présence systématique de Ni° dans les échantillons étudiés, tous préparés en utilisant une étape de recuit à basse température. Nous avons alors cherché à connaître l'impact de ces conditions de synthèse et de cette impureté sur les propriétés électroniques du matériau puis sur les performances des DSSC_p. La conductivité et le potentiel de bandes plates des matériaux préparés varient en fonction de la température de l'étape de recuit qui influe sur la coloration et donc la composition de « NiO/Ni° ». La réalisation de cellules photovoltaïques nous a finalement permis de conclure que les températures de recuit les plus faibles améliorent les rendements des cellules par le biais d'une meilleure nanostructuration des matériaux préparés, mais que la présence de Ni° dans les photocathodes de « NiO/Ni° » n'impacte pas significativement les performances intrinsèques des DSSC_p.

Historiquement, le premier semi-conducteur de type p utilisé comme matériau de photocathode pour une application en DSSCs est l'oxyde de nickel (1999) [1]. À ce jour encore, la plupart des études publiées basées sur la sensibilisation d'un semi-conducteur de type p fait état de photocathodes composées de NiO [1][2][3][4][5][6]. En quatorze ans, le rendement de ces DSSC_p a été multiplié par 170, passant de 0,0076 % [1] en 1999 à 1,3 % [6] en 2012, dernier record en date, faisant de NiO le matériau référence en cellules à colorant de type p. Pourtant, il ne semble pas être le semi-conducteur le plus adéquat à cette application d'après l'étude bibliographique réalisée au chapitre précédent. Il apparaît par ailleurs, que les films de NiO utilisés en photocathode au laboratoire sont noirs opaques dès qu'ils atteignent 1 µm d'épaisseur ce qui limite l'excitation du colorant par illumination de la photocathode [2]. Nous nous sommes ici intéressés à ce matériau dans l'idée de mieux comprendre ce qui pouvait en faire le matériau référence en cellules à colorant.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons à l'origine de cette étrange coloration noire des films de NiO en contradiction avec nos attentes, NiO étant connu pour être un semi-conducteur à large gap de couleur verte sous sa forme pulvérulante stœchiométrique. Nous chercherons ensuite à connaître l'impact de cette coloration sur les différentes caractéristiques électroniques de la photocathode (conductivité, positionnement du niveau de Fermi), puis dans un troisième temps, sur les performances photovoltaïques du NiO en cellule à colorant.

III-1 Origine de la couleur noire des photocathodes à base de NiO utilisées en cellules à colorant

a) Etrange coloration du NiO utilisé comme matériau de photocathode

Une coloration noire a été observée sur les films de NiO utilisés au laboratoire comme matériau de photocathode. Celle-ci semble à première vue surprenante puisque l'oxyde de nickel est connu pour être un semi-conducteur à large gap (interbande de valence bande de conduction), supérieur à 3 eV [7][8], dont la coloration verte est attribuée à des transitions d-d (chapitre II) (induites par la présence de nickel au degré d'oxydation (II) en sites octaédriques). La coloration noire pourrait cependant être associée à de l'intervallence homonucléaire Ni^{2+/3+} [9][10] dans un matériau hypothétique Ni_{1-x}O.

En effet, l'existence d'une forte non-stœchiométrie due à des lacunes de nickel se traduisant par la présence d'une valence mixte Ni²⁺/Ni³⁺ serait responsable de transferts de charges dans le matériau, ce qui lui conférerait une teinte foncée [11][12][13]. De plus, NiO vert « stœchiométrique » est connu pour être un isolant de Mott dont la résistivité est de l'ordre de 10¹³ Ω.cm [14] [10]. La présence d'une valence mixte Ni²⁺/Ni³⁺ est donc nécessaire pour expliquer la conductivité p de ce semi-

conducteur. Cependant, la coloration fortement noire de nos échantillons nous a amenés à nous demander si la cause majeure de cette coloration ne serait pas la présence d'une impureté noire en complément d'une forte valence mixte dans les films de NiO.

A mon arrivée en thèse, deux méthodes de fabrication de films de NiO étaient employées au laboratoire (figure 1):

- La synthèse de films de NiO inspirée des travaux de Xi et al. [15] et développée lors de la thèse de B. Chavillon [2][16] est décrite en note [i] et schématisée figure 1a. Cette méthode a l'originalité de permettre l'obtention d'un NiO, nommé NiO-h, sous deux formes :
 - Soit sous forme de poudre pulvérulante après un recuit à 450°C pendant 30 min sous air du précurseur vert sorti de bombe hydrothermale. Ce matériau sera nommé par la suite NiOh-poudre (ou encore NiOh-poudre(450°C)) et lors de recuits du précurseur à plus haute température NiOh-poudre(T).
 - Soit sous forme de films de quelques micromètres d'épaisseur (environ 3,5 µm, figure 2) sous formes de feuillets en disposant une plaque de FTO (SnO₂:F) dans la bombe hydrothermale contenant le précurseur. Ce dernier se dépose alors sur le substrat, le recuit suivant permet alors l'obtention du film de NiO, nommé lors de la synthèse classique, c'est-à-dire lorsque la température de recuit est de 450°C, NiOh-film.
- Le dépôt par sérigraphie (annexe 3) de films de NiO à base de NiO nanoparticulaire commercialisé par Inframat© (d'environ 10 nm de diamètre) dont la préparation [17] est décrite en note [ii] et schématisée (figure 1c). Cette méthode est maintenant la seule utilisée.

i Cette méthode consiste à mélanger une solution d'acétate de nickel (Organics, 99%) à 0,25 M et une solution de hexaméthylènetétramine à 0,25 M également dans une chemise en téflon afin d'atteindre en volume final correspondant à 70% du volume total (soit 21 mL de solution finale). La chemise ensuite placée dans un autoclave subit un traitement thermique en conditions hydrothermales (sous pression autogène) correspondant à 100°C pendant 5 h. Cette première étape de la réaction conduit à la formation d'un acétate de nickel quatre fois hydraté $[Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O]$ pseudo-amorphe. Cet intermédiaire de couleur vert claire est alors récupéré par filtration et recuit à 450°C pendant 30 minutes sous air afin de former une poudre finale de NiO.

*ii 3g de NiO nanoparticulaire Inframat© (NiOInf) sont dispersés dans un mélange de 10 mL d'éthyl cellulose (Aldrich)/éthanol (1 /9 (v/v)) et de 20 mL de terpinéol (Aldrich). Après homogénéisation de la pâte (1h à 500tr/min au broyeur planétaire) et évaporation de l'éthanol, les films sont déposés par sérigraphie sur des substrats de FTO préalablement nettoyés (SOLEMS 10 Ohm TEC7 25*25mm) puis recuits 30 min à 450°C sous air afin de créer un chemin de percolation et d'éliminer les composés organiques.*

Le matériau nanoparticulaire commercial sera nommé NiO-Inframat©, les matériaux après avoir été mis en pâte et recuits à 450°C pendant 30 min sous air seront nommés NiO-Infra. On pourra distinguer par la suite le matériau déposé par sérigraphie, NiO-Infra-film formant des films d'environ 1,6 µm d'épaisseur (figure 2), et le matériau issu des films mais dont la poudre a été grattée, NiO-Infra-poudre. Le matériau commercial sera également recuit à différentes température pour notre étude. Ces poudres seront nommées NiO-Inframat©(T). Après dispersion de ces poudres dans une pâte et recuit à 450°C pendant 30 min, les films formés seront nommés NiO-Infra-film(T).

Les différents échantillons sont récapitulés dans le tableau 1.

	Nom de l'échantillon	Profil de synthèse et/ou de recuit
NiO-h	(1) NiOh-poudre(T) où T = 450°C (noté aussi NiOh-poudre), 600°C, 700°C, 750°C, 800°C ou 900°C	NiO sous forme pulvérulente synthétisé à partir d'acétate de nickel recuit 30 min à T = 450°C, 600°C, 700°C, 750°C, 800°C ou 900°C
	NiOh-film	Film de NiO issu du dépôt d'acétate de nickel (en bombe hydrothermale) puis recuit 30 min à 450°C
NiO-Infra	NiO-Infra-poudre	Poudre de NiO issue de la pâte composée de NiO-Inframat© recuite 30 min à 450°C
	NiO-Inframat©(T) où T = 450°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C ou 900°C	Poudre de NiO obtenue à partir du recuit de NiO-Inframat© pendant 1h à différentes température (T = 450°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C ou 900°C)
	NiO-infra-film	Film de NiO après dépôt et recuit à 450°C pendant 30 min de la pâte composée de NiO-Inframat©
	NiO-infra-film(T)	Film de NiO après dépôt et recuit de la pâte composée de NiO-Inframat©(T) pendant 30 min à 450°C

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des conditions de préparations des différents échantillons de NiO étudiés.

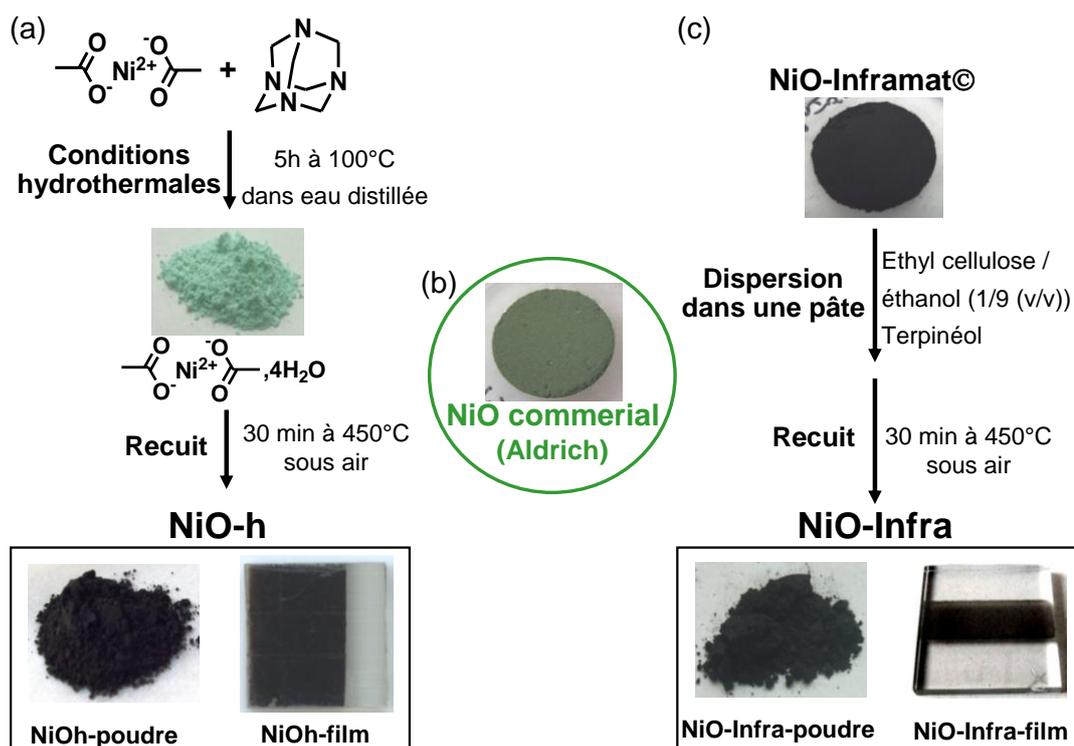


Figure 1 : Préparation des films et poudres de (a) NiO-h et (c) NiO-Infra. Photographies des poudres et films finaux ainsi que du NiO commercial vert (b).

Bien que différentes, ces deux méthodes de synthèse et de dépôt de NiO conduisent à l'obtention de matériaux bruts ou déposés sur FTO de couleur noire (figure 1) par comparaison à un NiO commercial (Aldrich, 99,99%) classique de couleur verte. Notons aussi que le NiO-Inframat© commercial avant dispersion dans une pâte est déjà noir.

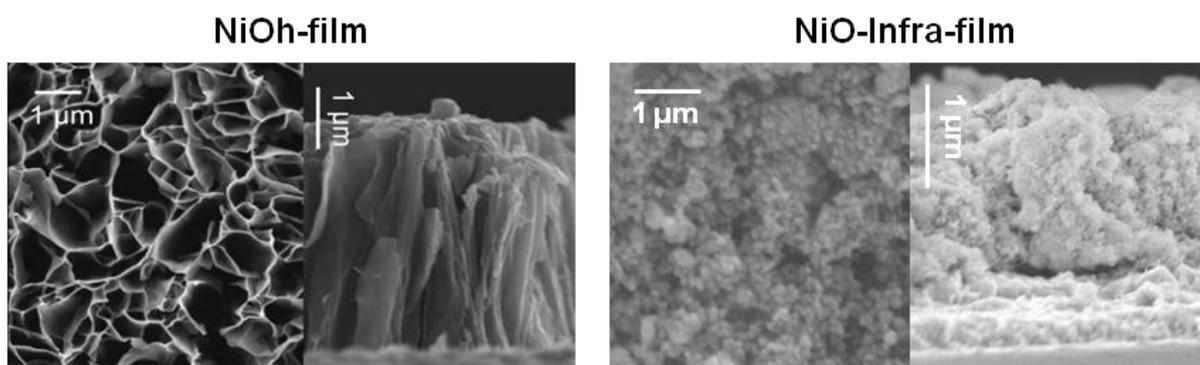


Figure 2 : Image MEB des dépôts de NiO-h (NiOh-film) et de NiO-Infra (NiO-Infra-film), vues de dessus et de la tranche.

Pour mieux comprendre l'origine de cette couleur nous avons donc analysé nos échantillons de NiO utilisés comme matériaux de photocathode en cellules à colorant au laboratoire. Cette étude a débuté lors de la thèse de B. Chavillon [16] avec les premières études XPS et DRX.

b) Mise en évidence du nickel métal

Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (figure 3) ont tout d'abord été obtenus sur NiOh-poudre, NiOh-film et NiO-Infra-poudre dans le but de connaître leur pureté. Concernant le diagramme réalisé à partir du film NiOh-film (figure 3a), comme attendu, tous les pics n'appartenant pas au substrat de FTO peuvent être attribués aux pics de diffraction d'une phase de NiO d'après la base de données JCPDF (file 778-429). Ces mêmes pics de diffraction de la phase NiO se retrouvent dans le diagramme du NiOh-poudre (figure 3b). Cependant, en plus de ces pics, deux autres pics de plus faible intensité sont visibles à $2\theta = 44,4^\circ$ et à $51,8^\circ$, révélant ainsi la présence d'une petite quantité de nickel métallique (Ni°) (base de données JCPDF (file 652-865)). Cette même impureté de Ni° est aussi présente dans les films de NiO-Infra-poudre, comme en témoigne le diagramme DRX de la figure 3c, mais en plus faible quantité au vu du rapport des pics correspondant au Ni° et au NiO. En effet, les quantités de Ni° présentes dans ces poudres (NiOh-poudre et NiO-Infra-poudre) ont pu être quantifiées par affinement Rietveld à environ 5% atomique ($R_p/R_{wp} = 9,97/13,52$) pour NiOh-poudre et 0,8% at. ($R_p/R_{wp} = 7,94/10,30$) pour NiO-Infra-poudre. La faible intensité des pics de Ni° par rapport à ceux correspondant au NiO explique pourquoi ils sont difficilement observables sur des films de quelques micromètres ($3,5 \mu\text{m}$ environ) d'épaisseur déposés sur un substrat de FTO bien cristallisé (figure 3a).

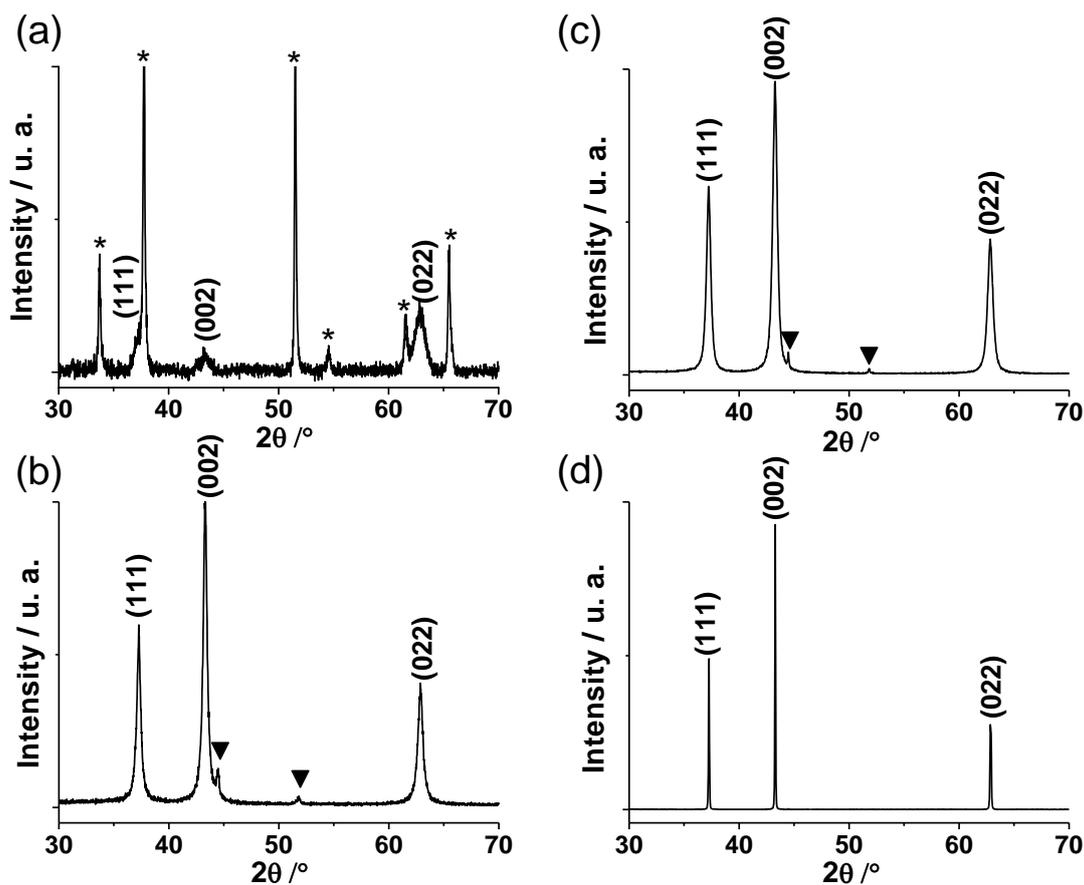


Figure 3 : Diagrammes des rayons X enregistrés sur (a) NiOh-film et (b) NiOh-poudre ainsi que (c) sur NiO-Infra-poudre obtenue après recuit de la pâte constituée de NiO-Inframat® [17] (voir figure 1). (d) Diagramme DRX d'une poudre de NiO commercial vert (Aldrich). Les pics de diffractions indexés avec la notation (hkl) correspondent à la phase principale de NiO. Les principaux pics de Ni° sont indiqués par un triangle noir (▼) alors que l'astérisque (*) indique les principaux pics de diffraction du substrat de FTO (SnO₂:F).

L'étude DRX nous a ainsi permis de mettre en évidence la présence de Ni° dans les NiO noirs utilisés comme matériaux de photocathode au laboratoire. Cette impureté n'est pas décelable dans le NiO vert commercialisé par Aldrich (Aldrich Chemical Company, 99.99%) (figure 3(d)), ce qui pourrait laisser penser à une corrélation entre la couleur des différentes poudres de NiO et la présence de Ni°. Pour étayer cette hypothèse, des études XPS ont été entreprises pour tenter de révéler la coexistence de nickel à trois degrés d'oxydation (Ni°, Ni²⁺ et le Ni³⁺) dans nos échantillons noirs.

XPS (X-ray photoelectron spectrometry)

Afin de confirmer la présence de Ni° dans les matériaux NiO-h et de NiO-Infra, une étude XPS a été réalisée lors de la thèse de B. Chavillon sur ces matériaux sous forme de poudre (NiOh-poudre et NiO-Infra-poudre) ainsi que sur le NiO vert commercialisé par Aldrich (Aldrich Chemical Company, 99.99%) pris comme référence. Les pics associés à la transition 2p_{3/2} sont représentés figure 4. Ces trois échantillons présentent, comme attendu, les pics caractéristiques de la transition 2p_{3/2} du

nickel(II), le pic principal à 853,6 eV et ses deux pics satellites à 855,5 eV et 860,7 eV (induits par la structure multiplet) sont comparables aux énergies de liaisons répertoriées dans la littérature (853,7 eV, 855,4 eV et 860,9 eV) [18] [19]. Cependant, un pic additionnel à 853,1 eV est observé sur les échantillons noirs NiO-h et NiO-Infra. Ce pic peut être attribué à la transition $2p_{3/2}$ du Ni^0 selon la littérature [14] [19] [20] ($852,7 \pm 0,4$ eV).

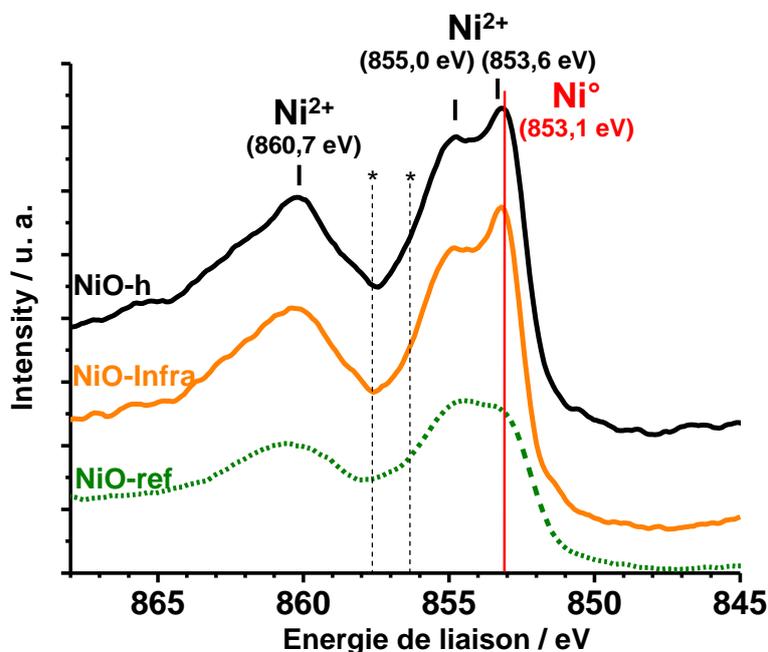


Figure 4 : Étude XPS de la transition $2p_{3/2}$ du nickel sur les poudres de NiO-Infra (NiO-Infra-poudre), de NiO-h (NiOh-poudre) et du NiO-ref correspondant au NiO vert commercial (Aldrich). Les traits en pointillés et référencés par des astérisques symbolisent la position du pic associé à la transition $2p_{3/2}$ et un satellite du Ni^{3+} .

Cette étude XPS confirme bien la présence de Ni^0 dans les poudres NiOh-poudre et NiO-Infra-poudre et son absence dans le NiO vert commercial. De plus, bien que la présence d'une valence mixte Ni^{2+}/Ni^{3+} semble nécessaire à l'explication d'une conductivité de type p dans ces matériaux, les pics associés à la transition $2p_{3/2}$ du Ni(III) ne sont pourtant pas décelables, ce qui semble témoigner d'une faible concentration en Ni^{3+} dans nos échantillons (à ce niveau rien ne différencie les échantillons de NiO noirs et verts). Il semblerait bien que la couleur noire des NiO-h et NiO-Infra soit principalement induite non pas par une forte valence mixte Ni^{2+}/Ni^{3+} mais plutôt par la présence de Ni^0 dans les échantillons. Dans le but d'aller plus loin dans la mise en évidence du Ni^0 dans les films de NiO une étude MET a été réalisée sur NiO-h noir.

Étude par microscopie électronique à transmission (MET)

Cette étude par microscopie électronique à transmission (MET) sur le NiOh-poudre a alors été réalisée pour tenter de localiser le nickel métallique dans l'échantillon précité. Les images obtenues rendent compte de nanoparticules de NiO-h d'environ 10 nm de large présentant des plans

interatomiques dont les distances coïncident bien avec celles référencées. Cependant, la présence de nickel métallique (sous forme de cluster ou d'enrobage du NiO) n'a pas pu être mise en évidence par imagerie MET. Par ailleurs, le diagramme de diffraction électronique obtenu sur un groupement de particules a pu être indexé (figure 5). Il met clairement en évidence en plus des cercles de diffractions correspondant à une phase de NiO, trois halos de diffractions coïncidant avec la raie (200) du Ni°. Ceci suggère qu'une petite quantité de Ni° est bien présente, mélangée à un large agglomérat de NiO. L'hypothèse la plus plausible semble être que le Ni° sous forme de nanoparticules soit disséminé dans les échantillons de NiO en quantité assez faible pour ne pas être visible par imagerie mais assez importante pour être détectée par diffraction électronique, diffraction des rayons X ou XPS.

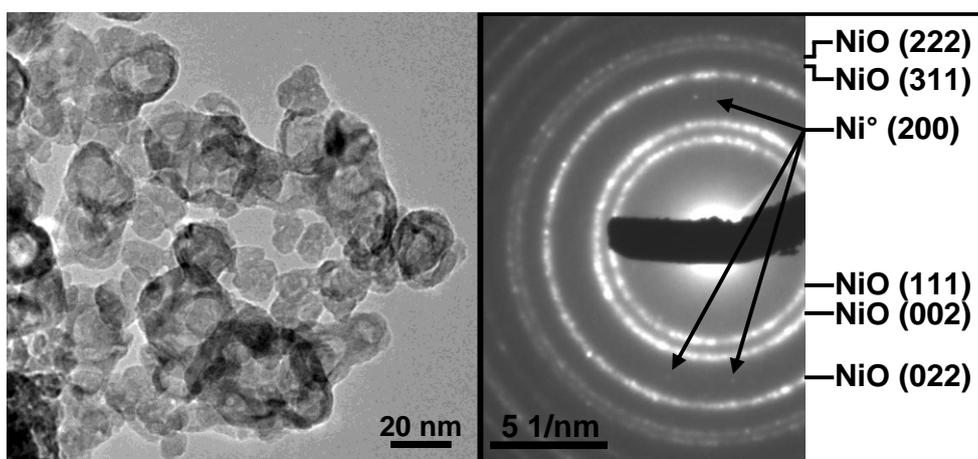


Figure 5 : Image par microscopie électronique à transmission (MET) des particules de Ni(OH)₂-poudre (à gauche) et cliché de diffraction électronique indexé sur un agglomérat de particules (à droite).

c) Corrélation entre la coloration du NiO et la présence de Ni°

Il a été montré lors de la thèse de B. Chavillon que le recuit du précurseur Ni(OCH₃)₂·4H₂O à plus haute température permet d'obtenir un NiO-h vert (pour un recuit à 900°C nommé Ni(OH)₂-poudre(900°C)). La figure 6 montre en effet l'évolution de la coloration du noir au vert des poudres de Ni(OH)₂-poudre(T) en fonction de la température T de recuit.



Figure 6 : Evolution de la coloration des poudres de Ni(OH)₂-poudre(T) après recuit de Ni(OCH₃)₂·4H₂O à différentes températures (450°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C).

L'étude XPS réalisée sur ces poudres (figure 7) met clairement en évidence la corrélation entre la variation de coloration des poudres et la diminution du pic attribué à la transition 2p_{3/2} du Ni° jusqu'à

la disparition complète pour un recuit à 900°C. De même, le diagramme DRX du NiOh-poudre(900°C) ne montre aucune présence de Ni° (figure 8). Une variation de coloration pourrait aussi être due à la diminution de l'écart à la stœchiométrie (diminution de Ni³⁺). Cependant, les pics issus de la transition 2p_{3/2} du Ni³⁺ ne sont visibles dans aucun des spectres.

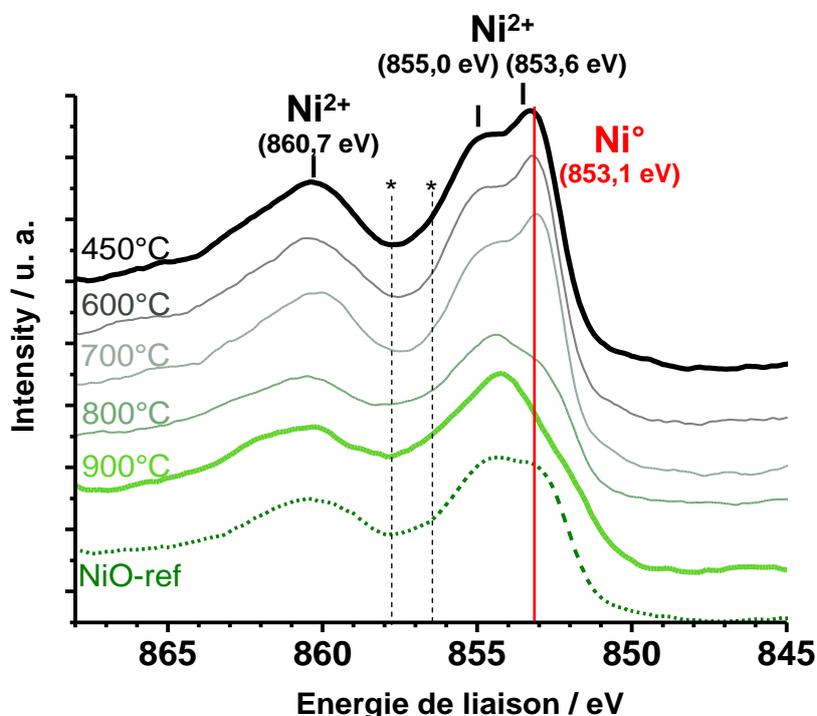


Figure 7 : Étude XPS de la transition 2p_{3/2} du nickel réalisée sur les échantillons de NiOh en faisant varier graduellement la température du recuit du précurseur [Ni(OCOCH₃)₂·4H₂O] de 450°C à 900°C.

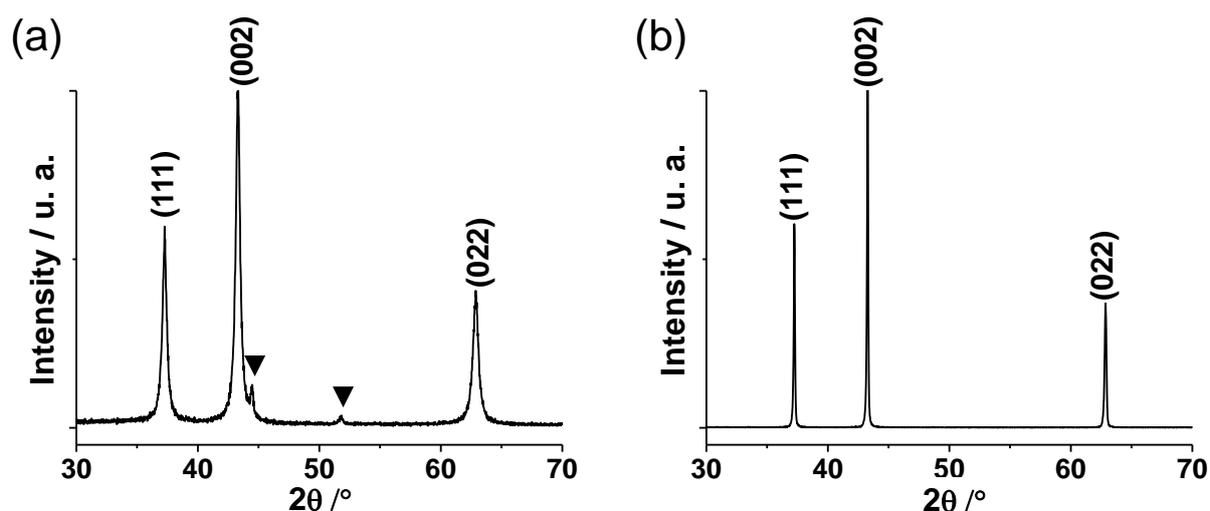


Figure 8 : DRX des poudres de NiOh-poudre(T) synthétisées à 450°C (a) et 900°C (b).

Tous ces résultats tendent bien à démontrer que la coloration noire des échantillons de NiO utilisés comme matériau de photocathode n'est pas principalement due à la présence d'une forte valence

mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, dont la présence reste incontournable, mais plutôt à la présence de nickel métal. Le Ni° absorbant la lumière du visible conférerait ainsi une coloration noire aux NiO-h et NiO-Infra.

d) Généralisation de la présence de Ni° dans les photocathodes de NiO répertoriées dans la littérature

Il semble, d'après les résultats précédents, que la présence avérée de Ni° soit l'origine principale de la couleur noire des matériaux NiO-h et NiO-Infra utilisés en DSSC_p. Or, dans la littérature, la majorité des NiO utilisés comme matériau de photocathode possède une couleur sombre. On est alors en raison de se demander si la présence de Ni° est commun à tous les NiO utilisés en cellules à colorant dans la littérature. Afin de le vérifier, deux autres méthodes de synthèse de NiO publiées par Bochloo et al. [9] et Sumikura et al. [21] ont été reproduites [iii]. Notons qu'à ce jour le NiO-Inframat© est largement utilisé pour ce genre d'application puisque facilement disponible sous forme de nanoparticules auprès d'un industriel sensé fournir un matériau pur avec des particules de taille d'environ 10 nm de diamètre.

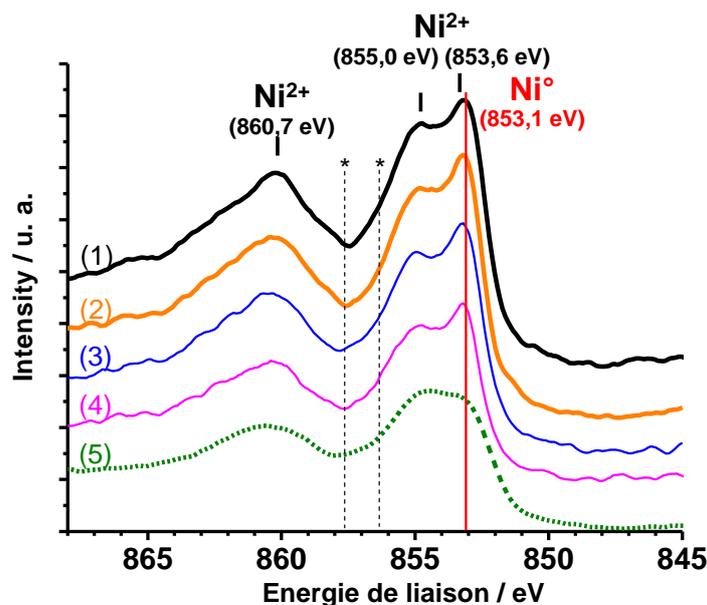


Figure 9 : Étude XPS de la transition $2p_{3/2}$ du nickel sur la plupart des échantillons NiO utilisés en DSSC dans la littérature. : (1) NiOh-poudre [2], (2) NiO-Infra-poudre [15], (3) Bochloo et al.[9] et (4) Sumikura et al. [21]. L'échantillon (5) correspond à la référence de NiO commercial vert. Les traits en pointillés et référencés par des astérisques symbolisent la position des pics associés à la transition $2p_{3/2}$ (et de son satellite) du Ni^{3+} .

iii Les deux méthodes Bochloo et al. [9] et Sumikura et al. [21] utilisent respectivement des solutions de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et de NiCl_2 déposées par doctor blade sur un substrat en verre recouvert de FTO qui, par chauffage à 320°C et 400°C , forment du NiO. La synthèse du NiO est donc réalisée directement sur le substrat, qui est ensuite gratté pour récupérer la poudre formée.

Comme attendu, les poudres obtenues sont de couleur noire, et les spectres XPS associés à la transition $2p_{3/2}$ du nickel présentés figure 9 vérifient bien la présence de Ni° et ainsi la corrélation entre couleur et existence de Ni° . Notons aussi, que comme pour les échantillons NiO-Infra et NiO-h, les pics caractéristiques de la transition $2p_{3/2}$ du Ni(III) ne sont pas perceptibles.

Une coloration noire du NiO sous forme de films (et de poudre) a été observée dans la plupart des cellules à colorant et, dans cette partie, il a été mis en évidence que l'origine de cette couleur est principalement reliée à la présence systématique de Ni° en petite quantité. NiO-Inframat© semble ainsi contenir du Ni° avant d'être dispersé dans une pâte (en vue du dépôt du NiO), et celui-ci reste présent dans les poudres et les films de NiO-Infra après recuit de cette pâte. On peut alors s'interroger sur l'impact de cette impureté sur les propriétés électroniques du composite NiO/ Ni° .

III-2 Impact du Ni° sur les propriétés électroniques du NiO noir

Les photocathodes à base de NiO utilisées en cellules à colorant ont toutes un point en commun : la présence systématique d'une petite quantité de Ni° induisant une coloration noire. Il est alors naturel de se demander si cette impureté impacte directement les propriétés électroniques du matériau de photocathode (formé d'un composite NiO/ Ni°) résultant. Pour ce faire, le « NiO noir » a été caractérisé par différentes mesures électrochimiques afin de vérifier dans un premier temps la nature des porteurs de charge du matériau NiO-Infra (par photoélectrochimie) puis, dans un deuxième temps, de connaître l'impact du Ni° sur le positionnement de son niveau de Fermi. Nous nous intéresserons par la suite à la conductivité du matériau NiO-h.

a) Mesures de photoélectrochimie sur NiO-Infra

Nous avons tenté de vérifier la nature des porteurs de charge majoritaires par une mesure de photoélectrochimie sur le matériau utilisé principalement en cellule à colorant au laboratoire, à savoir le NiO-Inframat©.

Cette technique de photoélectrochimie, précédemment décrite au chapitre II, permet de connaître la nature des porteurs de charge majoritaires (trous ou électrons) selon la variation du courant induit par l'illumination du matériau. Le montage réalisé pour cette mesure est un montage électrochimique à trois électrodes (figure 10), à savoir, une référence au calomel saturé (ECS), une contre-électrode en platine et une pastille de NiO-Inframat© noir (recuite 1h à 450°C sous air pour créer un chemin de percolation et la densifier) contactée en face arrière en guise d'électrode de travail (annexe 2). Le tout est plongé dans une solution électrolytique de $LiClO_4$ (1M) en milieu aqueux.

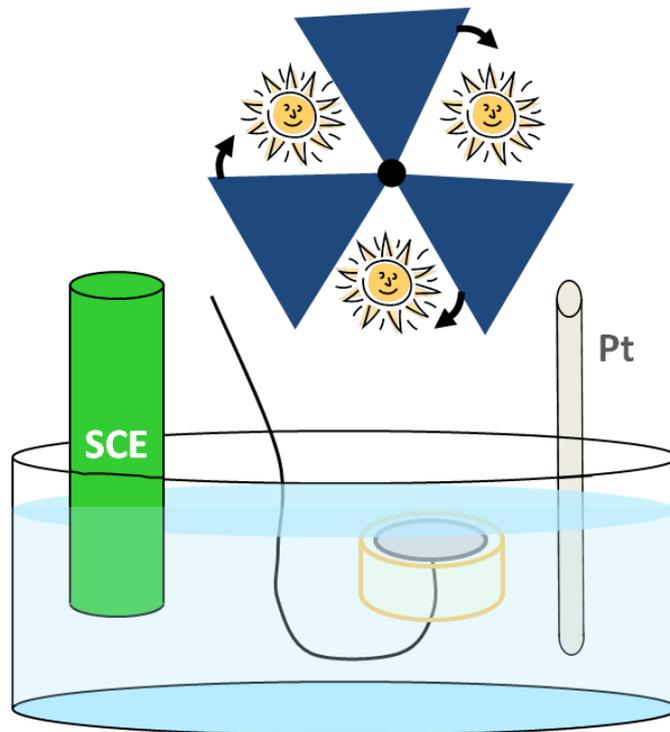


Figure 10 : Schéma du montage à trois électrodes pour les mesures de photoélectrochimie comprenant un « chopper » pour alterner les plages d'illumination ou de noir.

Un potentiostat permet alors d'appliquer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à la référence, et le courant électrique résultant entre la contre-électrode (chapitre II) et l'électrode de travail est alors enregistré. Entre la lampe (Oriel calibrée à AM1.5) à intensité réglable et le matériau est placé un « chopper » afin d'alterner les gammes d'illumination et de noir.

La figure 11 présente la caractéristique courant-tension associée au montage électrochimique dans une gamme de potentiels appliqués de -0,3V à 0,5 V /ECS. Des créneaux correspondant à la variation de la densité des porteurs de charges dans le matériau selon que NiO-Infra est éclairé ou pas sont clairement visibles.

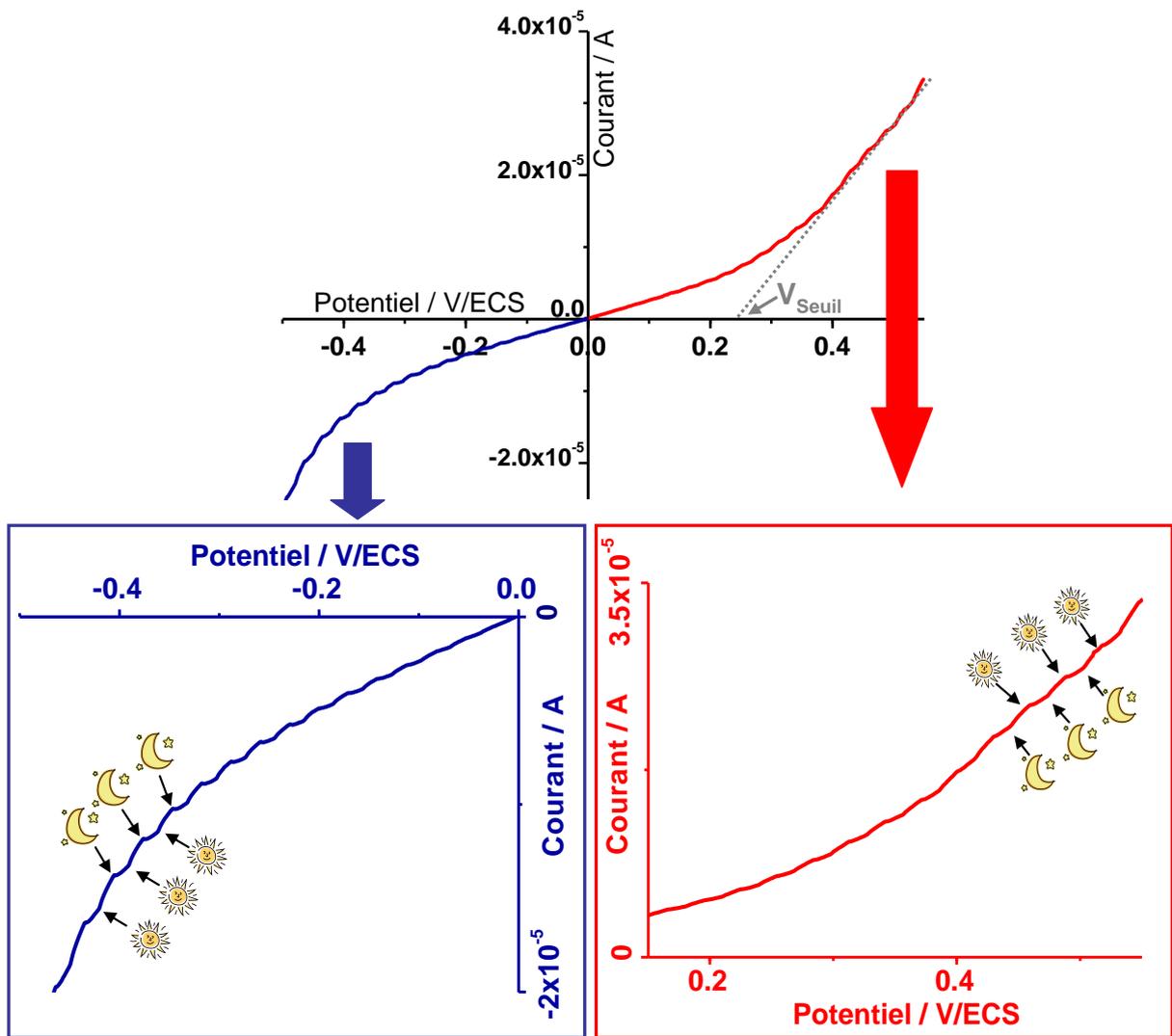


Figure 11 : Caractéristique courant-tension de la pastille de NiO-Inframat® plongée dans le bain électrolytique LiClO_4 (0,1 M) en milieu aqueux.

Deux domaines sont distincts. Le premier, pour des potentiels négatifs où le courant de réduction augmente sous illumination du NiO, traduit bien le caractère p du semi-conducteur. En effet, puisque la surface du semi-conducteur se trouve en situation de déplétion en porteurs majoritaires [iv], la densité des électrons en surface augmente lors de l'illumination du matériau, impliquant un accroissement du courant de réduction (figure 11). Ce comportement est classique pour un SC_p . Cependant, à plus haut potentiel, à partir de 0,2-0,3 V /ECS, le courant sous illumination s'inverse. Cette augmentation du courant d'oxydation sous éclairissement traduit une situation d'accumulation en porteurs de charges majoritaires à la surface du SC_p . En effet, l'application d'un potentiel assez fort induit une courbure de bandes inversée par rapport à celle du régime précédant favorisant la

iv Cette situation de déplétion est induite par la localisation à l'intérieur du gap du SC_p du niveau de Fermi (piloté par le potentiel appliqué et le pseudo niveau de Fermi de la solution) (figure 12).

migration des trous vers la surface du semi-conducteur (figure 12). Ceci se traduit par une augmentation sous éclaircissement de la densité en porteurs de charges majoritaires à la surface du SC_p responsable de l'augmentation du courant d'oxydation.

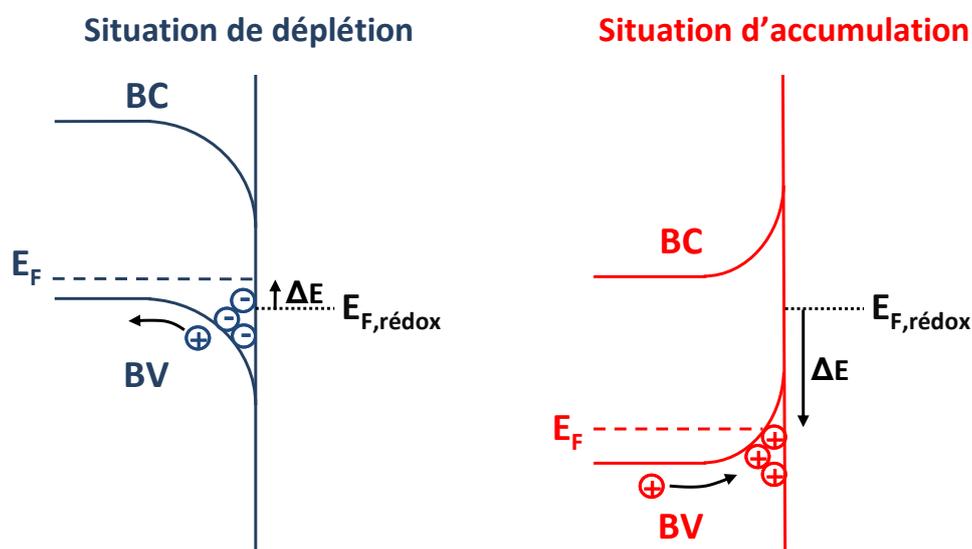


Figure 12 : Différentes situations possibles (situation de déplétion ou d'accumulation en porteurs de charges majoritaires) en surface (dans la ZCE) du SC_p selon la tension ΔE appliquée.

La présence des deux régimes précédemment décrits nous permet d'avoir une idée du positionnement du sommet de la bande de valence de NiO (et plus précisément du niveau de bandes plates). Celui-ci peut être approximé à la tension seuil d'une diode correspondante (chapitre I), c'est-à-dire, au potentiel mesuré par extrapolation de la pente correspondant au courant d'oxydation pour un SC_p (figure 11), qui est aux alentours de 0,2-0,3 V/ ECS. De façon générale, cette méthode permet de caractériser très facilement la nature des porteurs de charges majoritaires dans un semi-conducteur à condition d'appliquer des potentiels dans la gamme définie par le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence la conductivité de type p de NiO-Inframat® et estimer le positionnement de sa bande de valence. La présence de Ni^0 dans le matériau n'altère pas le comportement électrique du matériau dans son ensemble, ce qui semble indiquer que la quantité de nickel métal ne donne pas lieu à percolation électrique. (Il est vrai que le seuil de percolation pour des particules sphériques est aux alentours de 33% atomique alors que les pourcentages atomiques en Ni^0 n'excèdent pas les 5% dans les matériaux sondés).

Afin de situer plus précisément la bande de valence du NiO-Infra et de vérifier sans ambiguïté sa conductivité p, des mesures de bandes plates par spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées.

b) Mesures du potentiel de bandes plates de NiO-Infra

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps au positionnement du niveau de Fermi de NiO-Inframat® noir seul pour en faire une référence avant de regarder l'impact du Ni^o sur le potentiel de bandes plates du matériau. Il est, en effet, important de localiser le niveau de Fermi de ce semi-conducteur puisqu'il est connu dans la littérature (chapitre I) pour être un paramètre clé limitant la V_{oc} de par son positionnement, semble-t-il, très haut en énergie [22][23].

Pour ce faire nous avons réalisé des mesures de spectroscopie d'impédance complexe à un pH de 6,3 dans les mêmes conditions que lors des mesures de photoélectrochimie (à savoir, la même pastille de NiO-Inframat® et le même électrolyte), mais sans illumination et avec un potentiostat permettant d'accéder à l'impédance complexe du système. Le domaine de potentiels sondés est de -0,2 V à 0,5 V/ECS avec à chaque tension appliquée U une gamme de fréquences (d'amplitude $U_0 = 5$ mV dans $u(t) = U + U_0 e^{j(\omega t + \phi_u)}$, chapitre II) enregistrées comprises entre 10 Hz à 100 kHz. Les courbes ont été analysées à hautes fréquences (1 kHz – 100 kHz) pour s'affranchir des phénomènes de surfaces et de diffusion (figure 13).

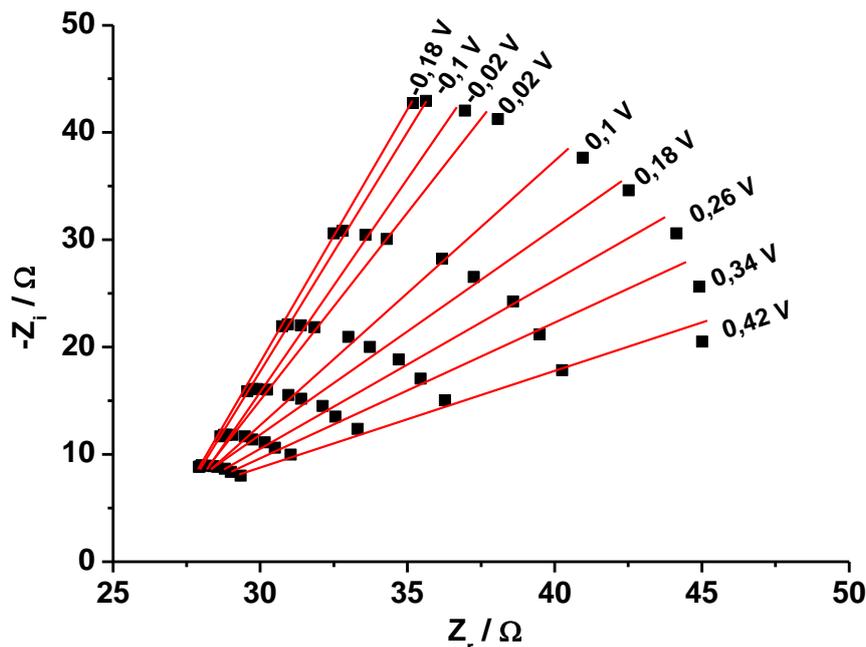


Figure 13 : Diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance complexe avec pour électrode de travail NiO-Inframat®. Les carrés noirs (▪) correspondent aux points mesurés et les droites rouges (-) aux simulations.

Le diagramme de Nyquist (figure 13) a ensuite pu être modélisé par une résistance R_s en série avec un CPE (Q) et la capacité totale C a ensuite pu être déterminée (chapitre II). Le graphe de Mott-Schottky a finalement été tracé (figure 14).

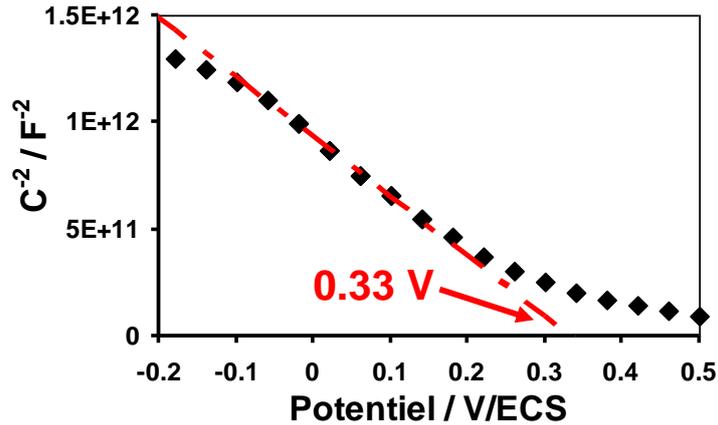


Figure 14 : C^{-2} en fonction du potentiel imposé à NiO-Inframat® par rapport à la référence au calomel. La pente négative rend compte de la conductivité de type p et l'abscisse à ordonnée nulle du potentiel de bandes plates du matériau.

La pente négative de la figure 14 traduit sans ambiguïté la conductivité de type p du NiO-Inframat® alors que l'extrapolation de la pente à ordonnée nulle correspond au potentiel de bandes plates de ce matériau. À pH = 6,3 le potentiel de bandes plates de NiO-Inframat® mesuré est de 0,33 V /ECS, soit -5,07 eV sur une échelle d'énergies (relation (1) [24]). Cette valeur est en bon accord avec celles généralement publiées pour NiO noir ($E_{BV} \approx 0,3$ V/ECS à pH = 7) [25] ($E_{bp} = 0,31$ V/ECS à pH = 6,5 dans des électrolytes composés de K_2SO_4 (0,5 M) ou de H_2SO_4 (1M)) [25],[26]), (en tenant compte du pH de la solution (-0,059 V/pH) et de l'écart entre la bande de valence et le niveau de Fermi de NiO généralement reporté entre 20 à 50 mV en fonction de la densité de trous du matériau [27]). Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe plus récentes réalisées par D. Xiong et al. sur des films de NiO ont d'ailleurs vérifié notre valeur (0,32 V/ECS dans un électrolyte composé de KOH (0,5M)) [28].

$$E \text{ (eV)} = -E \text{ (V/ENH)} - 4,5 \quad (1)$$

Cette mesure par spectroscopie d'impédance complexe nous a ainsi permis de vérifier le caractère p de NiO-Inframat® et le positionnement de son niveau de Fermi en accord avec les données déjà publiées (déterminés selon la méthode de Mott-Schottky) [26], [28].

Nous avons, par ces différentes mesures électrochimiques (photoélectrochimie et spectroscopie d'impédance complexe), pu mettre en place une référence sous forme de pastille dense dans le but de comparer par la suite les différents semi-conducteurs de type p synthétisés au laboratoire.

Par ailleurs, dans le but de connaître l'impact du Ni° sur le positionnement du niveau de Fermi du NiO, nous avons été plus loin dans la caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe du matériau en réalisant des mesures sur les films NiO-Infra-film(T) de différentes teneurs en Ni°.

c) Impact du Ni° sur le potentiel de bandes plates de films NiO-Infra

Au vu de la présence de Ni° dans les films de NiO, nous nous sommes interrogés sur l'impact de cette impureté sur le niveau de Fermi du matériau. En effet, la fonction de travail du Ni° est répertoriée dans la littérature à environ -5,00 eV [29][30] par rapport au niveau du vide (soit à environ 0,26 V /ECS), alors que celle du NiO varie sur une large gamme d'énergie, entre -4,6 eV (-0,14V/ECS) et -5,6 eV (0,66V/ECS) [27][31][32][33] par rapport au vide (probablement en fonction de sa composition). Le NiO noir utilisé en DSSC est, lui, généralement référencé à un niveau de -5,04 eV par rapport au vide soit 0,3V/ECS [25] (en parfait accord avec nos mesures sur pastille dense).

Des poudres de NiO composées de différents teneurs en Ni° ont été réalisées à base du matériau commercial NiO-Inframmat®. Pour ce faire, ce matériau a été recuit à différentes températures (450°C, 600°C et 900°C pendant 1h sous air. Remarquons ici le changement de couleur du noir au vert du NiO-Inframmat(T) en fonction de la température du recuit visible sur la figure 15, mettant clairement en évidence la modification de la composition du composite NiO/Ni° (voir partie III-1c). Des dépôts, nommés NiO-Infra-film (film réalisé à partir de NiO-Inframmat® non recuit) et NiO-Infra-film(T) (T = 450°C, 600°C et 900°C, température de recuit du NiO-Inframmat®), ont ensuite été réalisés par sérigraphie après dispersion des poudres dans une pâte de même composition que précédemment décrite (partie III-1a) et recuits à 450°C pendant 30 min sous air (permettant la formation d'une zone de charge d'espace, chapitre II). Notons qu'après recuit, le matériau NiO déposé sous forme de films conserve la même couleur que les poudres initiales.

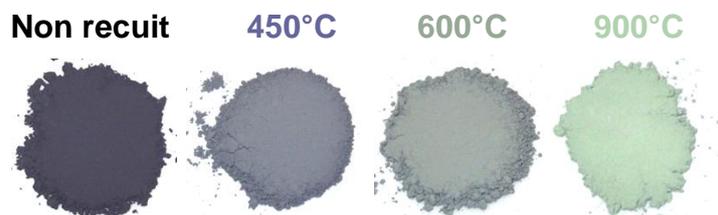


Figure 15 : Variation de la couleur de la poudre de NiO-Inframmat® recuite ou non 1h à différentes températures (T = 450°C, 600°C et 900°C).

Des mesures de potentiel de bandes plates par impédance complexe ont été réalisées sur ces films mésoporeux (figure 16). Pour chaque échantillon, le graphe de Mott-Schottky met clairement en évidence une pente négative vérifiant la conductivité de type p des films de NiO de différents teneurs en Ni°. Ceci démontre par ailleurs la possibilité de mesurer les potentiels de bandes plates du NiO sous forme de dépôts sur du FTO. Nous aurions cependant pu craindre que les parties non recouvertes du FTO (en raison de la porosité des films) influent sur la mesure par la présence d'une pente positive puisque c'est un semi-conducteur de type n ayant un potentiel de bandes plates aux

environs de -0,34 V/ECS (fonction de travail aux alentours de -4,4 eV [34]), Ce qui n'est pas le cas dans la gamme de potentiels de mesure (-0,15 V/ECS – 0,4V/ECS).

Les potentiels de bandes plates alors obtenus, sont respectivement de 0,21 V/ECS (-4,92 eV), 0,31 V/ECS (-5,02 eV) et 0,53 V/ECS (-5,24 eV) pour NiO-Infra-film de couleur noire, NiO-Infra-film(450°C) de couleur grise et NiO-Infra-film(600°C) de couleur gris-vert. Ils appartiennent bien à la gamme de potentiels référencée. Le potentiel de bandes plates de NiO-Infra-film(900°C) n'a, quant à lui, pas pu être mesuré. La trop faible conductivité de l'échantillon en est, *a priori*, l'origine, puisque dans ce cas, la variation de la capacité de ZCE n'existe plus, ne permettant alors pas le tracé du graphe de Mott-Schottky.

Ces mesures soulignent un décalage progressif du potentiel de bandes plates du composite NiO/Ni° concomitant à la variation de couleur du matériau et ainsi à la diminution de la quantité de Ni° dans le matériau. On ne peut cependant pas négliger la modification du rapport Ni²⁺/Ni³⁺ lors de la variation de la température de recuit du matériau initial. Bien que l'on puisse se questionner sur le possible impact du Ni° (ou du rapport Ni²⁺/Ni³⁺) sur le potentiel de bandes plates du composite NiO/Ni°, cette interrogation reste en suspens puisqu'aucun modèle théorique n'a pour l'instant permis d'expliquer cette constatation.

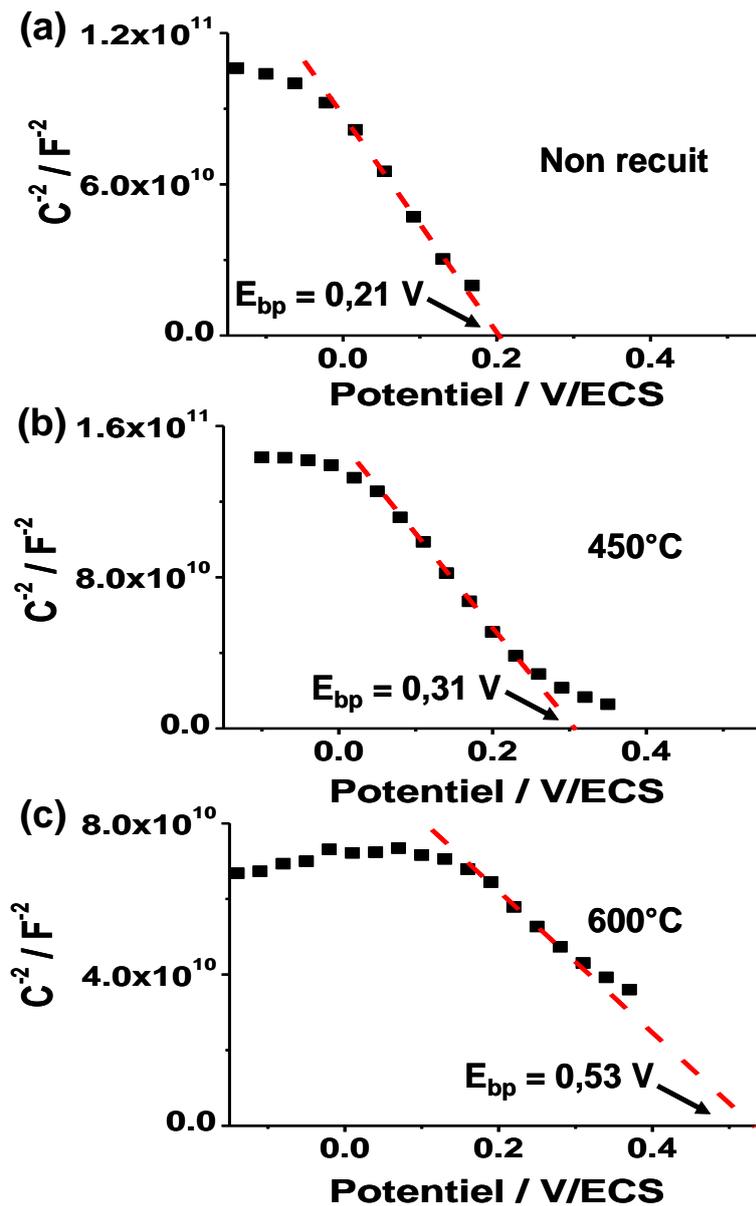


Figure 16 : Graphes de Mott-Schottky pour (a) NiO-Infra-film, (b) NiO-Infra-film(450°C) et NiO-Infra-film(600°C). Les mesures ont été effectuées à un pH de 6,3.

Nous avons ainsi, lors de ces mesures d'impédance complexe sur les films de NiO recuits à différentes températures, pu mettre en évidence l'impact de la modification de la composition du NiO (influençant la couleur du composite NiO/Ni⁰) lors du recuit à différentes températures sur le positionnement du niveau de Fermi. Le matériau NiO vert ayant un niveau de bandes plates plus profond serait alors plus adéquat à une application en DSSC (dans le but d'avoir la V_{oc} la plus importante possible). Cependant, lors de recuits à plus haute température, la chute de C^{-2} devient moins prononcée (pour un recuit à 600°C) jusqu'à ne plus être visible, traduisant, *a priori*, le passage d'un matériau semi-conducteur à un isolant. Le gain en potentiel serait ainsi contrebalancé par la perte de conductivité du matériau.

d) Impact du Ni° sur la conductivité de NiO

Nous avons effectué des mesures de conductivité sur les échantillons NiOh-poudre(T) (c'est-à-dire dont le précurseur, l'acétate de nickel, a été recuit à différentes températures, $T = 450^{\circ}\text{C}$, 600°C , 750°C et 900°C , voir partie III-1a) afin de vérifier la chute de conductivité supposée.

La présence d'impureté de Ni° dans NiO en petite quantité (inférieure au seuil de percolation qui est de 33%) devrait, *a priori*, impacter la conductivité du matériau en favorisant par exemple la percolation des charges dans le matériau. Il est en effet connu dans la littérature, et largement utilisé dans le domaine des électrolytes solides pour piles à combustibles [35], que la présence de Ni° isolé aux joints dans certains matériaux augmente leur conductivité. Nous avons donc cherché à connaître l'impact de ce nickel métallique (bien que n'ayant pas de réelle information sur sa localisation dans le matériau) sur la conductivité du composé par le biais de mesures de conductivité par la « méthode des 4 pointes » [36] sur des pastilles de NiOh-poudre(T).

Ces mesures de conductivité ont ainsi été réalisées sur des portions de pastilles de NiOh-poudre(T) ($T = 450^{\circ}\text{C}$, 600°C , 750°C et 900°C) densifiées 3h à 450°C . Ces barreaux d'environ 700-1000 μm de long, 200 μm de large et 500 μm d'épaisseur, sont contactés par quatre fils d'or grâce à une colle conductrice en carbone. Deux à chaque extrémité du barreau permettent d'appliquer le courant, et deux autres fils sur une face permettent d'enregistrer la tension résultante (figure 17). La tension et le courant alors connus, la résistance est obtenue facilement selon la loi d'Ohm. Connaissant la longueur entre les fils permettant d'enregistrer la tension résultante et la section traversée S , la résistivité et ainsi la conductivité du barreau peuvent alors être calculées d'après la relation (2) et (3) respectivement.

$$\rho = \frac{S}{L} \cdot R = \frac{e \times l}{L} \cdot R \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Avec S la section, e l'épaisseur, l la largeur, R la résistance et ρ la résistivité des barreaux.

Cette technique de mesure est intéressante pour s'affranchir des résistances des fils et de contacts ainsi que des effets de surface.

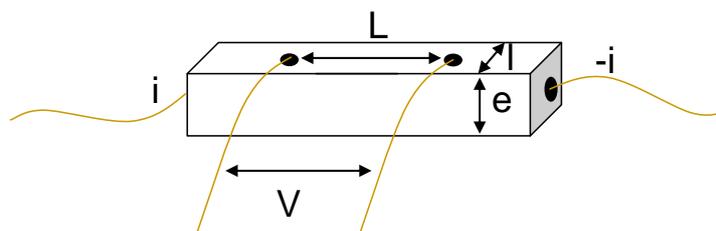


Figure 17 : Schéma de la mesure de conductivité en quatre points.

Une mesure de conductivité en température a pu être réalisée pour NiOh-poudre(450°C) (figure 18). Elle met en évidence le comportement semi-conducteur de ce matériau avec une augmentation exponentielle de la résistivité lorsque la température de mesure décroît (4).

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4)$$

La linéarité entre le logarithme de la résistivité et l'inverse de la température est ainsi vérifiée et l'énergie E_a d'activation du matériau a pu être déterminée par corrélation de la courbe. Celle-ci correspond, *a priori*, à l'énergie nécessaire à la transition d'un électron d'un niveau énergétique à l'autre (on parle généralement d'une transition d'un électron d'un Ni^{2+} à un Ni^{3+} avoisinant [v] [37] [38]). Généralement, plus elle est faible et moins le matériau est résistif. L'énergie d'activation du NiOh-poudre(450°C) noir est de 0,34 eV, comprise dans la gamme haute des valeurs généralement publiées [39][40][41], traduisant ainsi une forte résistivité de ce matériau par rapport à ceux généralement référencés. La résistivité à température ambiante est en effet de $10^5 \Omega.cm$, correspondant à une conductivité d'environ $10^{-5} S.cm^{-1}$. Remarquons que cette faible conductivité de la pastille dense traduit, *a priori*, la faible conductivité des films de NiO, et valide la recherche d'un nouveau SC_p pour remplacer ce matériau.

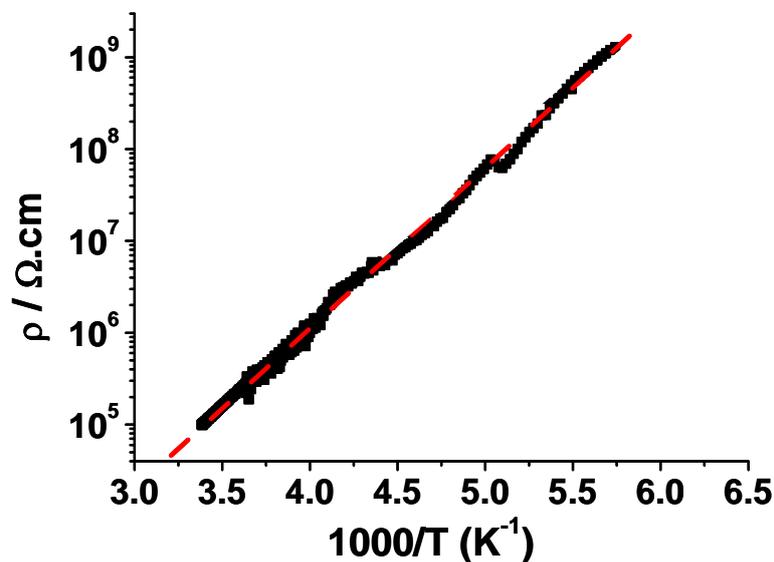


Figure 18 : Variation de la résistivité en fonction de l'inverse de la température à laquelle est réalisée la mesure sur l'échantillon de NiOh-poudre(450°C).

v Le niveau des orbitales 3d attribuées au Ni^{3+} sont généralement décrit comme étant légèrement plus bas que celui des orbitales 3d du Ni^{2+} .

Les mesures de conductivité en fonction de la température n'ont pu être réalisées que sur NiOh-poudre(450°C), les autres matériaux étant alors trop résistifs pour mesurer un quelconque courant à plus basse température.

Par contre, les mesures de résistivité à l'ambiante ont pu être effectuées sur chaque barreau de NiOh-poudre(T). La résistivité et la conductivité des échantillons en fonction de la température de recuit du précurseur $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est représentée figure 19.

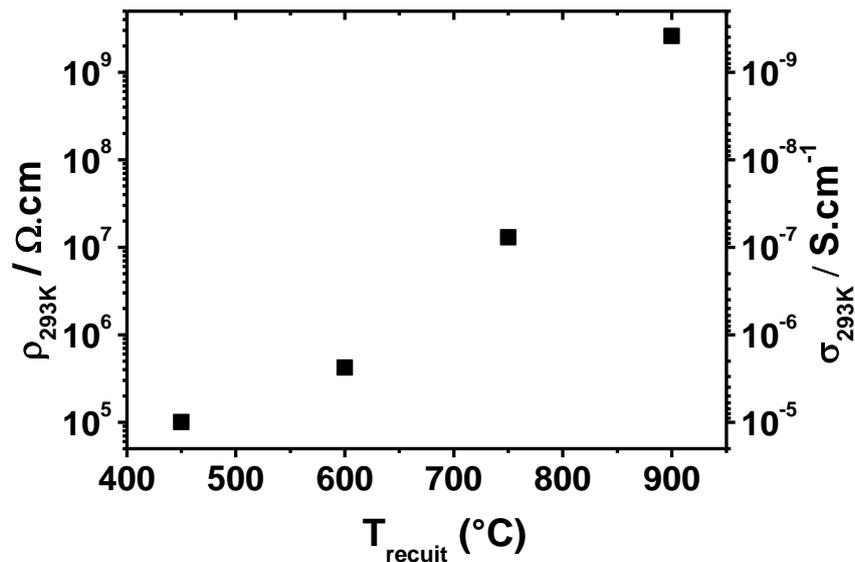


Figure 19 : Résistivité et conductivité des pastilles densifiées (3h à 450°C) de NiOh-poudre(T) ($T = 450^\circ\text{C}$, 600°C , 750°C et 900°C).

L'augmentation de la résistivité en fonction de la température de synthèse est clairement mise en évidence, la résistivité de NiO-h croît de plus de quatre ordres de grandeurs ($1,0 \cdot 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ à $2,6 \cdot 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$) lors d'une augmentation de la température de recuit de 450°C à 900°C (se rapprochant de la résistivité de $10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ référencée dans la littérature [10][14] pour un NiO vert), ce qui correspond au changement de couleur du NiO du noir au vert et à la variation de la composition du composite $\text{Ni}^\circ/\text{NiO}$ (variation de la quantité de Ni°). Il ne nous est cependant pas possible de découpler l'impact réel du Ni° et de la présence de la valence mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ sur la conductivité du matériau. En effet, il faut garder à l'esprit que la valence mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ est présente dans le matériau (lui conférant une conductivité de type p), bien que le Ni^{3+} n'ait pas été mis en évidence par XPS. Ainsi, au même titre que la concentration en Ni° , le rapport $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ diminue lors de l'augmentation de la température de recuit des NiOh-poudre(T) puisque le matériau final tend à devenir stœchiométrique. Néanmoins, il apparaît clairement, comme supposé précédemment, qu'un NiO vert est moins conducteur qu'un NiO noir. Compte tenu du fait que la faible conductivité des semi-conducteurs de type p (par rapport aux semi-conducteurs de type n) est en partie responsable des pauvres performances des DSSC_p, la

différence de résistivité entre un NiO noir et un NiO vert devrait influencer les performances des cellules à colorant.

III- 3 Impact du Ni^o sur les performances des DSSC_p à base de NiO

Nous nous sommes alors naturellement interrogés sur l'impact de la présence du Ni^o sur les performances photovoltaïques des DSSC_p à base de NiO (la présence de Ni^o a en effet été mise en évidence dans les différents matériaux utilisés en cellule à colorant dans la littérature III-1d). Cet impact pourrait être positif rendant ce matériau inévitable en DSSC_p à travers, par exemple, la formation d'une barrière de Schottky (bien qu'elle n'ait pas été mise en évidence) minimisant ainsi les recombinaisons de charges, ou par l'agrégation du Ni^o aux joints de grain favorisant le flux de porteurs de charges (l'amélioration de la conductivité pour un NiO noir à d'ailleurs été mise en évidence). Ou au contraire, cet impact pourrait être négatif en favorisant les recombinaisons de charges (*via* l'oxydation en surface du Ni^o par l'électrolyte par exemple).

a) DSSCs à base de NiO de différents teneurs en Ni^o

Dans le but de clarifier l'influence du nickel, contenu dans les films de NiO, sur les performances photovoltaïques des cellules à colorant, nous avons réalisé une série de DSSCs, à base du matériau commercial NiO-Inframat[®] à différentes teneurs en Ni^o. Pour ce faire, la poudre NiO-Inframat[®] noire a été, comme précédemment (voir partie III-2c), recuite pendant 1 h à différentes températures : 450°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C (nommées par la suite NiO-Inframat[®](T)). Après dispersion de chaque matériau dans une pâte (préparée dans les mêmes conditions que précédemment décrites au III-1a), les dépôts sérigraphiés [vi] sont recuits 30 min à 450°C. Insistons ici encore sur le changement de coloration continu du noir au vert de la poudre NiO-Inframat[®] et des films résultants en fonction de la température de recuit (figure 20) concomitant à une diminution progressive de la quantité de Ni^o dans les films de NiO.

vi Les dépôts sont réalisés sur un substrat commercial recouvert de FTO (Solems, TEC7, 10Ω).

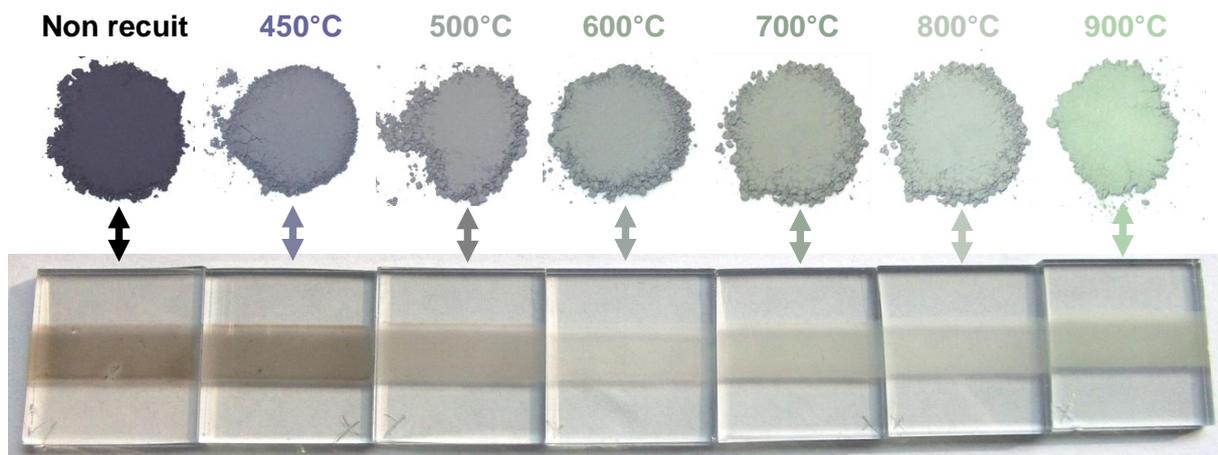


Figure 20 : Variation de la couleur des matériaux de NiO-Inframat@(*T*) recuits ou non (NiO-Inframat@) pendant 1h à différentes températures ($T = 450^{\circ}\text{C}$, 500°C , 600°C , 700°C , 800°C , 900°C) et des films correspondants.

La méthode de fabrication des photocathodes, précédemment décrite dans la partie III-1a, est très reproductible et permet ainsi d'obtenir des films de même épaisseur (environ $1\ \mu\text{m}$). Après un recuit à 450°C pendant 30 min sous air, les films sont sensibilisés par un colorant standard commercial, la coumarine C343 (C343-coumarin), par trempage durant 48h dans un bain de C343/acétonitrile (0,25 mM). Dans cette étude, le montage des cellules (Figure 21) est simplement réalisé par application d'une pression, à l'aide d'une pince, entre la photocathode, sur laquelle est déposée deux gouttes d'électrolyte, et la contre-électrode en platine (dont le dépôt par PVD réalisé au laboratoire sur un verre de montre est de l'ordre de 100 nm). L'électrolyte est ici composé du médiateur rédox I_3^-/I^- dans de l'acétonitrile (LiI à 1 M, 0,1 M dans CH_3CN).

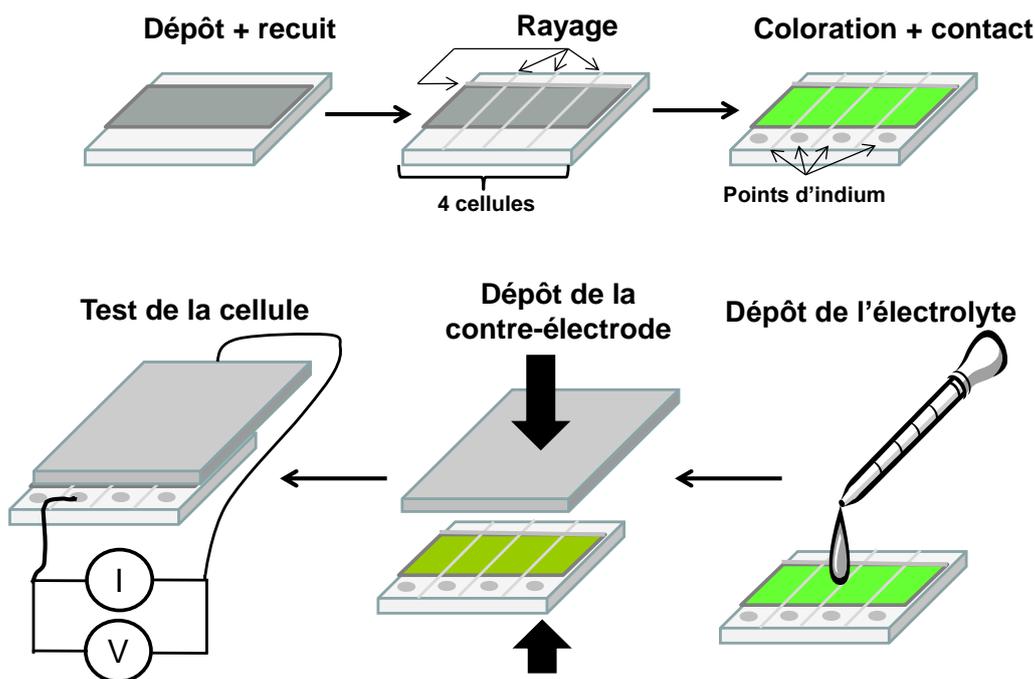


Figure 21 : Fabrication d'une cellule assemblée par simple pression. Après dépôt (et recuit) du semi-conducteur, la photocathode est rayée pour isoler la partie arrière non recouverte du matériau afin d'éviter les contacts ohmiques lors de l'ajout de la contre-électrode. Ceci nous permet aussi de réaliser plusieurs cellules en une, afin de ne pas être limité par de possibles imperfections des dépôts (bords de dépôts). Le film est ensuite coloré, puis des contacts d'indium sont réalisés par soudure afin de permettre une meilleure collection des charges. Deux gouttes d'électrolytes sont ensuite ajoutées avant d'assembler la photocathode et la contre-électrode (platine déposé par PVD) par pression. Des pinces crocodiles permettent alors d'imposer une tension à la cellule et de connaître le courant généré.

Les caractéristiques courant-tension des cellules réalisées à base des matériaux NiO-Inframat© et NiO-Inframat©(T) sont présentées figure 22 et les performances photovoltaïques sont récapitulées dans le tableau 2. Une dizaine de cellules a été réalisée pour chacun des différents matériaux, ce qui nous a permis d'extraire les potentiels en circuit ouvert (V_{oc}) moyens (figure 22b) et les densités de courant (J_{sc}) moyennes (figure 22c).

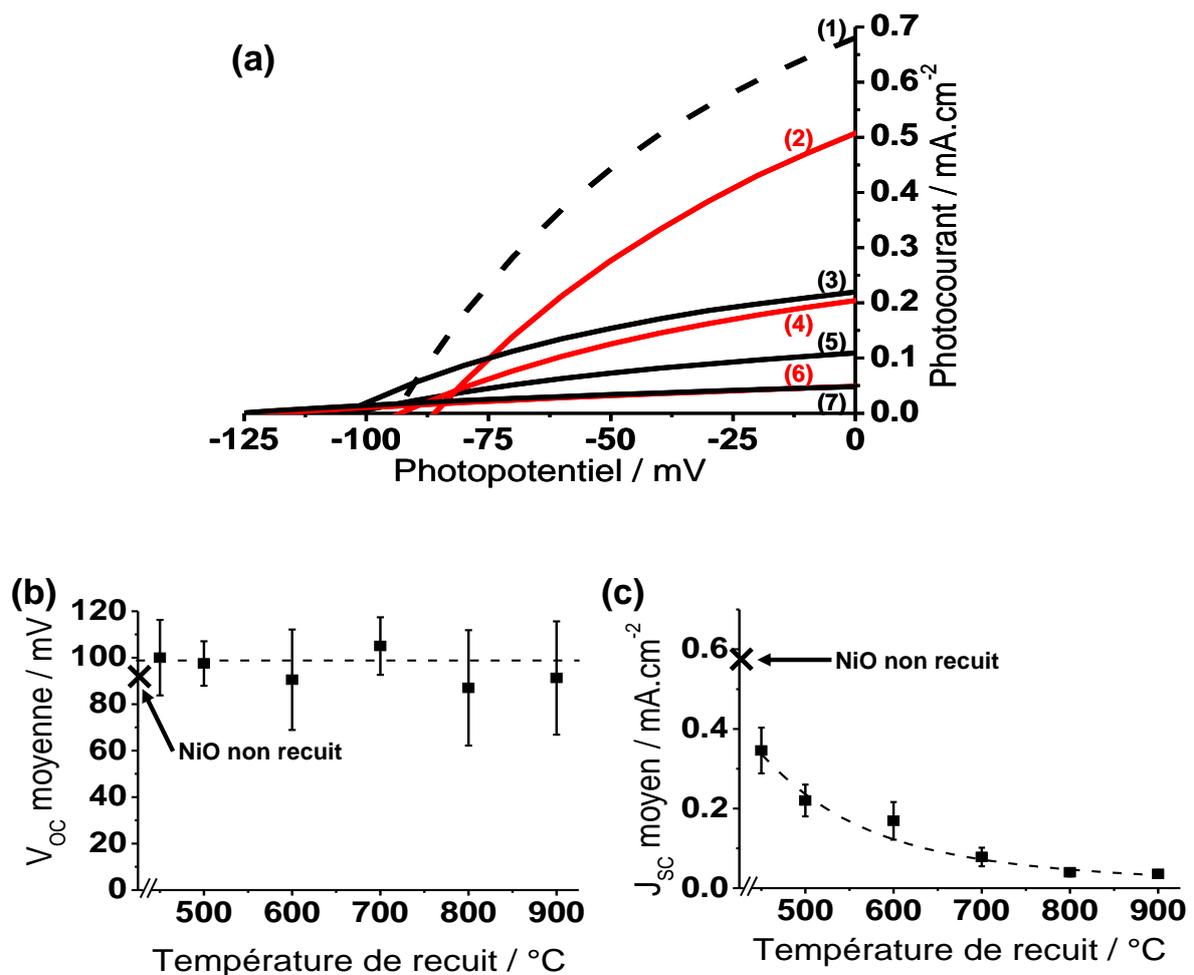


Figure 22 : (a) Courbes courant-tension des cellules à base de (1) NiO-Inframat® non recuit et de NiO-Inframat®(T) recuit à (2) 450°C, (3) 500°C, (4) 600°C, (5) 700°C, (6) 800°C et (7) 900°C. (b) Moyennes des V_{oc} obtenues sur une dizaine de cellules en fonction de la température de recuit. (c) Moyennes des J_{sc} obtenues sur une dizaine de cellules en fonction de la température de recuit. Les barres d'erreur correspondent à deux écart-types.

Il apparaît clairement que la tension en circuit ouvert des ces cellules ne varie pas selon la cellule testée et donc n'est pas dépendant de la température de recuit des échantillons de NiO-Inframat®, et donc du taux de Ni^o présent dans les films. La V_{oc} semble cependant légèrement augmentée (en valeurs maximales (figure 22a)) avec la température de recuit ce qui peut se traduire par un léger déplacement de la bande de valence du NiO. Un décalage du niveau de bandes plates a d'ailleurs été précédemment mis en évidence.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
Non recuit	95	0.662	35	0.022
450°C	85	0.489	33	0.014
500°C	105	0.212	33	0.007
600°C	95	0.198	33	0.006
700°C	105	0.106	34	0.004
800°C	115	0.047	31	0.002
900°C	115	0.038	28	0.001

Tableau 2 : Performances photovoltaïques des cellules à base de NiO-Inframat® recuit à différentes températures ou non recuit.

A l'inverse, le photo-courant diminue graduellement selon la température de recuit des poudres. Cette perte de courant est concomitante à la diminution de Ni^o dans les films de NiO-Inframat(T) (et ainsi à la variation de couleur du noir au vert). Une première hypothèse serait d'attribuer directement cette perte de courant à la diminution de la concentration en Ni^o des films de NiO. Mais cela reviendrait à omettre la variation de la taille des particules en fonction de la température de recuit générant, pour une même épaisseur, une surface spécifique moindre et donc une quantité de colorant adsorbée à la surface du NiO moindre, ce qui impacterait le photocourant délivré par les cellules.

b) Corrélation entre la surface spécifique et le photocourant généré

Afin de prendre en compte la perte de courant engendrée par la diminution induite de la surface de contact SC_p /colorant lors des différents recuits, plusieurs mesures (tailles de particules, surfaces spécifiques) ont été effectuées et corrélées. Des images MEB réalisées sur chaque poudre de NiO-Infra recuite ou non recuite ayant subi le même traitement thermique qu'en cellules (à savoir un recuit à 450°C pendant 30 min), ont clairement mis en évidence l'augmentation de la taille des particules avec la température de recuit. Des mesures de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) ont été réalisées sur ces mêmes poudres. Elles traduisent, comme attendu, une perte de surface spécifique inversement proportionnelle à la température de recuit, perte très importante dès que l'on recuit les poudres à 450°C (perte de surface de l'ordre de 50% pour un recuit à 450°C pendant 1h) jusqu'à atteindre un seuil asymptotique vers 800°C (figure 23).

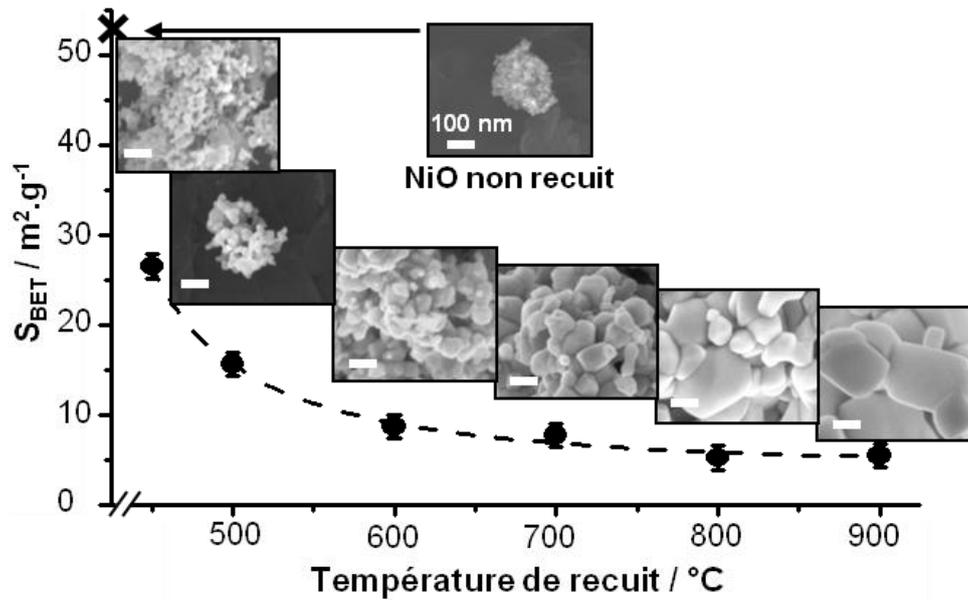


Figure 23 : S_{BET} de la poudre NiO-Inframat® non recuite ou recuite pendant 1h à différentes températures en fonction de cette température de recuit ($T = 450^{\circ}\text{C}$, 500°C , 600°C , 700°C , 800°C et 900°C). Tous les échantillons (poudres recuites ou non) ont subi le même traitement thermique que lors du recuit des cellules, à savoir un chauffage à 450°C pendant 30 min. Les images MEB de chaque échantillons sont présentées en encadrés, l'échelle est la même pour toutes les images.

La figure 24 montre clairement la corrélation entre la surface spécifique des échantillons NiO-Inframat® et NiO-Inframat®(T) (recuits à 450°C pendant 30 min) et le photocourant généré par les cellules, ce qui irait dans le sens d'un rôle spectateur du Ni° dans les performances des cellules à base de NiO.

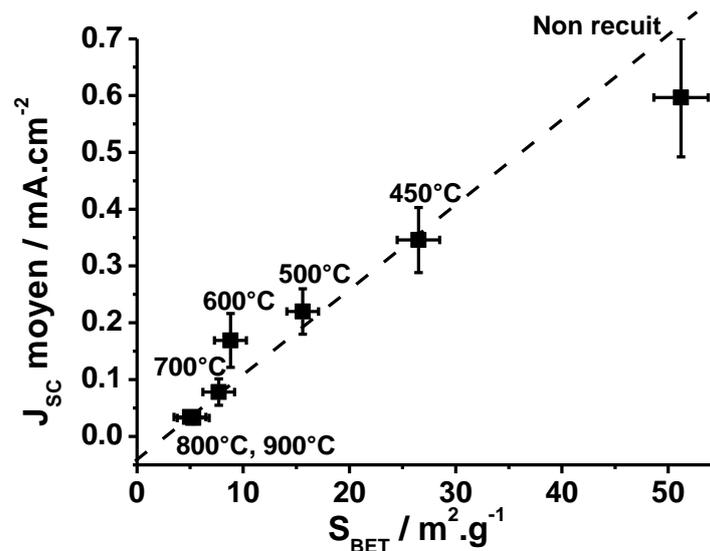


Figure 24 : Corrélation entre la surface des poudres NiO-Inframat® et NiO-Inframat®(T) ($T = 450^{\circ}\text{C}$, 500°C , 600°C , 700°C , 800°C et 900°C), puis ayant subies le même traitement thermique que lors du recuit des dépôts sérigraphiés : 450°C pendant 30 min.

c) Corrélation entre la quantité de colorant adsorbée et le photocourant généré

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé la quantité de colorant adsorbée sur les films à base de NiO-Inframat® et NiO-Inframat®(T) en fonction des températures de recuit des poudres. En effet, en supposant que la quantité de colorant est bien proportionnelle à la surface spécifique des films de NiO, puisque le photocourant généré et la surface spécifique de NiO-Inframat(T) et NiO-Inframat® (après chauffage de ces poudres à 450°C pendant 30 min) varient de façon linéaire, la quantité de colorant adsorbée devrait aussi être corrélée au photocourant généré par les cellules à base de ce matériau. Pour ce faire, les photocathodes, après caractérisation de leur propriétés photovoltaïques, ont été plongées dans 6 mL d'une solution composée de NaOH (0,1 M) dans de l'eau distillée et du méthanol (1 : 1). La désorption se fait presque instantanément. La concentration en espèces désorbées a été déterminée selon la loi de Beer-Lambert (5) par mesure d'absorption UV-visible à la longueur d'onde caractéristique de la coumarine C343 (environ 420 nm) (le coefficient d'extinction molaire ϵ de la coumarine dans le milieu de désorption a été mesuré à $36500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (figure25).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (5)$$

A, l'absorbance de la solution et c sa concentration.

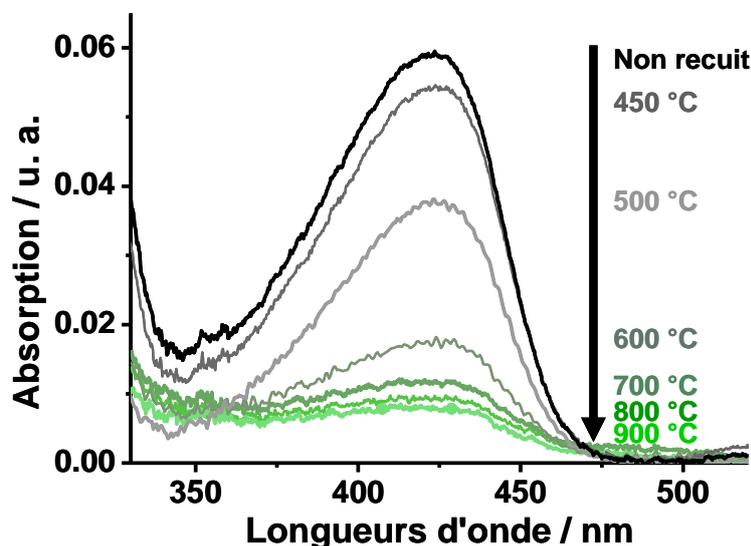


Figure 25 : Spectre d'absorption de la coumarine C343 en fonction de la température de recuit des poudres NiO-Inframat® et NiO-Infra-poudre(T) (après un traitement thermique de 30 min à 450°C).

Comme attendu, la quantité de colorant adsorbée décroît lorsque la température de recuit augmente, du fait de la perte de surface de NiO pour le greffage du colorant.

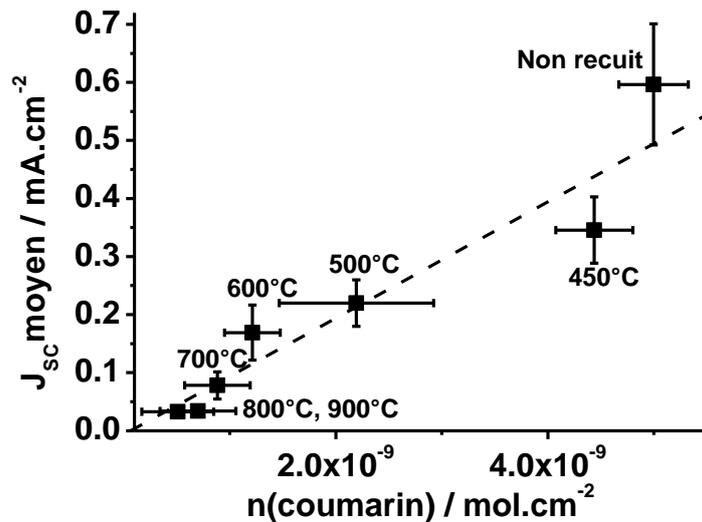


Figure 26 : Corrélation entre le J_{sc} moyen et la quantité de coumarine désorbée en fonction de la température de recuit du NiO-Infra.

Finalement, la figure 26 démontre sans ambiguïté la relation linéaire entre la quantité de colorant adsorbée à la surface de NiO-Infra(T) et le photocourant délivré par les cellules. La diminution du J_{sc} est ainsi principalement due à l'accroissement de la taille des particules lors de l'augmentation de la température de recuit des poudres (impliquant une diminution de la quantité de colorant adsorbé) et non à la présence de Ni^o.

Nous pouvons ainsi conclure que la présence de Ni^o dans les films de NiO n'affecte pas drastiquement les performances photovoltaïques des cellules à colorant. Ce n'est pas un facteur limitant contrairement à la taille des particules du semi-conducteur de type p qui pilote la quantité en colorant adsorbé dans les films mésoporeux de NiO. Bien que supposée, la proportionnalité entre le photocourant délivré et la quantité de colorant adsorbée n'avait jusqu'alors pas été démontrée. Il semble ainsi que la taille des particules et plus précisément la surface de contact SC_p /colorant soient des éléments clés pour obtenir de meilleures performances des cellules à colorant.

Conclusion du Chapitre III

Dans ce chapitre, nous nous sommes d'abord intéressés à l'étrange coloration noire des films de NiO utilisés comme matériau de photocathode. Il s'avère que cette coloration n'est pas principalement due à la forte présence de la valence mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ mais à la présence systématique de Ni^0 dans les films de NiO. Cette impureté a pu être mise en évidence sur les différents NiO (synthétisés de manières différentes) utilisés en DSSCs dans la littérature.

Nous nous sommes alors interrogés sur l'impact possible de ce nickel métallique sur les propriétés électroniques du matériau. Nous avons dans un premier temps vérifié que la présence de Ni^0 n'influe pas sur le caractère p de ce semi-conducteur (lors de mesures de photoélectrochimie et spectroscopie d'impédance complexe). Nous avons ensuite positionné le niveau de Fermi du NiO noir (0,33V /ECS (-5,07 eV)) sous forme de pastille dense. Puis nous avons mis en évidence la variation du potentiel de bandes plates en fonction de la couleur du composite NiO/ Ni^0 (et ainsi de sa composition). L'impact du Ni^0 sur la conductivité du NiO a aussi été étudié. Bien qu'il soit difficile de dé-corréler l'impact du Ni^0 et du Ni^{3+} sur la variation de la conductivité, il a été montré une augmentation de la résistivité lors du changement de couleur du NiO du noir au vert (voir figure 19 p94).

Nous nous sommes ensuite questionnés sur l'influence du Ni^0 sur les performances photovoltaïques des DSSCs à base de NiO. Pour ce faire, des cellules à base de NiO contenant différents teneurs en Ni^0 ont été formées et des mesures photovoltaïques ont été réalisées. Il a alors été démontré que la perte de courant, concomitante à la diminution de la quantité de Ni^0 , était en fait engendrée par une diminution de la surface de contact SC/électrolyte, rejetant ainsi un impact de la présence de Ni^0 sur les performances des DSSCs.

Connaissant maintenant le positionnement du niveau de Fermi du NiO utilisé au laboratoire en DSSC_p, nous allons pouvoir nous intéresser aux nouveaux matériaux déjà synthétisés lors de la thèse de B. Chavillon afin de connaître l'intérêt de leur utilisation en cellule à colorant en vue d'une augmentation de la V_{OC} .

Références du chapitre III

- 1 J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8940.
- 2 L. Lepleux, B. Chavillon, Y. Pellegrin, E. Blart, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8245.
- 3 F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, *Accounts Chem. Res.* **2010**, 43, 8, 1063.
- 4 C.-Y. Hsu, W.-T. Chen, Y.-C. Chen, H.-Y. Wei, Y.-S. Yen, K.-C. Huang, K.-C. Ho, C.-W. Chu, J. T. Lin, *Electrochim. Acta* **2012**, 66, 210.
- 5 X. L. Zhang, Z. Zhang, D. Chen, P. Bäuerle, U. Bach, Y.-B. Cheng, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9885.
- 6 S. Powar, T. Daeneke, M. T. Ma, D. Fu, N. W. Duffy, G. Götz, M. Weidener, A. Mishra, P. Bäuerle, L. Spiccia, U. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1.
- 7 H. L. Chen, Y. M. Lu, W. S. Hwang, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 198, 138.
- 8 N. Nakajimaa, Y. Sakisakab, *J. Electron Spectrosc.* **2005**, 144-147, 873.
- 9 G. Bochloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3039.
- 10 R. C. Korošec, P. Bukovec, *Acta Chim. Slov.* **2006**, 53, 136.
- 11 V. Biju, M.A. Khadar, *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 5779.
- 12 S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 5766.
- 13 E. Antolini, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 3335.
- 14 F. Wells : *Structural Inorganic Chemistry*, 5thEd., Clarendon press, Oxford, **1984**, p. 538.
- 15 Y. Y. Xi, D. Li, A. B. Djuricic, M. H. Xie, K. Y. K. Man, W. K. Chan, *Electrochem. Solid ST.* **2008**, 11, D56.
- 16 B. Chavillon, Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2013**.
- 17 A. Nattestad, A.J. Mozer, M.K.R. Fischer, Y.B. Cheng, A. Mishra, P. Bäuerle, U. Bach, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 31.
- 18 M. C. Biesinger, *surf. Interface Anal.* **2009**, 41, 324.
- 19 J. F. Moulder, W. F. Dickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*; Physical Electronics Inc.: Eden Prairie MN, USA **1995**.
- 20 C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, C. J. Powell, J. R. Rumble Jr, NIST Standard reference Database 20, version 3.4 (web version), 2003, <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- 21 S. Sumikura, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami, E. Suzuki, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, 1991, 1.

-
- 22 X. L. Zhang, Z. Zhang, D. Chen, P. Bäuerle, U. Bach, Y.-B. Chen, *chem. Commun.* **2012**, 48, 9885.
- 23 F. Odobel, Y. Pellegrin, E. A. Gibson, A. Hagfeldt, A. L. Smeigh, L. Hammarström, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2414.
- 24 D. Guyomard, *J. Chim. Phys.* **1986**, 83, 355.
- 25 J. He, H. Lindstrom, A. Hagfeldt and S.E. Lindquist, *Sol Energ Mat Sol C* **2000**, 62, 265.
- 26 D. M. Tench, E. J. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 164.
- 27 H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films* **1993**, 236, 27.
- 28 D. Xiong, Z. Xu, X. Zeng, W. Zhang, W. Chen, X. Xu, M. Wang, Y.-B. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 24760.
- 29 CRC Handbook of Chemistry and Physics version 2008, p. 12–114.
- 30 A. Moliton, *Electronique et photo-électronique des matériaux et composants 2*, Hermès science publications, Lavoisier, **2009**.
- 31 T. L. Chen, R. Betancur, Q. S. Ghosh, J. Maetorell, V. Pruneri, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 0113310.
- 32 J. Olivier, B. Servet, M. Vergnolle, M. Mosca, and G. Garry, *Synth. Met.* **2001**, 122, 87.
- 33 M. T. Greiner, M. G. Helander, Z.-B. Wang, W.-M. Tang, Z.-H. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 19777.
- 34 M. G. Helander, M. T. Greiner, Z. B. Wang, W. M. Tang, Z. H. Lu *J. Vac. Sci. Technol. A* **2011**, 29, 011019.
- 35 W. G. Coors, J. R. O'Brien, J. T. White, *Solid State Ionics* **2009**, 180, 246.
- 36 J. R. Bowler, N. Bowler, *Proc. R. Soc. A* **2007**, 463, 817.
- 37 T. Dutta, P. Gupta, A. Gupta, J. Narayan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, 43, 105301.
- 38 D.-J. Yun, S.-W. Rhee, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, 26, 1071.
- 39 M. Guziewicz, J. Grochowski, M. Borysiewicz, E. Kaminska, J. Z. Domagala, W. Rodkiewicz, B. S. Witkowski, K. Golaszewska, R. Kruszka, M. Ekielski, A. Piotrowska, *Opt. Appl.* **2011**, 41, 431.
- 40 H. Liu, C. Mojica-Calderon, S.B. Lyon, M.M. Stack, *Solid State Ionics* **1999**, 126, 363.
- 41 P.S. Patil, L.D. Kadam, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 199, 211.

Chapitre IV : Déterminations des niveaux de bandes plates de CuGaO_2 , LaOCuS et ZnO:N en vue d'une substitution de NiO en DSSC_p

Ce chapitre est dédié à la synthèse de CuGaO_2 , LaOCuS et ZnO:N sous la forme de nanoparticules et à leur caractérisation physique, notamment par photoélectrochimie et par spectroscopie d'impédance complexe. Outre l'identification de la nature des porteurs de charge, les potentiels de bandes plates de ces matériaux ont été déterminés. Ils varient selon la séquence $V_{bp}(\text{CuGaO}_2)(0,49\text{V/ECS}) > V_{bp}(\text{NiO})(0,33\text{V/ECS}) > V_{bp}(\text{LaOCuS})(0,26\text{ V/ECS}) > V_{bp}(\text{ZnO:N})(0,20\text{ V/ECS})$ ce qui nous a conduit à utiliser le ternaire CuGaO_2 (et ses dérivés) pour la suite de notre étude. Soulignons que même si le potentiel de bande plate du ZnO:N n'est pas favorable pour une utilisation en cellule à colorant, la confirmation apportée par nos mesures de la stabilité sur plus de deux ans du caractère du type p de cet oxyde de zinc ouvre de multiples autres perspectives d'utilisation en optoélectronique.

Nous avons discuté précédemment l'intérêt de remplacer NiO par des semi-conducteurs de type p, plus appropriés à une utilisation en cellule à colorant (voir chapitre II). Lors de la thèse de B. Chavillon [1] consacrée à la synthèse de ces matériaux, trois semi-conducteurs ont été synthétisés avec succès sous la forme de nanoparticules. Il s'agit de CuGaO_2 , LaOCuS et ZnO:N dont les propriétés photoélectrochimiques n'avaient été que partiellement sondées. Restait entre autres à positionner le niveau de Fermi de chacun d'entre eux pour avoir une idée de la V_{oc} susceptible d'être délivrée par les cellules à colorant à base de ces matériaux. Dans ce chapitre, nous nous attacherons donc à déterminer, *via* des mesures de Mott-Schottky, le potentiel de bandes plates de chacun des composés précités afin de déterminer parmi eux celui qui serait le plus intéressant en vue de remplacer NiO.

Avant de discuter les propriétés de ces matériaux, nous décrivons leurs conditions de synthèse, conditions qu'il nous a fallu optimiser avant de les étudier.

IV-1 Rappel de la synthèse des matériaux sous la forme nanoparticulaire

a) CuGaO_2

Ce matériau de la famille des delafossites a pour la première fois été synthétisé sous la forme de nanoparticules au laboratoire [2]. Cette synthèse par voie de chimie douce permet la stabilisation du cuivre au degré d'oxydation I par l'utilisation de l'éthylène glycol (EG, Fluka) comme agent réducteur (figure 1). Pour ce faire, deux solutions de nitrates de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99%) et de gallium ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99,9 %) à 1M sont réalisées séparément. *La détermination exacte des concentrations des solutions est alors effectuée par titrage pH-métriques des hydroxydes ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Ga}(\text{OH})_3$) par une solution de base (typiquement NaOH).* La solution de précurseurs est préparée de la façon suivante : 1 mmol de chaque solution de nitrate métallique est prélevée et mélangée dans un bécher à 5 mmol de KOH en solution (1M). 5 mL de l'agent réducteur (éthylène glycol, noté EG) sont ensuite versés à la solution précédente, ainsi que de l'eau distillée pour parvenir à 21 mL de solution finale correspondant à 70% du volume total de la chemise en téflon dans laquelle le mélange est transvasé. Cette chemise, alors insérée dans une bombe en acier, est placée dans une étuve puis portée à 190°C pendant 56h. Après analyse du diagramme DRX, la poudre récupérée après synthèse est constituée en grande partie de CuGaO_2 . Restent néanmoins des traces d'impuretés de cuivre métallique et de Cu_2O systématiquement présentes, qui sont éliminées par un lavage à l'ammoniaque permettant l'obtention d'une phase pure de CuGaO_2 .

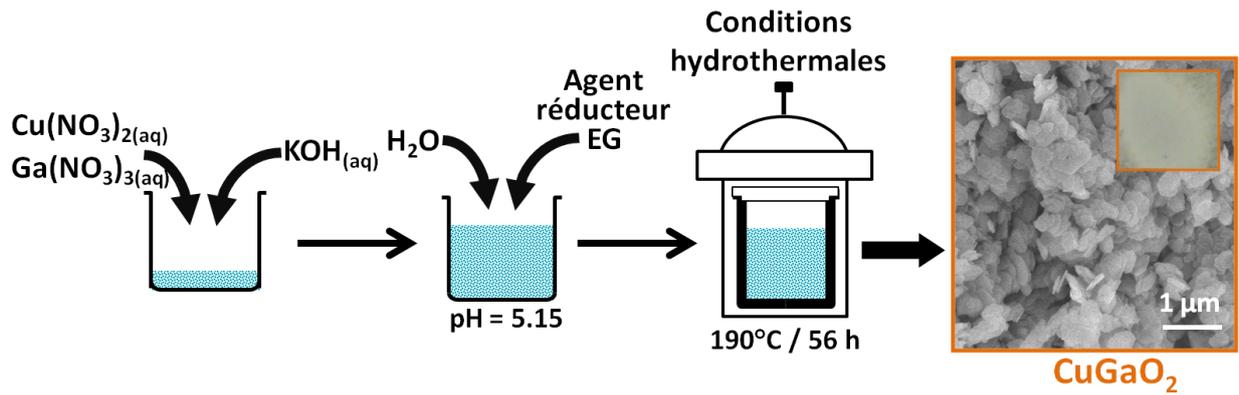


Figure 1 : Protocole de synthèse de CuGaO_2 nanoparticulaire.

Lors de cette synthèse en conditions hydrothermales (sous pression autogène), le contrôle du pH de la solution initiale est crucial pour obtenir CuGaO_2 sous une forme nanostructurée. Le pH optimal de 5,15 permet la synthèse de nano-plaquettes de la phase 3R (figure 2) du matériau. Ces plaquettes sont de forme hexagonale possédant une longueur et une épaisseur moyennes d'environ 300 nm et 40 nm respectivement. À ces échantillons correspondent des surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET de $29,5\ \text{m}^2/\text{g}$ de valeur maximale.

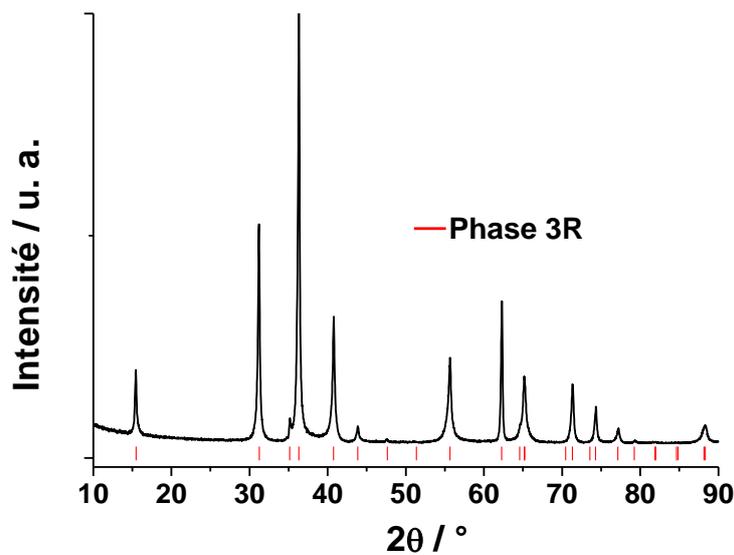


Figure 2 : Diagramme DRX d'un CuGaO_2 obtenu pour un pH de 5,15 correspondant à la phase 3R.

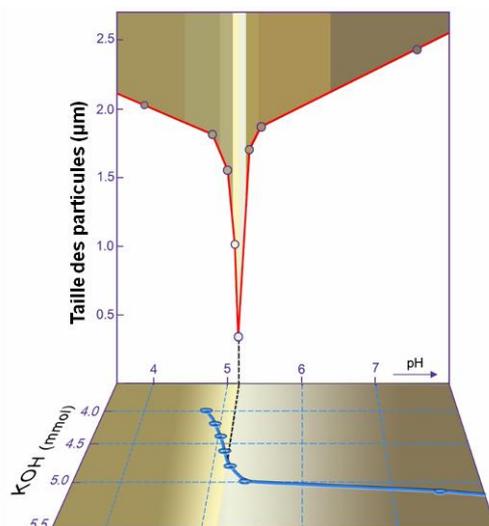


Figure 3 [1]: Variation de la taille des particules de CuGaO_2 suivant la quantité de KOH ajoutée et donc en fonction du pH de la solution initiale.

Le pH de 5,15 correspond, dans nos conditions de synthèse (21 mL total), à la précipitation exacte de toute la quantité d'ions métalliques en hydroxydes de cuivre et de gallium soit à l'ajout de 5 mmol de KOH (5 mL de la solution de 1M) pour un total de 5 mmol total d'ions métalliques (3 mmol de gallium et 2 mmol de cuivre). Dès que le pH dévie de quelques dixièmes, voire centièmes d'unité, la taille des plaquettes augmente significativement atteignant rapidement le micron et plus (figure3) avec un impact drastique sur la couleur finale de l'échantillon qui passe d'un beige foncé (voire marron) pour des tailles de particules importantes, à beige clair (voire gris clair) pour le matériau nanoparticulaire.

b) LaOCuS

La synthèse de nanoparticules de LaOCuS [3], est réalisée à partir de l'oxyde de cuivre (II) (CuO , Alfa Aesar, 99,99%), du soufre élémentaire (S , Sigma Aldrich, 99,99%) et du chlorure de lanthane hydraté ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99,99%). Le solvant, à savoir l'éthylène diamine (en, Aldrich, 99%), joue le rôle d'agent réducteur du cuivre pour permettre sa stabilisation au degré d'oxydation I. Après l'ajout de 2 mmol de chaque précurseur dans la chemise en téflon, celle-ci est remplie à 70% puis insérée dans une bombe en acier. Cette dernière est alors placée dans une étuve puis chauffée pendant 36h à 200°C (figure 4).

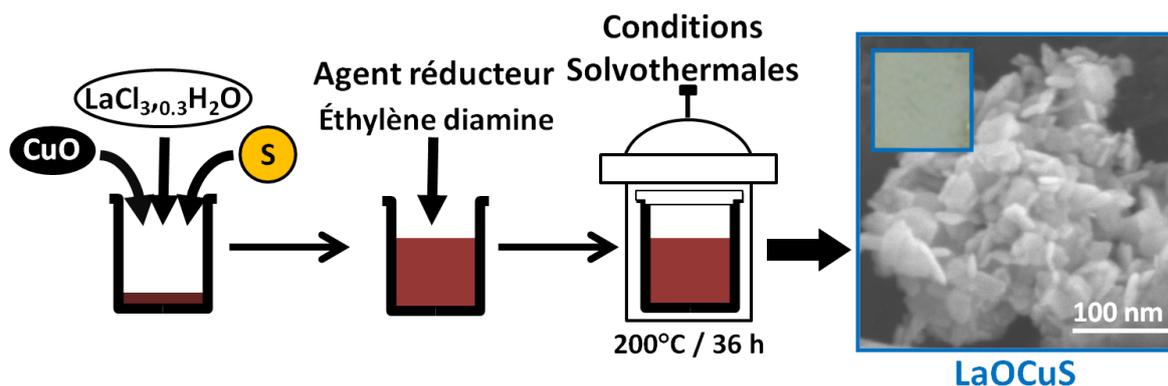


Figure 4 : Protocole de synthèse du LaOCuS nanoparticulaire.

Il est important de noter que la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel est cruciale pour obtenir une phase pure de nanoparticules de LaOCuS. En effet, l'eau stabilise l'hydroxyde de lanthane (La(OH)₃) ou l'hydroxy-chlorure de lanthane (La(OH)₂Cl) suivant sa concentration dans le milieu réactionnel. D'autre part, l'absence d'eau dans le milieu réactionnel par l'utilisation d'un chlorure de lanthane anhydre (conteneur ouvert en boîte à gants) ne conduit pas à l'obtention d'une phase pure de LaOCuS, une faible quantité d'oxy-chlorure de lanthane (LaOCl) se formant systématiquement. Pour obtenir une phase pure de nanoparticules de LaOCuS, il est nécessaire de contrôler la déshydratation du chlorure de lanthane hexa-hydraté afin d'insérer 2mmol de LaCl_{3,0.3}H₂O dans la chemise en téflon. Pour ce faire, une mesure d'ATG [i] à la température de déshydratation du précurseur est nécessaire (cette mesure est inévitable à chaque utilisation d'un nouveau lot de matériau). Les conditions de déshydratation sont de 75 h à 100°C, ce qui permet la synthèse d'une poudre de LaOCuS constituée de plaquettes gris clair de nanoparticules d'environ 100 nm de diamètre correspondant à une surface spécifique de 24,4 m²/g (mesure selon la méthode BET).

Le manque de reproductibilité de cette voie de synthèse au début de cette thèse, nous a conduit à ré-optimiser des conditions de déshydratation du chlorure de lanthane (figure 5). En effet, un léger écart aux conditions d'hydratation du LaCl₃ optimales conduit à l'obtention d'une poudre de LaOCuS marron (la couleur est, *a priori*, corrélée à la nature et à la concentration des défauts) constituée de particules plus grandes conduisant à des surfaces spécifiques plus faibles (de l'ordre de 10-15 m²/g). Ainsi, pour une déshydratation à l'étuve de 255 min à 120°C (correspondant à une formulation

i ATG : Analyse thermogravimétrique mesurant la perte de masse d'un échantillon lors du chauffage de celui-ci. Cette technique permet d'avoir une idée de l'évolution chimique de l'échantillon (perte de molécule d'eau, changement de phase...).

$\text{LaCl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), nous obtenons une poudre de LaOCuS grise constituée de nanoplaquettes de l'ordre de $50 \text{ nm} \times 5\text{-}10 \text{ nm}$ permettant d'atteindre une surface spécifique de $44 \text{ m}^2/\text{g}$ (figure 4).

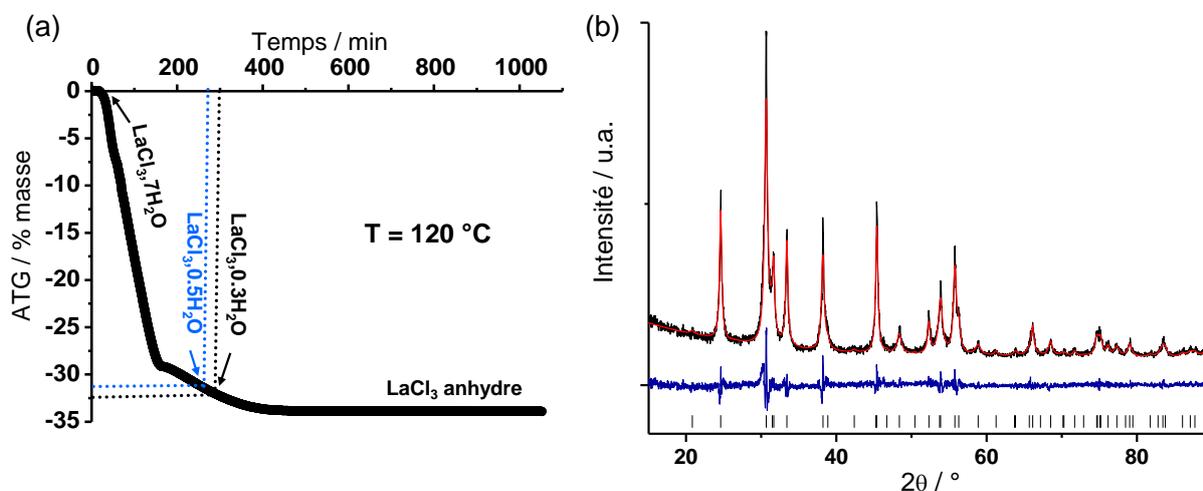


Figure 5 : (a) ATG en temps de la déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 120°C . (b) Affinement Rietveld du diagramme DRX du LaOCuS nanoparticulaire correspondant (obtenu avec $\text{LaCl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$).

c) ZnO:N

La synthèse de ZnO :N développée en collaboration avec l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR, Franck Tessier et François Cheviré) [4] fait écho à la méthode publiée par Li et al. [5]. Elle est basée sur la décomposition du peroxyde de zinc (ZnO_2) sous flux ammoniacal à basse température. Cette synthèse se base sur les études de différents dopages du ZnO (phosphore [6], arsenic [7] mais aussi azote [8]) qui tendent à montrer qu'un matériau ZnO dopé de type p ne peut être stabilisé qu'en « conditions riches en oxygène » (conditions oxydantes).

Dans la pratique, ZnO_2 est synthétisé selon la méthode de Uekawa et al. [9] à partir de 18,9 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 98%) dissous dans 150 mL d'eau distillée auquel est ajouté goutte à goutte 150 mL d'une solution à 0,93 molaire de NaOH (5,6 g de NaOH dans 150 mL d'eau distillée). Lors de cet ajout, un précipité blanc se forme. Il s'agit dans ces conditions de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Une fois récupéré par centrifugation puis lavé deux fois à l'eau (après chaque lavage la poudre est récupérée par centrifugation), ce précipité est dispersé dans une solution composée de 95 mL d'eau distillée et de 5mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30% purex pour analyse, SDS). Le mélange est alors porté à 75°C pendant 2h sous agitation. ZnO_2 sous forme de poudre nanoparticulaire (d'environ 5 nm) de couleur blanc cassé, est alors récupéré par centrifugation puis lavé une fois à l'eau distillée et une dernière fois à l'éthanol (figure 6).

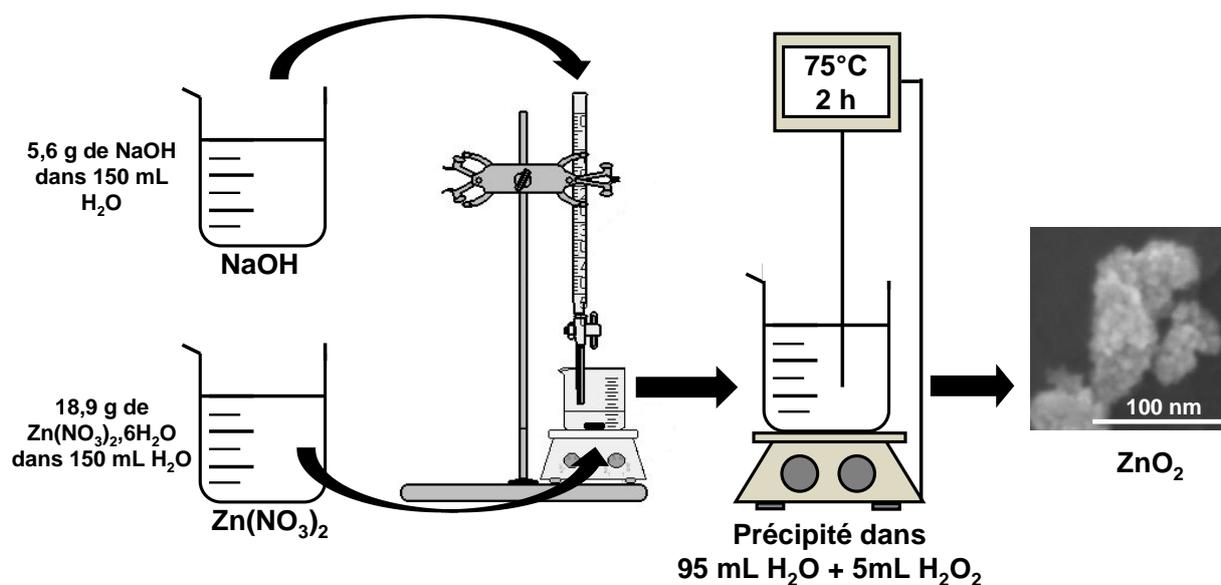


Figure 6 : Protocole de synthèse du ZnO₂.

La décomposition exothermique du ZnO₂ sous atmosphère ammoniacale est réalisée à l'ISCR selon le profil de température de la figure 7, à savoir, un premier palier de 30 min à 190°C juste avant la décomposition du ZnO₂ en ZnO (à 200°C) (à 190°C l'amorçage de la décomposition à toutefois lieu) suivi d'un second palier de 30 min à 250°C. La rampe lors de la décomposition de ZnO₂ (190°C – 220°C) est relativement faible (5°C/min) pour limiter une dispersion trop importante du matériau dans le four, la réaction de décomposition de ZnO₂ étant très exothermique. La nitruration du matériau a, *a priori*, lieu lors de cette décomposition d'après un suivi caméra. Elle se caractérise par un changement de couleur systématique du ZnO₂ blanc cassé au ZnO:N rouge-orange.

Cette voie de synthèse réalisée en conditions oxydantes permet finalement la stabilisation d'un composé ZnO:N constitué d'environ 5%at d'azote de formulation réelle Zn_{0,77}O_{0,97(2)}N_{0,09(2)} (soit Zn_{0,79}ON_{0,09}) (déterminée en couplant des mesures de dosage de l'azote et de l'oxygène à l'ISCR, des mesures de densité et des affinements Rietveld pour déterminer le volume de maille). Ce ZnO:N déficitaire en zinc est composé de nanoparticules d'environ 10 - 15 nm (figure 7).

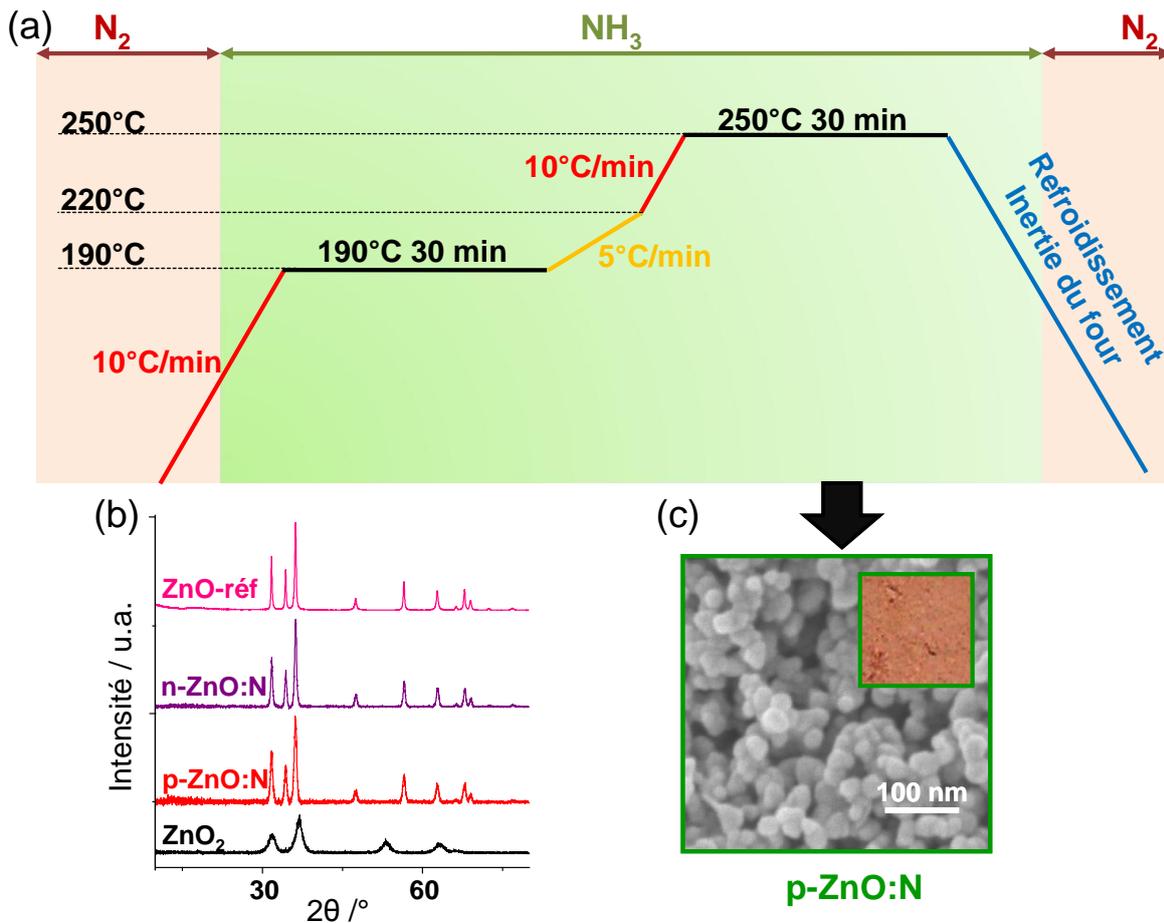


Figure 7 : (a) Protocole de synthèse de $p\text{-ZnO:N}$ à partir de ZnO_2 . (b) Diagrammes DRX du $p\text{-ZnO:N}$ et du ZnO_2 ainsi que du $n\text{-ZnO:N}$ synthétisé à plus haute température (second palier à 500°C) et du ZnO-réf (ZnO synthétisé à partir de ZnO_2 à 250°C mais sous air et recuit à 950°C pendant 2h). (c) Image MEB du précurseur et photographie du $p\text{-ZnO:N}$.

Lorsque la température du second palier croît (de 250°C à 500°C), le taux d'insertion d'azote chute rapidement, les matériaux synthétisés tendent à devenir plus riches en zinc (la formule alors calculée pour un second palier à 500°C est $\text{Zn}_{0,99}\text{O}_{1,03(2)}\text{N}_{0,02(2)}$ (soit $\text{Zn}_{0,96}\text{ON}_{0,02}$) nommé par la suite $n\text{-ZnO:N}$). Le diagramme ternaire de la figure 8, montre l'évolution de la composition (taux d'azote, d'oxygène et de zinc) du matériau obtenu. On distingue clairement que, d'une part l'azote s'insère bien dans le matériau en conditions oxydantes conformément aux données déjà publiées [8] et que, d'autre part, cette insertion suit une loi de composition. On peut supposer en première approximation (au vu de la faible variation du pourcentage d'oxygène) que la composition d'oxygène est constante (voir droite de composition de la figure 8). Ceci nous permet d'approximer par une relation simple, soit $\text{Zn}_{1-2x}\text{ON}_x$, la composition des matériaux se trouvant sur cette droite. Cette dernière traduit bien le fort déficit en zinc. Il semble, de plus, qu'une molécule d'azote insérée induise deux lacunes de zinc, ce qui n'a pour le moment pas été expliqué chimiquement.

Notons ici que le matériau stœchiométrique dit de « référence » est noté ZnO-réf. Il a été obtenu par recuit à 950°C pendant 2h d'un « ZnO » déficitaire en zinc, lui-même synthétisé à partir de ZnO₂ selon le profil thermique précédemment décrit sur la figure 7 (à 250°C).

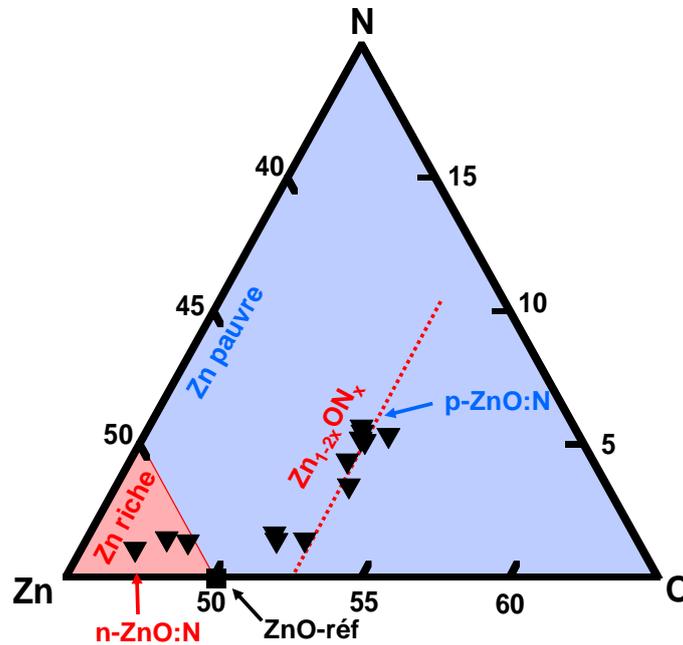


Figure 8 : Diagramme Ternaire réalisé à partir de la composition en oxygène (O), en zinc (Zn) et en azote (N) des matériaux ZnO nitrurés. Sont représentés les échantillons p-ZnO:N (synthétisé à 250°C), n-ZnO:N (synthétisé à 500°C) et ZnO-réf (synthétisé par chauffage sous air de ZnO₂ à 250°C puis recuit à 950°C pendant 2h).

La stabilisation d'un oxyde de zinc nitruré à hauteur d'environ 5% est donc possible en conditions oxydantes par la décomposition de ZnO₂ sous atmosphère ammoniacale. La conductivité de type p du matériau Zn_{0,77}O_{0,97}N_{0,09} (nommé par la suite p-ZnO:N) avait été mise en évidence à partir de premières mesures de photoélectrochimie réalisées deux ans avant le début de cette thèse. Nous avons ainsi voulu confirmer ces résultats.

En nous plaçant dans une logique de caractérisation de la nature des porteurs de charges des différents semi-conducteurs synthétisés (CuGaO₂, LaOCuS et ZnO:N contenant différents taux d'azote), des mesures de photoélectrochimie puis de spectroscopie d'impédance complexe ont été effectuées. Cette dernière méthode de caractérisation électrochimique devait, de plus, nous permettre de déterminer la position de leur niveau de bandes plates (correspondant au niveau de Fermi).

IV-2 : Caractérisation électrochimique des matériaux

a) Photoélectrochimie

Vérification de la conductivité de type p des matériaux CuGaO_2 et LaOCuS

Afin de vérifier la nature des porteurs de charge majoritaires des matériaux CuGaO_2 et LaOCuS synthétisés sous la forme de nanoparticules, des mesures de photoélectrochimie ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles réalisées sur NiO (chapitre III), à savoir un montage électrochimique à trois électrodes, une référence au calomel saturé (ECS), une contre électrode en platine et une électrode de travail constituée des différents matériaux sous forme de pastille dense. Les matériaux CuGaO_2 et LaOCuS étant relativement stables en température sous atmosphère neutre (argon ou azote), les pastilles ont été chauffées sous flux d'azote à 450°C pendant 1h. L'électrolyte utilisé est ici, comme pour NiO au chapitre précédent, constitué de perchlorate de lithium (1M) dans de l'eau distillée.

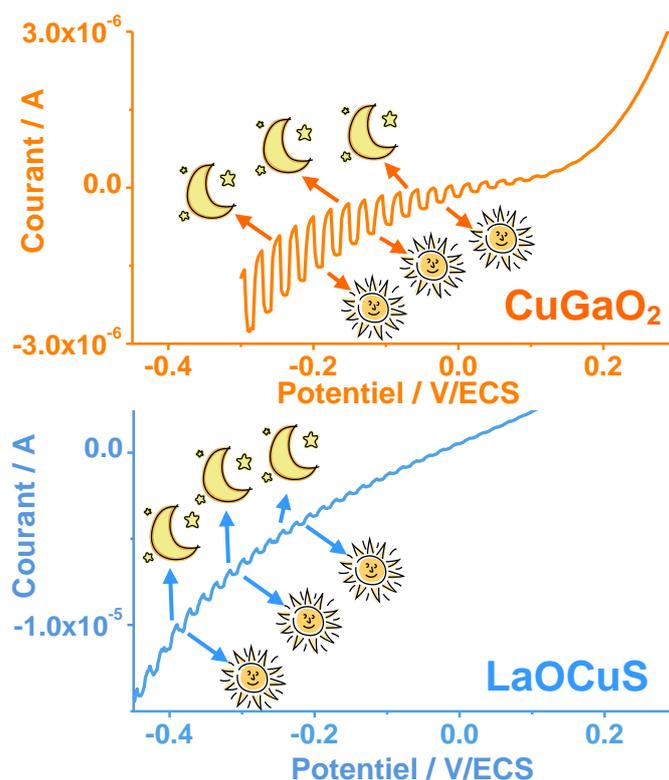


Figure 9 : Caractéristiques courant-tension des matériaux CuGaO_2 et LaOCuS synthétisés au laboratoire obtenues par photoélectrochimie (spectre solaire AM1.5).

Les caractéristiques courant-tension avec alternance des plages sous illumination (avec un lampe calibrée à AM1.5) ou au noir des matériaux sont représentés figure 9. Pour chacun de ces deux matériaux, aux faibles potentiels, l'augmentation du courant de réduction sous éclairage est visible traduisant, comme attendu, le type p de CuGaO_2 et de LaOCuS nanoparticulaires.

Impact du taux de dopage sur la nature des porteurs de charge dans ZnO:N

Des mesures de photoélectrochimie ont aussi été réalisées sur des pastilles de ZnO:N chauffées à 300°C pendant 30 min sous flux d'azote (pour éviter l'oxydation du matériau). Des échantillons contenant différents taux d'azote ont été testés, à savoir l'échantillon nommé p-ZnO:N (synthétisé à 250°C, voir partie IV-1c) de composition $\text{Zn}_{0,77}\text{O}_{0,97}\text{N}_{0,09}$ et celui nommé n-ZnO:N, (synthétisé à plus haute température (à 500°C [ii])) de formulation $\text{Zn}_{0,99}\text{O}_{1,02}\text{N}_{0,02}$. Ces mesures ont alors été comparées à celles effectuées sur le matériau de référence ZnO-réf, synthétisé par chauffage sous air de ZnO_2 à 250°C puis recuit à 950°C pendant 2h, *a priori*, de type n (dont des mesures de densité mettent en évidence une non-stœchiométrie en zinc négligeable [iii]). Les caractéristiques courant-tension obtenues sur les matériaux ZnO-réf et n-ZnO:N, proches de la stœchiométrie, attestent clairement de la présence de porteurs de charges de type n (figure 10). En effet, lors de l'illumination des pastilles, le courant d'oxydation augmente. À l'inverse, la caractéristique courant-tension enregistrée sur le matériau p-ZnO:N met en évidence, sans ambiguïté, une variation de la densité des porteurs de charges en surface, aux bas potentiels, typique d'un semi-conducteur de type p en situation de déplétion. La stabilisation d'un matériau ZnO:N de type p semble alors nécessiter, comme référencée dans la littérature [8], des « conditions riches en oxygène » (lacunes de zinc ou oxygènes sur-stœchiométrique) induites dans notre mode de synthèse par le déficit en zinc (de l'ordre de 20%). De plus, ce matériau semble stable dans le temps puisque ces mesures ont été effectuées sur une période de deux ans.

ii n-ZnO:N est synthétisé de la même manière que p-ZnO qu'au IV-1c, sous flux ammoniacal, avec un premier palier à 190°C pendant 30 minutes mais avec une température de second palier de 500°C (pendant 30 min).

iii Il est important de noter que sans nitruration (sous air) la décomposition de ZnO_2 à basse température (250°C) permet d'obtenir des nanoparticules de ZnO déficitaire en zinc (de formulation $\text{Zn}_{0,8}\text{O}$) (voir annexe 4). Un recuit à 950°C du matériau pendant 2h permet d'obtenir un ZnO qui tend vers la stœchiométrie (ZnO-réf).

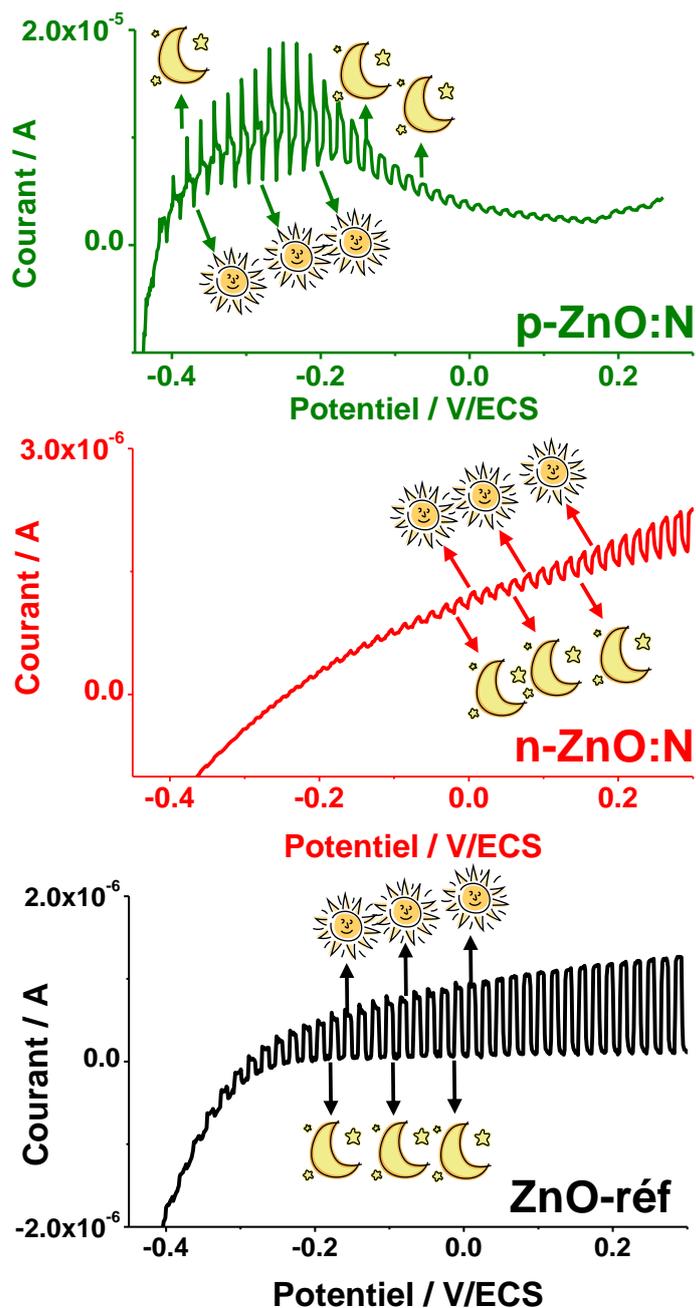


Figure 10 : Caractéristiques courant-tension obtenues par photoélectrochimie (spectre solaire AM1.5) sur p-ZnO:N, n-ZnO :N et ZnO-réf.

Afin de positionner le niveau de Fermi de chaque matériau et de pouvoir déterminer si leur utilisation est possible en cellule à colorant et, surtout, si celle-ci pourrait permettre une augmentation de la V_{oc} des DSSC_p, des mesures de Mott-Schottky ont été réalisées.

b) Positionnement du potentiel de bandes plates

Ces mesures de Mott-Schottky ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment (et que celle de NiO (chapitre III)), à savoir, à partir du même circuit électrochimique (sur des pastilles

semi-conductrices similaires) utilisé pour les mesures de photoélectrochimie mais au noir. La solution électrolytique étant la même que pour la mesure de NiO [iv], le pH est similaire (d'environ 6,3), ce qui nous permettra de comparer directement les niveaux de bandes plates mesurés sur chacun des matériaux.

Le domaine de potentiels sondés est compris entre -0,2 V et 0,5 V/ECS avec à chaque tension U appliquée une gamme de fréquences enregistrées comprises entre 10 Hz à 100 kHz et une amplitude U_0 de 5 mV ($u(t) = U + U_0 e^{j(\omega t + \phi_u)}$, voir chapitre II). Les diagrammes de Nyquist alors obtenus ont été analysés à hautes fréquences (1 kHz – 100 kHz) pour s'affranchir des phénomènes de surface et de diffusion. Ceux-ci ont alors été modélisés par une résistance en série avec un CPE et la capacité équivalente a pu être déterminée (chapitre II). De ces mesures a été déduite l'évolution de C^{-2} en fonction du potentiel imposé.

Potentiels de bandes plates de CuGaO₂ et de LaOCuS

Les diagrammes de Nyquist ainsi que les graphes de Mott-Schottky (chapitre II) obtenus sur les matériaux CuGaO₂ et LaOCuS sont représentés figure 11. Comme attendu, les pentes négatives de chacun de ces graphes confirment sans ambiguïté la semi-conductivité de type p (déjà déterminée lors des mesures de photoélectrochimie) des deux TCO_p.

Remarquons un décalage progressif des droites du diagramme de Nyquist obtenues avec LaOCuS, traduisant une modification de la résistance en série lors de la variation du potentiel imposé. Ceci semble indiquer une modification de la surface du matériau qui pourrait être provoquée par une adsorption d'espèces en surface ou une réactivité de celle-ci. Cette modification des états de surface induit un saut de pente vers 0,1 V/ECS où la première partie de la pente ($V < 0,1V/ECS$) peut, semble-t-il, être attribuée au « bulk » et la deuxième partie ($V > 0,1V/ECS$) à la surface du matériau. La valeur du potentiel de bandes plates du matériau (à un pH de 6,3) peut néanmoins être déterminée par extrapolation des pentes à ordonnée nulle. LaOCuS (matériau « bulk ») a donc un niveau de bandes plates d'environ 0,26V/ECS (-5,00 eV) présentant une surtension de 0,1V/ECS en surface (potentiel de surface : 0,36V/ECS). Ce potentiel est moindre que celui de NiO (0,33V/ECS), faisant de LaOCuS un matériau d'intérêt second. De ce fait, nous ne nous sommes pas intéressés aux processus chimiques pilotant le potentiel de surface (ils pourraient néanmoins être caractérisés par une étude électrochimique plus approfondie couplée à de l'analyse de surface).

iv L'électrolyte utilisé est une solution de perchlorate de lithium (1M) en milieu aqueux (pH = 6,3).

Le potentiel de bandes plates prometteur de 0,49 V/ECS (-5,23 eV) de CuGaO_2 a, quant à lui, pu être déterminé sans difficulté.

Ces potentiels de bandes plates seront par la suite alignés sur une échelle d'énergie afin de comparer le positionnement du niveau de Fermi des différents matériaux à celui de NiO ainsi qu'au potentiel d'oxydoréduction des principaux médiateurs utilisés.

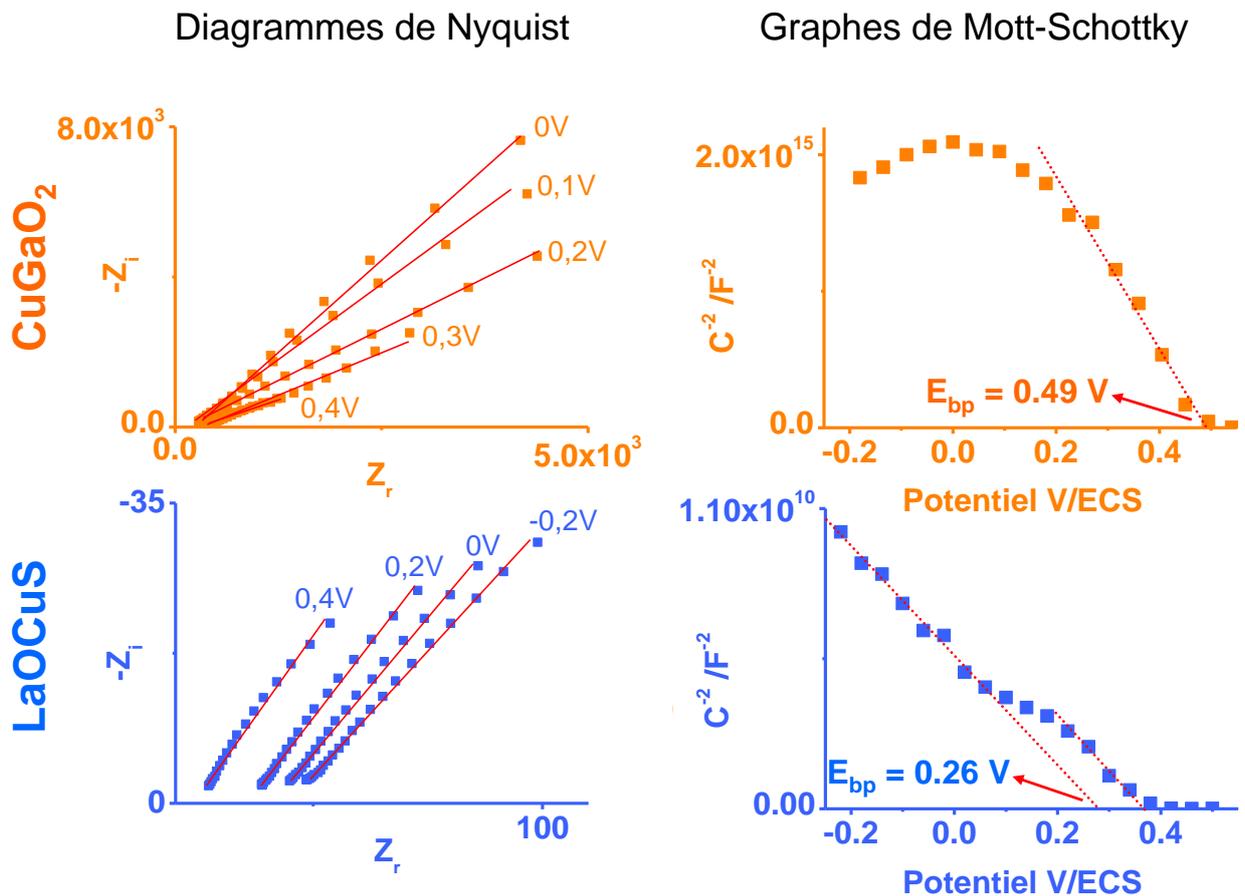


Figure 11 : Diagrammes de Nyquist et graphes de Mott-Schottky obtenus lors des mesures de spectroscopie d'impédance sur les matériaux CuGaO_2 et LaOCuS (pH = 6,3).

Impact du taux de dopage sur le potentiel de bandes plates de ZnO:N

Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont parallèlement été réalisées sur les matériaux p-ZnO:N, n-ZnO:N et ZnO-réf. Les diagrammes de Nyquist ainsi que les graphes de Mott-Schottky sont représentés figure 12.

D'une part, les pentes négative ou positives obtenues pour les échantillons p-ZnO:N, n-ZnO:N et ZnO-réf, vérifient respectivement la conductivité de type p ou n de ces matériaux, précédemment déterminée lors des mesures de photoélectrochimie. Ceci démontre, par une autre technique électrochimique, le changement du type de porteurs majoritaires (d'un type n à un type p) lors de

l'insertion d'une quantité non négligeable d'azote concomitant à la création d'une non-stœchiométrie en zinc.

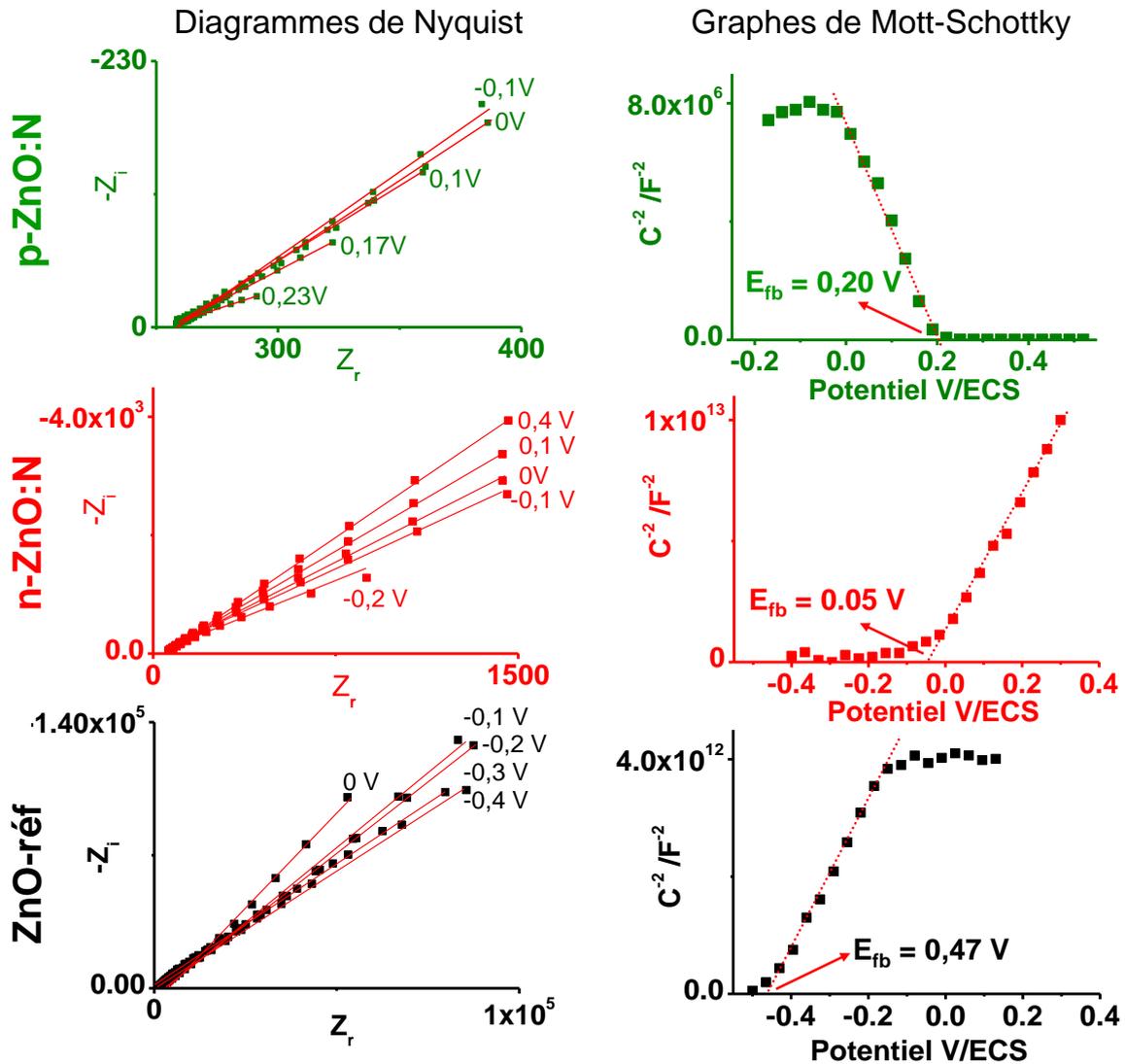


Figure 12 : Diagrammes de Nyquist et graphes de Mott-Schottky obtenus par l'étude des matériaux p-ZnO:N, ZnO-réf et n-ZnO:N.

D'autre part, le potentiel de bandes plates déterminé pour ZnO-réf, de l'ordre de -0,47 V/ECS (-4,27 eV), est en accord avec la valeur du niveau de Fermi référencé dans la littérature [10], [11]. Celui de n-ZnO:N est quant à lui décalé à plus basse énergie, plus proche du niveau de bandes plates du ZnO:N de type p (p-ZnO:N). Il s'avère ainsi que la nitruration de l'oxyde de zinc induit un décalage progressif de son niveau de Fermi à -0,05V/ECS (-4,69 eV) pour un ZnO:N de type n (n-ZnO:N synthétisé à plus haute température), jusqu'à 0,20 V/ECS (-4,94 eV) pour un ZnO:N de type p (p-ZnO:N) correspondant à un décalage total de 0,67 eV par rapport au matériau de référence. Le basculement du type de porteurs majoritaires a ainsi lieu entre -0,05 V/ECS (-4,69 eV) et 0,2V/ECS (-4,94 eV), soit pour un décalage du niveau de Fermi aux alentours de 0,45 eV à 0,67 eV par rapport à au matériau référence (figure 13).

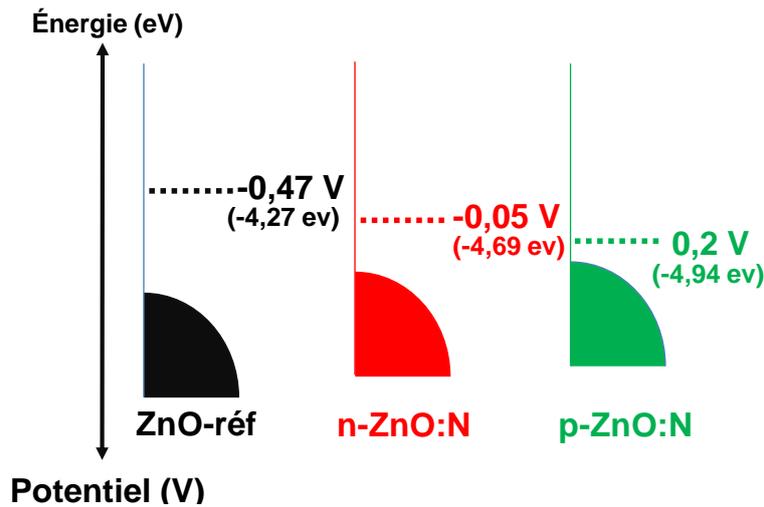


Figure 13 : Représentation schématique des niveaux énergétiques des matériaux ZnO-réf, n-ZnO:N et p-ZnO:N.

Il semble clair, d'après ces mesures de photoélectrochimie et de spectroscopie d'impédance complexe, que la stabilisation d'un oxyde de zinc de type p dopé à l'azote ne peut se faire, dans nos conditions, qu'à travers un fort taux de dopage à l'azote dans l'oxyde de zinc permis en « conditions riches en oxygène » (équivalent à des conditions pauvres en zinc). Ce dopage se traduit alors par un glissement progressif du niveau de Fermi du matériau, glissement, *a priori*, induit par la formation de niveaux accepteurs dus à l'azote (qui viennent piéger le niveau de Fermi).

Comparaison finale

Ces mesures de spectroscopie d'impédance complexe nous ont permis de mettre en évidence un positionnement des niveaux de Fermi de chaque matériau de type p ($E_{bp}(\text{CuGaO}_2) = 0,49 \text{ V/ECS} (-5,23 \text{ eV})$, $E_{bp}(\text{LaOCuS}) = 0,26 \text{ V/ECS} (-5,00 \text{ eV})$, $E_{bp}(\text{p-ZnO:N}) = 0,20 \text{ V/ECS} (-4,94 \text{ eV})$) compatible avec une utilisation en cellule à colorant, puisque ceux-ci sont plus profonds que le potentiel d'oxydoréduction des médiateurs rédox utilisés au laboratoire, de l'ordre de $0,1 \text{ V/ECS} (-4,84 \text{ eV})$ pour les couples iodure/triiodure ($0,15 \text{ V/ECS}$) ou $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $[\text{co}(\text{dtb-bpy})_2]^{2+/3}$ ($0,11 \text{ V/ECS}$) [12]) devant permettre l'instauration d'une tension électrique (figure 14).

Cependant, p-ZnO:N a un potentiel de bandes plates plus bas que celui de NiO, ce qui limite drastiquement son intérêt en cellule à colorant. LaOCuS a, quant à lui, un niveau de bandes plates légèrement inférieur à celui de NiO, pour une transparence et une conductivité potentielles supérieures à celles de l'oxyde référence. Nous ne nous attendons pas, *a priori*, à atteindre des photopotentiels accrus. Cependant cet oxysulfure sera testé en cellule pour juger plus en détails de l'attention à lui porter. Nous avons, par ailleurs, préféré nous focaliser sur l'étude de CuGaO_2 , compte tenu de la différence de potentiel de bandes plates entre ce matériau et NiO. Ceci laisse alors

supposer une augmentation de la V_{oc} des DSSC_p, lors de l'utilisation du composé de la famille des delafossites, de 160 mV au maximum.

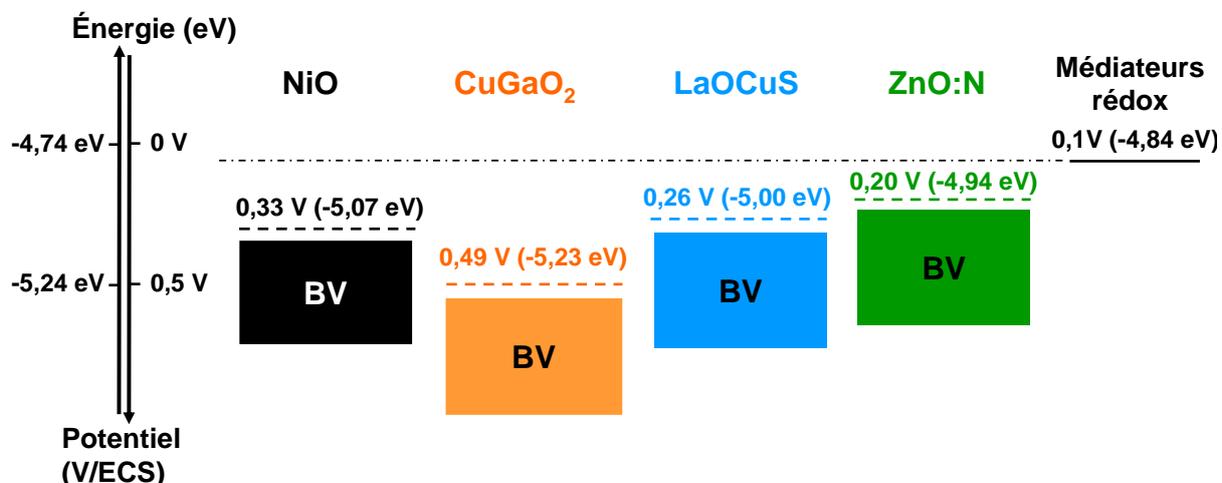


Figure 14 : Comparaison des niveaux énergétiques (niveaux de Fermi) déterminés par mesures de Mott-Schottky entre les différents matériaux.

Conclusion du chapitre IV

Nous avons lors de ce chapitre fait un inventaire des synthèses réalisées au laboratoire permettant l'obtention de nanoparticules de CuGaO₂, LaOCuS et ZnO:N par voies de chimie douce. La semi-conductivité de type p de chacun de ces matériaux a pu être mise en évidence lors de mesures de photoélectrochimie et de spectroscopie d'impédance complexe. Cette dernière technique de mesure nous a permis de déterminer le positionnement de niveau de Fermi de ces matériaux par rapport à NiO et de mettre en évidence l'intérêt de CuGaO₂ en cellules à colorant. En effet l'utilisation de ce semi-conducteur devrait permettre une amélioration de la V_{oc} des DSSC_p. Dans ce cadre, la prochaine partie sera principalement consacrée à la fabrication et à l'optimisation des DSSC_p à base de CuGaO₂. Compte tenu de l'intérêt stratégique de p-ZnO:N, nous avons notamment décidé de mener des études sur ce matériau et plus spécifiquement sur sa non-stœchiométrie en zinc. Afin de ne pas rompre la ligne directrice de ce manuscrit, j'ai fait le choix de décrire ces travaux en annexes 4 et 5.

Références chapitre IV

- 1 B. Chavillon, Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2013**.
- 2 R. Srinivasan, B. Chavillon, C. Doussier-Brochard, L. Cario, M. Paris, E. Gautron, P. Deniard, F. Odobel, S. Jobic, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5647.
- 3 C. Doussier-Brossard, B. Chavillon, L. Cario, S. Jobic, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3074.
- 4 B. Chavillon, L. Cario, A. Renaud, F. Tessier, F. Cheviré, M. Boujtita, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Smeigh, L. Hammarström, F. Odobel, S. Jobic, *J Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 464.
- 5 J. Li, R. Kykyneshi, J. Tate, A. W. Sleight, *Solid State Sci.* **2007**, 9, 613.
- 6 S. Limpijumngong, S. B. Zhang, S.-H. Wei, C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 155504.
- 7 Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, H. W. White, *J. Cryst. Growth* **2000**, 216, 330.
- 8 J. Zhang, S. Xue, L. Shao, *J. Semicond.* **2010**, 31, 043001.
- 9 N. Uekawa, J. Kajiwara, N. Mochizuki, K. Kakegawa, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **2001**, 30, 606.
- 10 G. Redmond, A. O’Keeffe, C. Burgess, C. MacHale, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11081.
- 11 T. Freund, S. R. Morrison, *Surf. Sci.* **1968**, 9, 119.
- 12 E. A. Gibson, A. L. Smeigh, .L. Le Pleux, L. Hammarström, F. Odobel, G. Boschloo, A. Hagfelte, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 9772.

Chapitre V : Cellules à colorant à base de CuGaO_2 et de LaOCuS

Ce chapitre est principalement dédié à la l'utilisation de CuGaO_2 comme photocathode dans des cellules à colorant. La réalisation de premières DSSC_p à base de ce composé nous a permis de confirmer l'impact du positionnement du niveau de Fermi du semi-conducteur sur la tension en circuit ouvert délivrée. Nos mesures montrent en effet que la V_{oc} augmente de NiO à CuGaO_2 comme le laissaient présager les mesures de potentiel de bandes plates. Nous avons alors cherché à accroître les performances photovoltaïques en améliorant la nanostructuration du matériau via l'utilisation d'un agent template (polymère P123) et la conductivité intrinsèque du matériau par dopage au magnésium. Les résultats discutés sur la base des courbes $I(V)$ enregistrées sous illumination montrent que le paramètre le plus important reste la nanostructuration. Enfin, ce chapitre décrit les premiers résultats photovoltaïques obtenus pour des cellules préparées à partir de LaOCuS .

Il a été mis en évidence au chapitre précédent l'intérêt de CuGaO_2 en cellules à colorant, compte tenu à la fois de son potentiel de bandes plates, de sa conductivité électrique et de sa transparence. Nous avons donc entrepris la réalisation des premières DSSC_p à base de CuGaO_2 . Celles-ci seront décrites dans la première partie de ce chapitre. Nous nous intéresserons par la suite à l'amélioration de ces premières caractéristiques *via* une meilleure nanostructuration du semi-conducteur et une augmentation de sa conductivité. Une preuve de concept sera finalement présentée quant à l'utilisation de LaOCuS .

V-1 : Premières cellules à base CuGaO_2

a) Fabrication des premières cellules à base de CuGaO_2 -EG

Les premiers films de CuGaO_2 ont été déposés sur des substrats en verre recouverts de FTO (25 mm × 25 mm, Solems (TEC7, 10 Ω)) par la méthode doctor blade (voir annexe 3) après formation d'une pâte de rhéologie adéquate [i]. Ces dépôts, d'environ 0,8 μm d'épaisseur, subissent ensuite un recuit à 450°C pendant 30 min sous azote (une atmosphère neutre semble nécessaire pour éviter la décomposition du CuGaO_2) pour éliminer la partie organique de la pâte, assurer la bonne adhésion du semi-conducteur au support vitreux et créer des chemins de percolation au sein du film mésoporeux. Ils sont ensuite trempés pendant 48h dans un bain de colorant constitué de la dyade PMI-NDI (dyade synthétisée au CEISAM, chapitre I) dans de l'acétone (0,25 mM). La coloration rouge des films après trempage (figure 1) met clairement en évidence la bonne chimisorption du colorant à la surface du semi-conducteur. Les photocathodes sont alors recouvertes de deux gouttes d'électrolyte, avant d'être assemblées aux contre-électrodes en platine à l'aide d'une pince par pression (chapitre III).

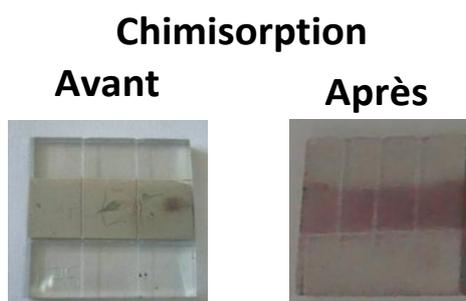


Figure 1 : Chimisorption de colorant PMI-NDI.

i La pâte utilisée lors des dépôts par doctor blade est constituée de 100 mg de CuGaO_2 dispersés dans un mélange composé de 20,5 mg de PEG 300 (Aldrich) (liant), de 4 mg d'éthyl cellulose (Aldrich) (agent rhéologique), de 2 mg d'acide 4-hydrobenzoïque (Merck) (acidifiant) et de 750 μL de 2-ethyl-1-hexanol (Aldrich) (solvant). La stabilité du matériau dans la pâte a été étudiée avant de réaliser les premiers dépôts.

L'électrolyte composé du médiateur rédox $[co(dtb-bpy)2]^{2+/3+}$ synthétisé au CEISAM (0,1 M de tris(4,4'-di-ter-butyl-2,2'-dipyridine)cobalt(III/II), 0,01M de $NOBF_4$ et 0,1M de $LiClO_4$ dans le carbonate de propylène, chapitre I) a alors été préféré à un électrolyte à base d'iodure/triiodure. Ce médiateur au cobalt conduit, en effet, à de meilleurs résultats avec NiO permettant de moindres phénomènes de recombinaison [1] et s'avère non corrosif vis-à-vis du semi-conducteur.

b) Premières performances de cellules à base de $CuGaO_2$ -EG

Les premières performances des cellules à base de $CuGaO_2$ ont été obtenues *via* des mesures courant-tension, avec et sans illumination (figure 2). Il apparaît alors clairement la naissance d'un photocourant lors de l'éclairement des photocathodes. Cette première preuve de concept a ainsi mis en évidence la possibilité d'utiliser un autre semi-conducteur que NiO en cellule à colorant [2].

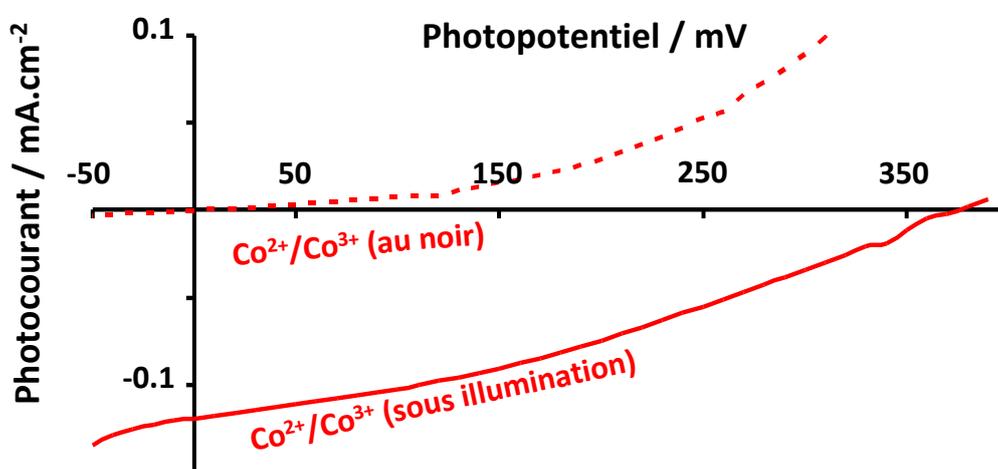


Figure 2 : Caractéristiques courant-tension d'une cellule à base de $CuGaO_2$ au noir ou sous illumination (le colorant utilisé est la dyade PMI-NDI et le médiateur rédox est $[co(dtb-bpy)2]^{2+/3+}$).

Par comparaison avec les résultats obtenus avec NiO-Inframat © (tableau 1) dans des conditions similaires, il apparaît clairement une augmentation de la V_{oc} lors de l'utilisation de $CuGaO_2$ (+ 90 mV). On peut s'étonner de cette relativement faible augmentation de tension comparée à la différence de 160 mV des niveaux de bandes plates mesurés entre les deux SC_p . Il faut cependant garder à l'esprit que cette première mesure est une preuve de concept et qu'une optimisation de chaque interface (déjà réalisée pour NiO) est nécessaire pour espérer atteindre les meilleures performances possibles avec $CuGaO_2$.

Ce résultat est néanmoins la preuve que l'utilisation d'un semi-conducteur de type p ayant une bande de valence plus profonde que celle de NiO permet d'augmenter la V_{oc} des $DSSC_p$. Cette augmentation du photopotential nous conforte ainsi dans notre stratégie de remplacement du NiO par un autre semi-conducteur de type p.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
CuGaO₂-EG	375	0,12	33	0,015
NiO-Inframat ©	285	1,20	41	0,141

Tableau 1 : Comparaison des performances photovoltaïques des cellules à base de CuGaO₂ et de NiO sensibilisées avec le colorant PMI-NDI et utilisant le complexe au cobalt comme médiateur rédox.

Le photocourant délivré par les DSSC_p à base de CuGaO₂-EG est cependant plus faible que celui des cellules à base de NiO-Inframat © (d'un facteur 10), ce qui limite en somme leurs performances globales (le rendement de conversion η des DSSC_p à base de CuGaO₂ aussi est dix fois plus faible que pour les DSSC_p à base de NiO). Ces faibles valeurs de J_{sc} peuvent néanmoins être partiellement expliquées par la moindre quantité de colorant alors adsorbée sur ce matériau, impliquant une plus faible quantité de photons absorbés. En effet, plusieurs résultats viennent étayer cette hypothèse. Tout d'abord, d'après les mesures de surface spécifique réalisées par la méthode BET, la surface développée pour une masse ou un volume donné de matériau est nettement supérieure pour NiO (150 m²/g soit 22,3.10⁻⁵cm².cm⁻³ pour NiO-Inframat© contre 30 m²/g soit 6,1.10⁻⁵cm².cm⁻³ pour CuGaO₂-EG (valeurs des poudres avant dispersion dans la pâte pour doctor blade)). Ensuite, il est clairement mis en évidence sur la figure 3a, que l'épaisseur de nos films de CuGaO₂-EG déposés par la méthode doctor blade n'est, *a priori*, pas optimale puisque plus faible que celle de NiO sérigraphiés (figure 3a, 1,6 μ m pour NiO contre 0,8 μ m pour CuGaO₂).

Finalement, des mesures de la quantité de colorant adsorbé après sa mise en solution dans un bain approprié, ont été réalisées par spectroscopie d'absorption (à la longueur d'onde caractéristique de la dyade PMI-NDI, c'est-à-dire, λ_{max} = 530 nm). Ce bain de désorption était constitué de 0,1 M de NaOH dans du DMF (avec quelques gouttes d'eau pour dissoudre le sel). Bien que le coefficient d'absorption molaire ϵ n'ait pas pu être mesuré [ii], les absorbances des bains de désorption obtenus à partir des photocathodes de CuGaO₂ et de NiO ont pu être comparées, puisqu'elles sont directement proportionnelles à la quantité de colorant adsorbé sur les films semi-conducteurs (selon la loi de Beer-Lambert). Il s'avère ainsi que la concentration de colorant dans le film de CuGaO₂ ($A = 0,008$) est nettement inférieure à celle du film de NiO ($A = 0,037$) (figure 3b). Ceci confirme notre hypothèse de départ, à savoir que le faible photocourant obtenu sur la cellule à base de CuGaO₂ par rapport à celle à base de NiO est en partie dû à une moindre quantité de colorant adsorbé, ce qui est

ii La molécule PMI-NDI étant très compliquée à purifier, nous n'avons pas obtenu une assez grande quantité pour faire la mesure du coefficient d'absorption molaire dans le mélange 0,1 M de NaOH dans le DMF.

induit par une taille et une morphologie du matériau delafossite peu adaptées (les nanoplaquettes peuvent avoir tendance à se déposer les unes sur les autres de façon à limiter la surface de contact avec le colorant alors que les poudres de NiO sont formées de nano-sphères (10 nm avant recuit) optimisant ainsi la surface spécifique du film mésoporeux).

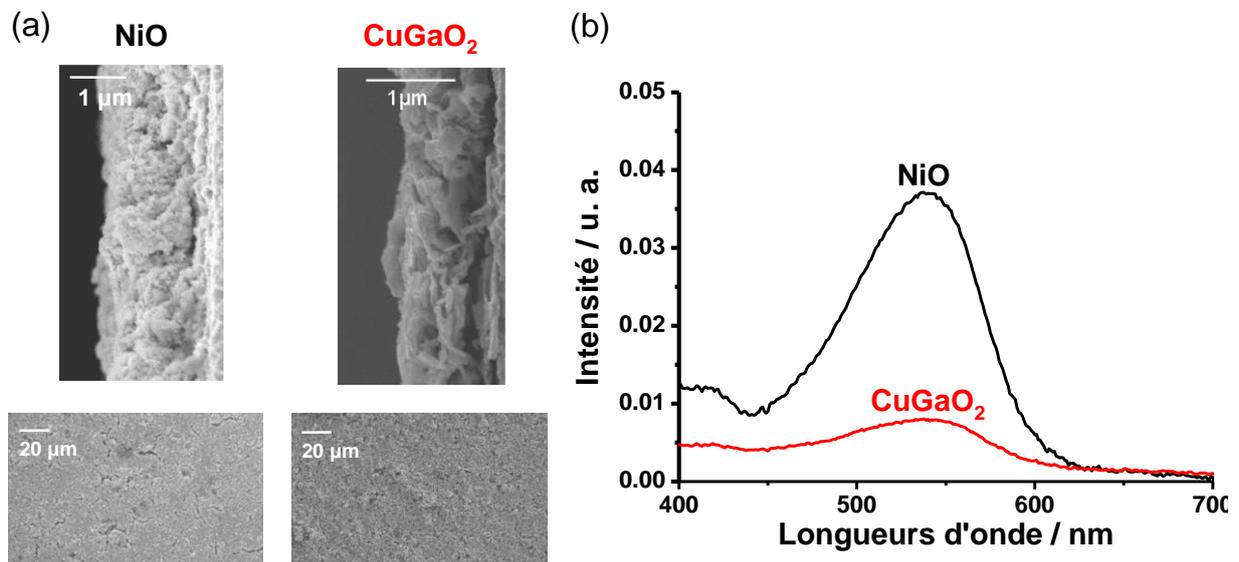


Figure 3 : (a) Image MEB des dépôts de NiO (par sérigraphie) et de CuGaO₂ (par doctor blade), vue sur la tranche et de dessus. (b) Mesures d'absorption du colorant adsorbé sur les films de NiO et de CuGaO₂.

Les facteurs de forme sont, quand à eux, relativement faibles pour les deux types de cellules (à base de CuGaO₂ et NiO), ce qui est commun à l'ensemble des DSSC_p (écart important par rapport à une cellule idéale), et est généralement imputé aux multiples réactions de recombinaisons et d'interceptions qui ont lieu dans ces cellules. Ceci laisse clairement augurer d'une possible amélioration des performances *via* une optimisation de chacune des interfaces, ce qui n'est cependant pas le but de cette thèse qui est avant tout de proposer, de synthétiser et de caractériser certaines alternatives de semi-conducteurs de type p en vue d'une amélioration, à terme, des performances des DSSC_p.

CuGaO₂ semble être un semi-conducteur prometteur pour une utilisation en cellules à colorant. Son utilisation permet en effet d'améliorer la V_{oc} des DSSC_p du fait du positionnement de son niveau de Fermi plus profond que celui de NiO. Cependant le courant délivré reste très faible (largement inférieur à celui délivré par les cellules à base de NiO). Deux stratégies chimiques fondées sur l'étude de CuGaO₂ ont alors été envisagées pour tenter d'améliorer le courant en court circuit (J_{sc}) des cellules à base de ce SC_p: la diminution de la taille de ses particules par ajout d'un agent template plus performant (le polymère P-123) ou l'amélioration de sa conductivité par dopage du matériau au

magnésium. Chacune de ces synthèses sera dans un premier temps développée et donnera lieu par la suite à de nouvelles mesures photovoltaïques.

V – 2 : Diminution de la taille des particules de CuGaO_2 : Ajout du P-123

a) Ajout du polymère P-123 à la synthèse initiale

La synthèse initiale (CuGaO_2 -EG) [3], déjà décrite au chapitre IV, utilise l'éthylène glycol qui joue alors le rôle d'agent réducteur (afin de stabiliser le cuivre au degré d'oxydation I) mais aussi d'agent template. Afin de tenter de diminuer la taille des particules de CuGaO_2 , nous avons cherché à le remplacer par un composé réducteur ayant de plus longues chaînes carbonées pour séparer au mieux les espèces en solution (principalement pour des raisons d'encombrement stérique). Notre choix s'est arrêté sur le copolymère tribloc Pluronic P-123 (Aldrich) (figure 4b) poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol) (EG_{20} - PG_{70} - EG_{20} , avec EG éthylène glycol et PG propylène glycol) connu dans la littérature pour permettre la synthèse de matériaux poreux ou nanoparticulaires [4], [5]. Ce tensioactif à longue chaîne hydrophobe PG_{70} est composé à chaque extrémité de groupement EG_{20} hydrophiles. Cette morphologie devrait ainsi permettre d'une part une bonne dispersion des espèces en solution (rôle d'agent de surface) tout en évitant la formation d'agrégats conduisant à la synthèse de particules de tailles importantes. D'autre part, l'encombrement stérique des chaînes carbonées devrait favoriser la limitation de la croissance du matériau formé.

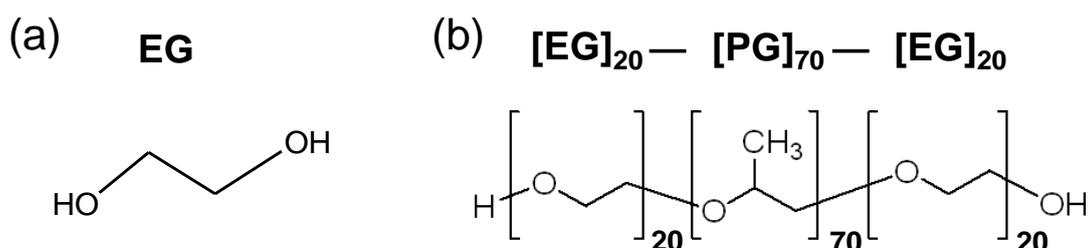


Figure 4 : Structure moléculaire de (a) l'éthylène glycol et (b) du P-123.

La synthèse modifiée est la suivante. Une solution contenant le polymère P-123 est préparée par dissolution dans de l'eau distillée. Il a été nécessaire au cours de cette thèse d'ajuster la quantité de P-123 ajouté afin de permettre la synthèse du CuGaO_2 (stabilisation du cuivre au degré d'oxydation I) tout en limitant la croissance de ces particules. Cette quantité optimale correspond à 3,6 g (0,6mmol)

de produit dissous dans 10 mL d'eau distillée. 5 mmol de NaOH (Alfa Aesar, 98%) [iii] sont ensuite ajoutées à la solution sous agitation, suivies de 1 mmol de chaque solution de nitrate de cuivre (1M) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99%) et de gallium (1M) ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, Alfa Aesar, 99,9%). Il est important que les nitrates soient versés en même temps (et en une seule fois) afin que les hydroxydes métalliques précipitent de façon simultanée sans qu'ils aient le temps de croître (l'hydroxyde cuivre précipite à plus haut pH (pH = 4) que celui de gallium (pH = 2)) [iv]. Le volume est finalement ajusté à 21 mL par ajout d'eau distillée. Le mélange final est transvasé dans une chemise en téflon, elle-même insérée dans une bombe en acier et placée à l'étuve puis portée à 190°C pendant 56h (figure 5).

Les poudres obtenues alors récupérées par filtration sous vide (à l'aide d'une membrane de nitrate de cellulose (0,1µm)) sont lavées à l'ammoniaque [v] afin d'éliminer les impuretés de cuivre métallique et de Cu_2O . Le matériau ainsi synthétisé sera nommé par la suite $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$.

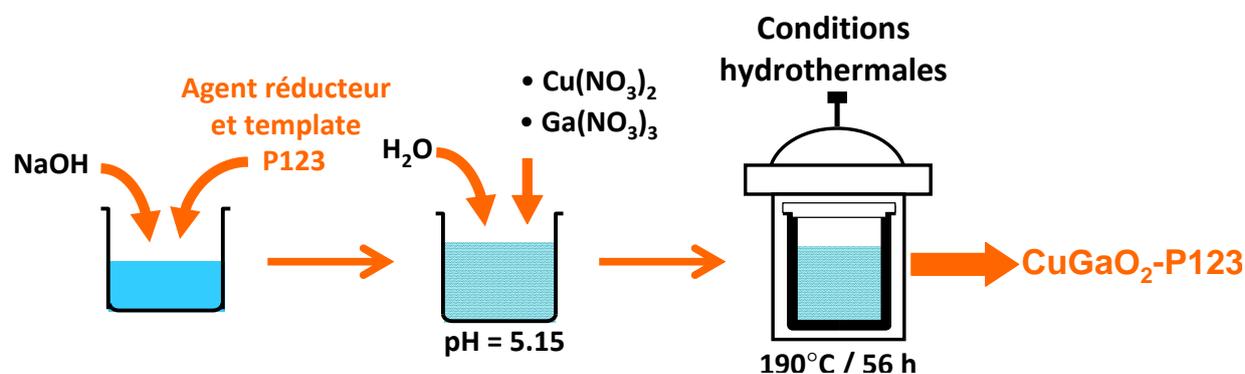


Figure 5 : Protocole de synthèse du matériau $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$.

Nous avons alors caractérisé le matériau $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$ afin de vérifier sa pureté et surtout de connaître l'impact du P-123 sur la taille des particules.

iii Lors de cette synthèse, le KOH initialement utilisé est remplacé par du NaOH, puisque nous nous sommes aperçus que celui-ci permettait d'obtenir globalement des particules de taille plus petite, pour des raisons inexplicables.

iv Notons ici que l'ajout des nitrates métalliques avant ou après le versement de la soude ne modifie ni la dispersion des hydroxydes dans la solution ni la morphologie des particules synthétisées.

v Le lavage à l'ammoniaque des poudres synthétisées consiste à disperser le matériau dans 10 mL de NH_4OH (Carlo Erba, 30%) et à laisser agiter la solution pendant 5-10 minutes. La poudre est ensuite filtrée dans une membrane en nitrate de cellulose (0,1 µm) sous vide primaire puis neutralisée avec 20 mL d'acide nitrique (Carlo Erba, 69%) dilués dans 40 mL d'eau distillée et finalement rincée avec de l'eau distillée.

b) Effet du P-123 sur la taille des particules de CuGaO_2

Diffraction des rayons X

Le matériau CuGaO_2 -P123 a, dans un premier temps, été caractérisé par diffraction des rayons X. Le diagramme DRX obtenu sur poudre, représenté figure 6a, met clairement en évidence l'obtention d'un matériau CuGaO_2 pur dont les pics de diffraction correspondent à la phase 3R (fiche ICSD 60846). Nous avons par ailleurs comparé ce diagramme avec celui correspondant à l'échantillon CuGaO_2 -EG (figure 6b). La largeur des pics de diffraction est clairement impactée par le changement d'agent template. Celle-ci (la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction) est significativement plus importante pour le matériau CuGaO_2 -P123 que pour CuGaO_2 -EG, traduisant la diminution de la taille des cristallites lors de l'utilisation du P-123 comme agent template (et réducteur).

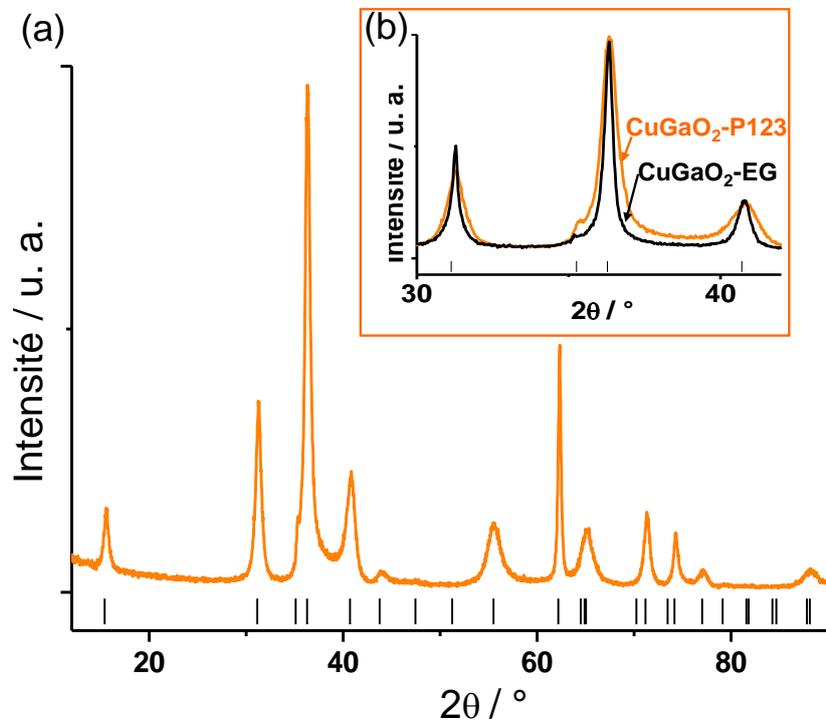


Figure 6 : Diagramme DRX (a) du CuGaO_2 -P123, (b) comparé à celui du CuGaO_2 -EG.

Au vu de la diminution importante de la taille des cristallites du CuGaO_2 lors de l'emploi du P-123, nous sommes en raison d'espérer une diminution globale de la taille des particules.

Microscopie électronique à balayage

Pour vérifier cette hypothèse, des clichés MEB ont été réalisés sur le matériau CuGaO_2 -P123 (figure 7). Ceux-ci soulignent la morphologie 2D très marquée de ces particules. Ces nanofeuillets sont relativement mal définis (non facettés), ce qui semble être induit par la présence du P-123 limitant la croissance des cristaux. De ce fait, la taille moyenne des particules (bien qu'hétérogène) est de

l'ordre de 150 – 200 nm de long avec une épaisseur de 5 nm, soit de dimensions plus petites que celles de CuGaO₂-EG (300 nm × 40 nm).

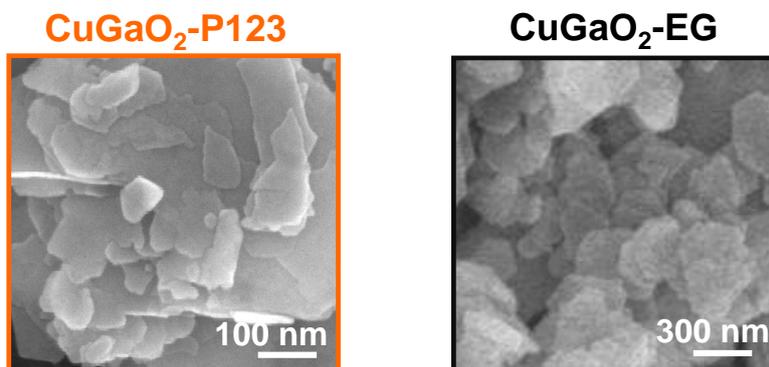


Figure 7 : Cliché MEB des particules de CuGaO₂-P123 comparé à celui du CuGaO₂-EG.

Nous nous sommes alors interrogés sur l'influence de cette diminution de taille sur la surface spécifique des particules.

Mesures de surface spécifique par la méthode BET

Des mesures de surface spécifiques selon la méthode BET ont alors été effectuées. Elles mettent en évidence une augmentation de la surface BET maximale de l'ordre de 50% ($S_{\text{BET}} = 42 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport au matériau CuGaO₂-EG ($29,5 \text{ m}^2/\text{g}$). Cependant, le contrôle difficile du pH lors des synthèses limite leur bonne reproductibilité. La surface spécifique moyenne obtenue sur plus d'une dizaine de synthèses se situe plus aux alentours de 25 - 30 m^2/g pour CuGaO₂-P123 contre 20-24 m^2/g pour CuGaO₂-EG.

Il est vrai que, lors de la synthèse, le pH du milieu réactionnel varie différemment d'une synthèse à une autre (aucune tendance n'a pu être mise en évidence) induisant une dispersion importante de la taille de particules [vi]. Il nous est alors apparu intéressant d'effectuer la synthèse en solution tamponnée afin de contrôler plus précisément le pH du milieu réactionnel.

c) Synthèse en solution tamponnée

La complexité de la synthèse de CuGaO₂ en conditions hydrothermales (utilisant de l'éthylène glycol ou du P-123) réside, en effet, dans la difficulté à contrôler le pH du milieu réactionnel. Un écart de quelques centièmes d'unité de pH, par rapport au pH idéal de 5,15 [vi], peut avoir un impact significatif sur la taille des particules formées. Afin de rendre la synthèse plus reproductible, nous avons tenté de contrôler au mieux le pH du milieu réactionnel par l'utilisation d'un tampon acétate

vi L'importance du contrôle du pH a précédemment été mise en évidence (Chapitre IV-1a). Un faible écart au pH idéal de 5,15 induit une augmentation importante de la taille des particules de CuGaO₂.

($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) de pKa égal à 4,75, proche du pH désiré de 5,15. La synthèse décrite dans la partie V-2a, utilisant le polymère P-123 comme agent réducteur et template, a ainsi été modifiée de la façon suivante (figure 8) : un mélange constitué d'acétate de sodium ($\text{CH}_3\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O}$, Normapur 99%) et d'acide acétique (Rectapur, 90%) est versé dans la solution contenant 3,6 g de P-123 dissous dans 10 mL d'eau distillée. Puis, 2 mmol de nitrates métalliques (1 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et 1 mmol de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) sont ajoutées. Les hydroxydes précipitent alors immédiatement. Afin d'obtenir un mélange final de 21 mL, suffisamment tamponné pour que le pH de 5,15 ne varie pas lors de la synthèse, les concentrations en acétate de sodium et en acide acétique ont été optimisées respectivement à 3,5M et 1,4 M. La synthèse est alors réalisée, comme précédemment, dans une bombe en acier sous pression autogène à 190°C pendant 25h. Un lavage à l'ammoniaque est, ici aussi, effectué pour éliminer les impuretés Cu_2O et Cu° . Le matériau ainsi synthétisé sera nommé par la suite CuGaO_2 -Tampon.

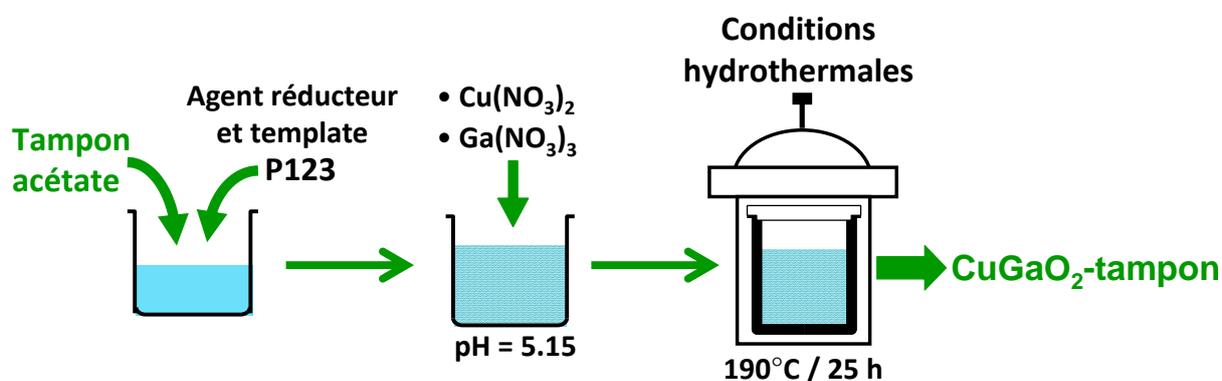


Figure 8 : Protocole de synthèse du matériau CuGaO_2 -Tampon.

Comme précédemment, différentes techniques de caractérisation ont alors été utilisées pour connaître l'impact de l'ajout d'un tampon acétate sur le matériau synthétisé.

d) Effet du tampon acétate sur la morphologie des particules de CuGaO_2

Diffraction des rayons X

Le diagramme DRX de la figure 9 indique l'existence des pics de diffraction correspondant à la phase 3R de CuGaO_2 . Par comparaison aux matériaux CuGaO_2 -P123 et CuGaO_2 -EG synthétisés en solution non tamponnée, les pics de diffraction du CuGaO_2 -Tampon sont clairement plus larges, traduisant d'une diminution de la taille des cristallites du matériau. Ceci devrait alors se traduire par une diminution de la taille des particules du CuGaO_2 synthétisé.

Cependant, différentes anomalies sont visibles sur le diagramme DRX du matériau synthétisé en solution tamponnée, tels que le décalage des pics correspondant aux plans (003) à $2\theta = 15,5^\circ$ et (006) à $2\theta = 31,2^\circ$ de la phase 3R ou encore l'apparition d'un épaulement au pic (006), vers $2\theta = 32^\circ$. Nous

nous sommes alors questionnés sur la possible présence d'impuretés dans nos poudres. Nos recherches sont restées vaines, aucun composé ne semblant pouvoir expliquer l'apparition de ce seul et unique pic supplémentaire.

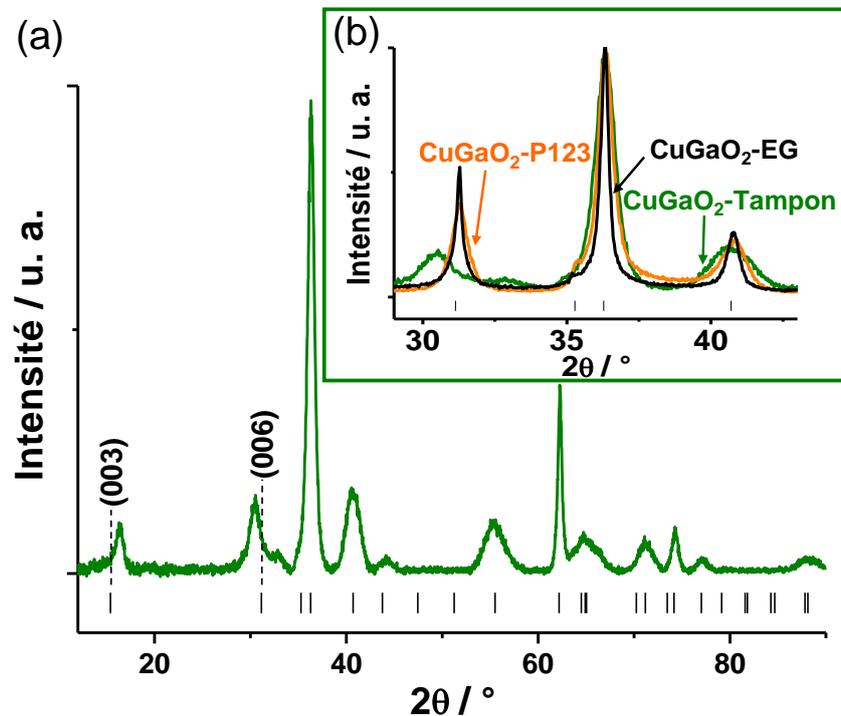


Figure 9 : Diagramme DRX (a) du $\text{CuGaO}_2\text{-Tampon}$, (b) comparé à celui du $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$. Les pics correspondant aux plans (003) et (006) sont indiqués.

Le diagramme DRX semble donc bien correspondre à une seule et même phase (de même la largeur du pic de diffraction supplémentaire semble similaire aux autres) très proche structurellement de la phase 3R de CuGaO_2 . On peut d'ores et déjà s'interroger sur la présence de défauts structuraux qui pourraient expliquer les différentes anomalies décrites ci-dessus.

Par ailleurs, ce matériau est intéressant puisque la taille des cristallites semble être plus petite que celles des composés $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$ et $\text{CuGaO}_2\text{-EG}$. Nous avons alors étudié ce matériau plus en détails, par microscopie électronique puis par des mesures de surface spécifique.

Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB réalisés sur le matériau $\text{CuGaO}_2\text{-Tampon}$ sont représentés figure 10. Des agglomérats concentriques de particules sous forme de nanoplaquettes sont clairement visibles. Leur taille, relativement disparate, est en moyenne de l'ordre de la centaine de nanomètres de long pour une épaisseur de 5 nm. Par ailleurs, aucune autre morphologie de particules pouvant indiquer la présence d'une impureté n'a pu être observée, ce qui renforce notre hypothèse, de l'existence d'un matériau $\text{CuGaO}_2\text{-Tampon}$ pur.

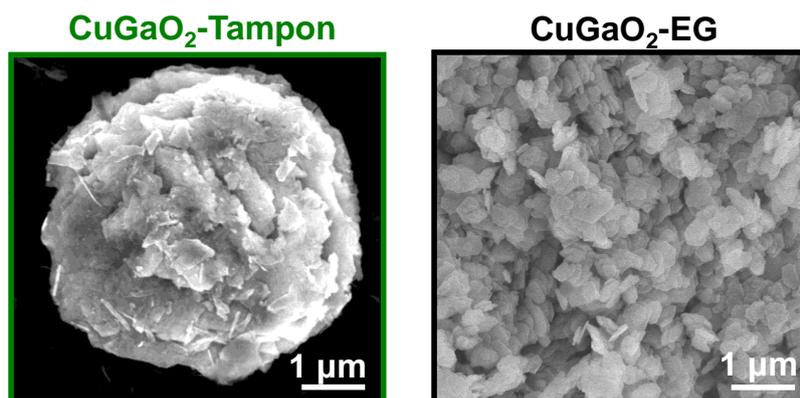


Figure 10 : Image MEB des particules de CuGaO_2 -Tampon comparée à celle du CuGaO_2 -EG.

Mesures de surface spécifique par la méthode BET

Des mesures de surface spécifique par la méthode BET ont alors été réalisées sur le matériau CuGaO_2 -tampon. Il s'avère que la surface BET de ces particules est aux alentours de $44 \text{ m}^2/\text{g}$, soit une valeur significativement supérieure à celle des composés précédents (CuGaO_2 -EG et CuGaO_2 -P123). De plus, l'écart-type de cette surface BET est faible comparé à ce que l'on peut obtenir pour CuGaO_2 -EG et CuGaO_2 -P123, ce qui met bien en évidence la reproductibilité de cette voie de synthèse. Malheureusement, le rendement de la synthèse est extrêmement faible ce qui n'a pas permis de tester ce matériau en cellule à colorant. Malgré tout, celui-ci semble structuralement intéressant, puisqu'il n'a jamais été fait état d'un tel diagramme DRX pour CuGaO_2 . Le renforcement de la nanostructuration ou la synthèse en conditions difficiles pourraient cependant induire des distorsions structurales dans le matériau pouvant s'accompagner d'un écart à la stœchiométrie. Cette idée sera discutée plus en détails par la suite.

Nous avons ainsi modifié le mode de préparation de CuGaO_2 en y ajoutant un tensioactif jouant le rôle d'agent template (en plus de son rôle d'agent réducteur) ce qui nous a permis d'atteindre des tailles de particules plus petites et d'augmenter la surface spécifique du matériau sous forme pulvérulente. Il s'est avéré que le contrôle du pH restait cependant le paramètre limitant la reproductibilité de la synthèse. La synthèse en solution tamponnée nous a alors permis d'obtenir des particules reproductibles de plus petites tailles. Cependant, elle induit la formation d'une nouvelle phase et des zones d'ombres restent à éclaircir.

V – 3 : Augmentation de la conductivité de CuGaO₂ par dopage au magnésium

Comme mentionné précédemment, la substitution d'une partie du gallium par du magnésium (de rayons atomiques comparables (la différence est de 0,1 Å)) pourrait permettre d'augmenter la concentration en trous dans le matériau (1) et par la suite d'améliorer le photocourant délivré par les DSSC_p à base de CuGaO₂.



La substitution du gallium par du magnésium par voie céramique à haute température (sous atmosphère O₂/N₂) a ainsi permis à Gall et al., [6] d'augmenter la conductivité du CuGaO₂ par un facteur deux.

a) Ajout du magnésium à la synthèse initiale

Pour ce faire, du magnésium a été ajouté, sous forme de nitrate (Mg(NO₃)₂, 6H₂O, Alfa Aesar 99,98%) (0,1M), au protocole de synthèse précédemment décrit. Celui-ci est introduit au même moment que les nitrates de cuivre et de gallium (figure 11). La quantité de magnésium versée est soustraite à celle de gallium afin d'obtenir un matériau de formulation théorique CuGa_{1-x}Mg_xO₂. Le pH de la solution est, ici encore, ajusté à 5,15 et les chemises en téflon remplies à 21 mL (70% du volume totale) sont insérées dans une bombe en acier et subissent le même traitement thermique que précédemment, à savoir, 190°C pendant 56h sous pression autogène.

Plusieurs taux de magnésium ont été ajoutés au milieu réactionnel, entre 1% et 15% de taux de substitution (figure 11). À partir d'un ajout de plus de 7% de magnésium, une impureté MgN₂O₃,4H₂O peut se former. Celle-ci est alors éliminée lors du lavage à l'ammoniaque au même titre que Cu^o et Cu₂O.

Les matériaux ainsi synthétisés seront nommés par la suite CuGaO₂:(x)Mg avec x le taux de magnésium introduit (pour un cuivre) dans la solution initiale, correspondant au taux de substitution visé.

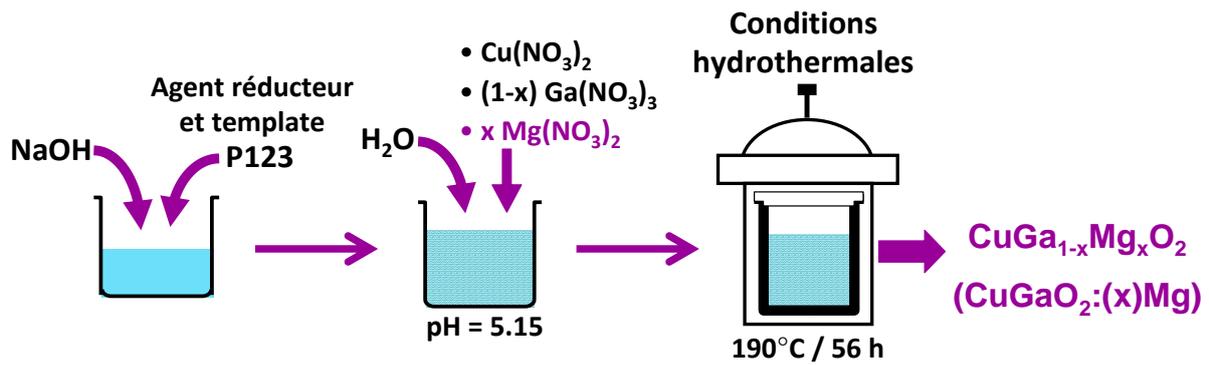


Figure 11 : Protocole de synthèse du matériau CuGaO₂:(x)Mg, x = 1%, 2%, 5%, 7%, 10%, 15%.

Afin de déterminer l'impact du magnésium sur les matériaux ainsi synthétisés, ceux-ci ont alors été caractérisés selon différentes techniques.

b) Caractérisation des matériaux CuGaO₂:(x)Mg (x = 1% – 15%)

Diffraction des rayons X

La figure 12 présente les diagrammes DRX réalisés sur les matériaux CuGaO₂:(x%)Mg. Pour de faibles taux de magnésium introduits dans le milieu réactionnel, (x = 1% et 2%), les pics de diffraction correspondent aux pics de la phase 3R de CuGaO₂.

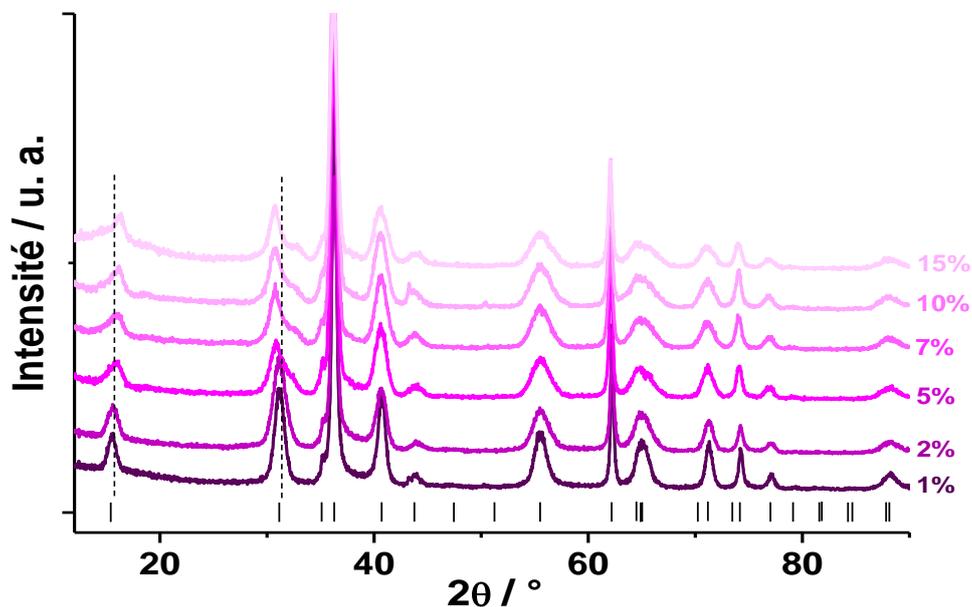


Figure 12 : Diagrammes DRX des composés CuGaO₂:(x)Mg avec x = 1%, 2%, 5%, 7%, 10%, 15%, le taux de magnésium ajouté dans le milieu réactionnel (pour un cuivre).

À partir de 5% d'ajout de magnésium dans la solution initiale, les pics correspondant aux plans (003) et (006) de la phase 3R de CuGaO₂ respectivement à 15,5° et 31°, se décalent progressivement et un

épaulement au pic (006) apparaît à environ 32°. On retrouve finalement les mêmes anomalies que celles déjà observées sur le diagramme DRX du composé CuGaO_2 -Tampon.

La figure 13 met clairement en évidence l'évolution des diagrammes DRX des composés $\text{CuGaO}_2:(x)\text{Mg}$, d'un diagramme similaire à celui du CuGaO_2 -P123 pour de faibles taux de magnésium, vers un diagramme semblable à celui du CuGaO_2 -Tampon pour de plus forts taux de dopants.

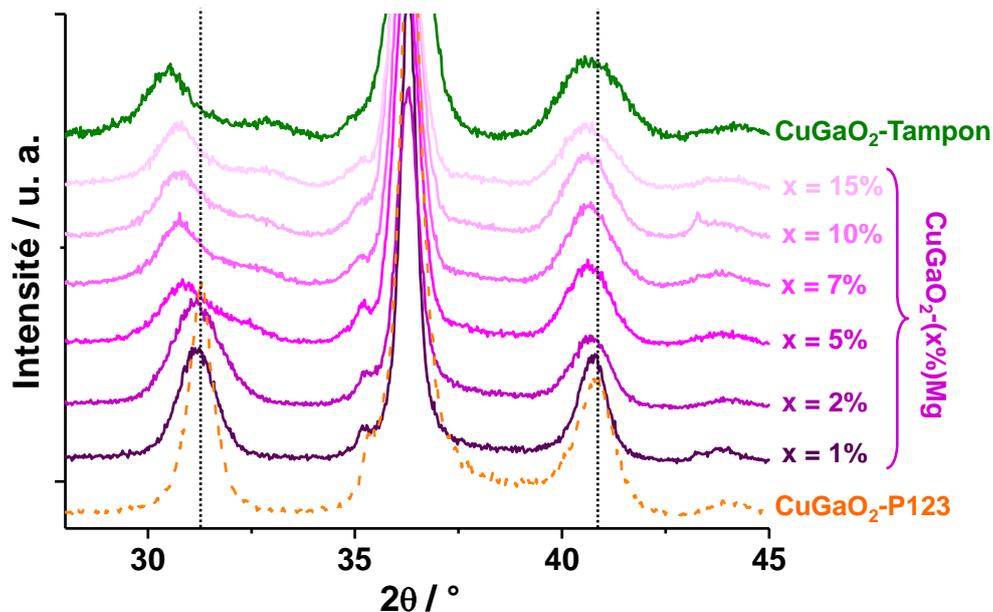


Figure 13 : DRX des composés $\text{CuGaO}_2:(x)\text{Mg}$ avec $x = 1\%$, 2% , 5% , 7% , 10% , 15% comparés aux matériaux CuGaO_2 -P123 et CuGaO_2 -Tampon.

Par ailleurs, l'élargissement des pics de diffraction est progressivement décelable lors de l'augmentation du taux de magnésium, ce qui pourrait résulter d'une diminution de la taille des cristallites ou d'une augmentation des micro-contraintes dues à l'insertion de magnésium. On est alors en raison de s'interroger sur le possible impact du magnésium sur la taille des particules.

Microscopie électronique à balayage et mesures de surface spécifique

À cet effet, des mesures de surface spécifique couplées à de l'imagerie MEB ont été réalisées. Il s'avère que, comme supposé précédemment, le magnésium influe sur la taille des particules. Celle-ci décroît à mesure que le taux de magnésium devient plus important (entre 1% et 5%, la taille des particules tend à être inférieure à la centaine de nanomètres), le caractère 2D reste cependant très marqué. *In fine*, ceci a pour effet d'augmenter de façon logarithmique la surface spécifique moyenne des matériaux $\text{CuGaO}_2:(x)\text{Mg}$, de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 1% d'ajout de magnésium jusqu'à atteindre une valeur asymptotique de $55 \text{ m}^2/\text{g}$ pour plus de 10% (figure 14).

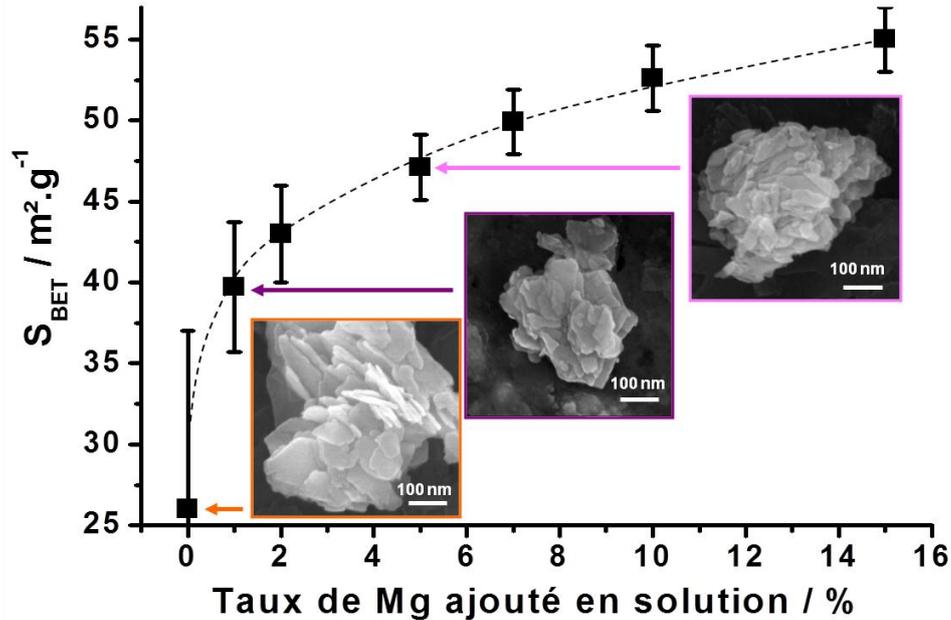


Figure 14 : (a) Surface BET des matériaux $CuGaO_2:(x)Mg$ en fonction du taux de magnésium ajouté à la solution ($x = 0$ correspondant à la valeur moyenne du matériau $CuGaO_2$ -P123). (b) Images MEB des matériaux $CuGaO_2:(1\%)Mg$ et $CuGaO_2:(5\%)Mg$.

Il a ainsi été démontré que l'ajout de magnésium dans la solution de précurseurs a un effet positif sur la nanostructuration des particules. L'insertion de magnésium dans le matériau devrait aussi permettre d'améliorer la conductivité de $CuGaO_2$ recuit. De surcroît, nous avons cherché à quantifier le taux réel d'insertion de magnésium dans la structure.

Quantification des taux de dopant (magnésium) inséré

Des mesures EDX ont été réalisées sans réel succès compte tenu du faible écart entre les raies associées au gallium (raie L) et au magnésium (raie K) rendant la mesure très peu précise. Des mesures d'ICP-optique [vii] ont alors été réalisées. Pour ce faire 10 mg de chacun des matériaux a été dissous dans 20 mL d'acide nitrique concentré (Carlo Erba, 69%) puis les solutions ont été diluées de façon à obtenir des concentrations de l'ordre de 3-5 ppm pour les atomes de cuivre et de gallium et entre 0,01 ppm et 0,1 ppm pour ceux de magnésium. Des gammes étalons nous ont alors permis de déterminer la concentration réelle puis le pourcentage atomique de chacun des atomes dans les matériaux $CuGaO_2:(x)Mg$. Les rapports métalliques ont alors pu être calculés. L'ensemble des données est rassemblé dans le tableau 2.

vii Spectrométrie d'émission optique (ICP (inductively coupled plasma) optique) : méthode d'analyse chimique consistant à doser les éléments après leur ionisation (torche à plasma). L'énergie émise, caractéristique des éléments, est analysée et comparée à une gamme étalon de concentrations connues.

Taux Mg ajouté (théorique)	Rapport Cu/Ga	Rapport Mg/Ga	Rapport Mg/(Mg+Ga)	Composition
0%	0,99(1)	0	0	CuGaO_2
1%	0,99(1)	0,007(2)	0,007	$\text{CuGa}_{0,993}\text{Mg}_{0,007}\text{O}_2$
2%	0,95(2)	0,026(3)	0,025	$\text{Cu}_{0,93}\text{Ga}_{0,975}\text{Mg}_{0,025}\text{O}_2$
5%	0,92(2)	0,049(3)	0,047	$\text{Cu}_{0,86}\text{Ga}_{0,953}\text{Mg}_{0,047}\text{O}_2$
7%	0,90(2)	0,056(3)	0,053	$\text{Cu}_{0,85}\text{Ga}_{0,947}\text{Mg}_{0,053}\text{O}_2$
10%	0,89(2)	0,058(3)	0,055	$\text{Cu}_{0,84}\text{Ga}_{0,945}\text{Mg}_{0,055}\text{O}_2$
15%	0,88(2)	0,074(4)	0,069	$\text{Cu}_{0,82}\text{Ga}_{0,931}\text{Mg}_{0,069}\text{O}_2$

Tableau 2 : Rapports métalliques Cu/Ga et Mg/Ga obtenus par mesures d'ICP-optique sur les échantillons $\text{CuGaO}_2\text{-}(x)\text{Mg}$ ($x = 1\%, 2\%, 5\%, 7\%, 10\%, 15\%$).

Le rapport Mg/(Mg+Ga), correspondant au taux d'insertion mesuré du magnésium, est en bon accord avec la valeur théorique (taux de Mg ajouté dans le tableau 2) jusqu'à 5% (figure 15). Au-delà, la loi n'est plus linéaire. Bien que la quantité de magnésium insérée continue à augmenter, elle ne correspond plus au taux ajouté dans la solution et semble tendre vers une asymptote de 7%.

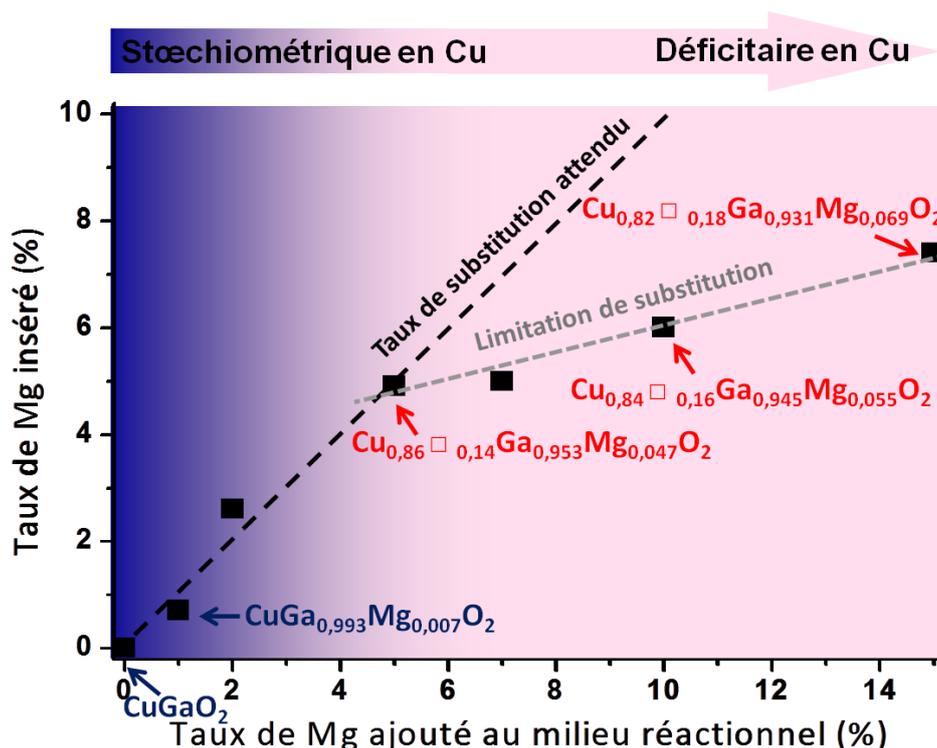


Figure 15 : Graphe représentant le taux de magnésium inséré dans CuGaO_2 en fonction du taux de magnésium ajouté dans le milieu réactionnel. Selon le taux de Mg ajouté, deux domaines de compositions correspondent à deux domaines de substitutions. Des lacunes de cuivre (notées \square dans les compositions) se créent lors de l'insertion du Mg.

Par ailleurs, cette augmentation du taux de dopant est concomitante d'un accroissement du déficit en cuivre (tableau 2 et figure 15). Nous avons alors supposé que la substitution du Ga^{3+} par du Mg^{2+}

devait induire (comme attendu) l'existence d'une valence mixte $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ (pour des raisons de neutralité du matériau final) et former un matériau de formulation hypothétique $\text{Cu}_{1-x}\text{Cu}_x^{2+}\text{Ga}^{3+}_{1-x}\text{Mg}_x^{2+}\text{O}_2$, jusqu'à un certain taux de dopage ($x = 1\% - 2\%$). Au-delà, des lacunes de cuivre (y dans la formule) se créent dans un composé de formulation hypothétique $\text{Cu}_{1-x-2y}\text{Cu}_{x+y}^{2+}\text{Ga}^{3+}_{1-x}\text{Mg}_x^{2+}\text{O}_2$.

Des mesures d'ICP-optique et de quantification des métaux par analyse EDX réalisées sur le matériau CuGaO_2 -Tampon (dont le diagramme DRX est identique à ceux des $\text{CuGaO}_2:(x)\text{Mg}$ pour de forts taux de dopage) renforce d'ailleurs notre hypothèse de l'existence de lacunes de cuivre. En effet, ces mesures mettent en évidence un déficit en cuivre de l'ordre de 15 à 20 % dans CuGaO_2 -tampon ($\text{Cu}_{0,84}\text{GaO}_2$) alors que l'échantillon CuGaO_2 -P123 compte exactement un cuivre pour un gallium. De plus, les densités des échantillons CuGaO_2 -P123, CuGaO_2 -(1%)Mg, CuGaO_2 -(5%)Mg et CuGaO_2 -Tampon ont été mesurées. Elles sont respectivement de 6,21 ; 6,26 ; 5,94 et 5,90 alors que la densité théorique attendue pour une phase 3R stœchiométrique est de 6,25. De telles valeurs de densité (5,94 et 5,90 pour les composés CuGaO_2 -(5%)Mg et CuGaO_2 -Tampon) correspondent bien à un déficit en cuivre de l'ordre de 15 à 20% dans une structure « de type 3R » de CuGaO_2 , traduisant ainsi la présence de lacunes de cuivre.

Il ne semble alors pas aberrant que de tels taux de lacunes impactent la structure du matériau (distorsion, formation de défauts), entraînant les différentes anomalies visibles lors des mesures de diffraction des rayons X.

Nous nous sommes alors interrogés sur la nature des défauts structuraux formés.

Nature des défauts dans les matériaux $\text{CuGaO}_2:(x\%)\text{Mg}$ déficitaires

Dans le but de mettre en évidence une signature des lacunes de cuivre dans le composé $\text{CuGaO}_2:(15\%)\text{Mg}$, les nanoparticules ont été observées par microscopie à transmission à haute résolution. Les images obtenues démontrent que les nanoparticules présentent des empilements de nanofeuillets (selon l'axe c) de 3 nm d'épaisseur (contre plusieurs dizaines de nanomètres de longueur) dont le type structural est un bon accord avec le polytype 3R de CuGaO_2 (voir la simulation de la transformée de Fourier d'une partie de cristallite (figure 16b)). Cependant, elles mettent aussi en évidence certains types de défauts tels que des maclages ou des feuilletts atomiques courbés concomitants à la disparition de plans atomiques, traduisant, *a priori*, l'existence de défauts de type dislocation coin (figure 16c et d). Ceux-ci pourraient alors facilement expliquer les épaulements visibles par DRX précédemment discutés. Des simulations des diagrammes DRX ont alors été initiées ainsi que des calculs électroniques sans pour l'instant obtenir de résultats probants.

Nous pouvons cependant suggérer que les défauts structuraux observés pour de forts taux de dopants résultent d'un changement de coordination du cuivre par un réarrangement structural local impliquant le déplacement des cations de cuivre de sites linéaires en sites tétraédriques ou octaédriques pour gagner en stabilité. Cela impliquerait alors la formation de fautes d'empilement des oxygènes le long de l'axe c tel que, par exemple, l'empilement AABBCB au lieu de AABBC (figure 16e).

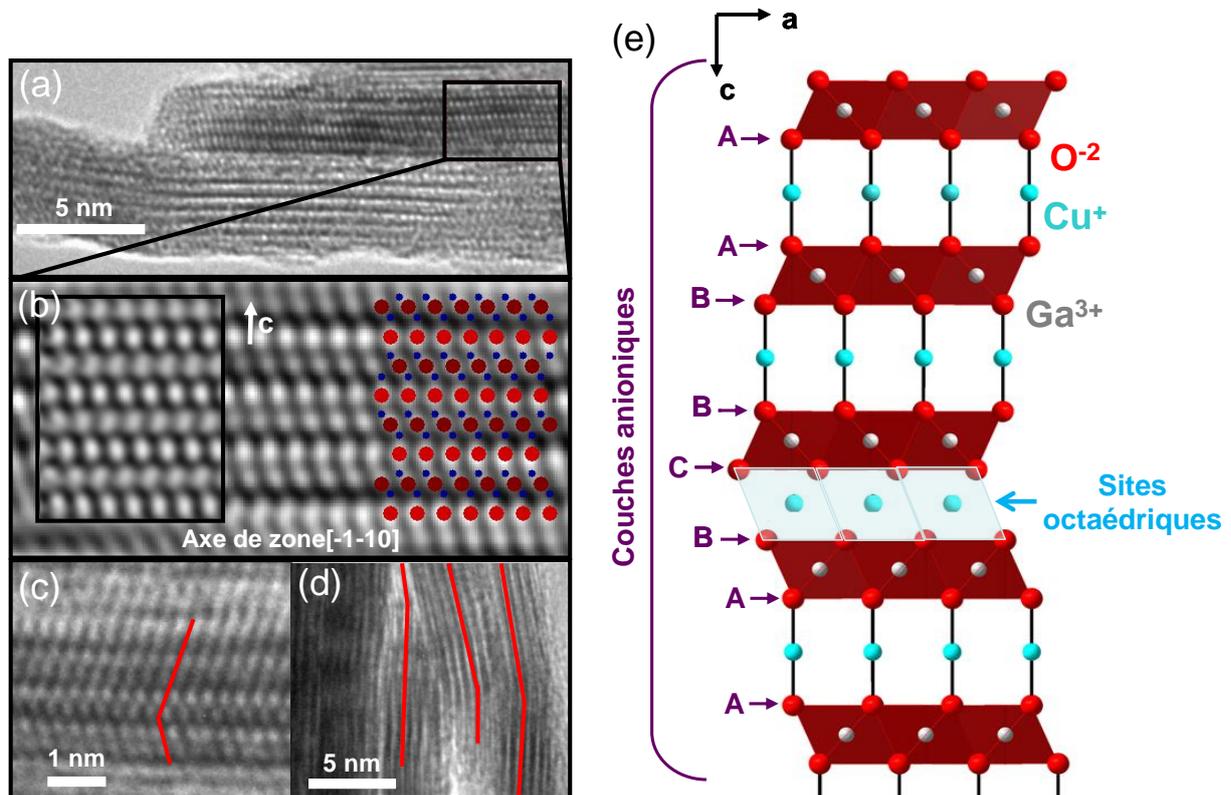


Figure 16 : (a), (b), (c) et (d) Images MET obtenus sur $\text{CuGaO}_2:(15\%)\text{M}$: (a) empilement des feuillets, (b) simulation de la phase 3R [7] selon l'axe de zone $[-1-10]$, (c) maillage (d) courbures des feuillets du matériau. (e) Hypothétiques fautes d'empilement dans un matériau CuGaO_2 3R induits par un changement de coordinence du cuivre de sites linéaires en sites octaédriques.

Ces résultats sont cependant récents. Il reste à prouver par simulation DRX ou calculs électroniques que ces défauts induisent les anomalies observées sur les diagrammes DRX. Il apparaît malgré tout que pour de forts taux d'insertion, les matériaux sont fautés. Autant de centres de recombinaisons ou de pièges qui pourraient, *a contrario* de ce que l'on souhaite, limiter la conductivité du matériau.

On peut cependant espérer que la conductivité du matériau $\text{CuGaO}_2:(1\%)\text{Mg}$ non lacunaire en cuivre soit améliorée par rapport au matériau $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$.

Mesures de conductivité de CuGaO₂:(1%)Mg

Une collaboration avec le Professeur Sixto Gimenez (Photovoltaics and Optoelectronic Device Group, Universitat Jaume, Spain) a alors été initiée par le Dr. F. Odobel, dans le but de déterminer la conductivité de films de CuGaO₂ par spectroscopie d'impédance complexe.

Des dépôts de CuGaO₂-P123 et de CuGaO₂:(1%)Mg ont alors été réalisés par sérigraphie sur des substrats recouvert de FTO (15 mm×20mm, Pilkington (TEC8, 8 Ω.cm⁻²)) à partir d'une pâte préparée selon les mêmes conditions que NiO [viii]. Ils ont ensuite été chauffés à 400°C pendant 30 minutes sous argon.

Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont alors été réalisées en Espagne en utilisant un montage à trois électrodes, une référence Ag/Ag⁺ non aqueuse, une contre-électrode en platine et les dépôts de CuGaO₂ comme électrodes de travail, plongées dans un bain électrolytique de perchlorate d'ammonium dans de l'acétonitrile (0,1 M). Pour minimiser l'impact du FTO, une résine non conductrice a été déposée sur le substrat non recouvert de CuGaO₂. Les diagrammes de Nyquist ont été enregistrés pour des potentiels variant entre -1 et 0,2 V/Ag/Ag⁺. La modélisation de ces diagrammes par l'intermédiaire du circuit équivalent de la figure 17a (une chaîne de transmission), a permis de déterminer, d'après la relation (2), la conductivité des films.

$$\sigma = \frac{L}{SR_{tr}(1-p)} \quad (2)$$

où S est la surface géométrique du film (0,25 cm²), L , l'épaisseur du film (4 μm) et p la porosité du film [ix] (estimée à 0,5) et R_{tr} la résistance de transport des charges dans le semi-conducteur.

La conductivité des films de CuGaO₂-P123 et CuGaO₂:(1%)Mg est représentée figure 17b en fonction du potentiel imposé. Ceci met bien en évidence l'augmentation d'un ordre de grandeur de la conductivité du CuGaO₂ lors d'un dopage de 1% au magnésium (gamme de valeur de 0,4 μS - 5 μS

viii Pâte CuGaO₂-EG : 500 mg de produit sont mélangés par broyage (broyeur planétaire) dans un milieu éthanolique (éthanol absolu) pendant 24 h (avec une pause de 5 min toutes les heures pour éviter la surchauffe du matériau) à 500 tr/min. Le mélange est ensuite ajouté au goutte-à-goutte dans un mélange de 3,32 mL de Terpinéol (Aldrich) et 1,66 mL d'éthyl cellulose (Aldrich) dissous dans de l'éthanol (à 10 % volumique). La pâte est ensuite concentrée par élimination de l'éthanol à l'évaporateur rotatif.

ix Porosité : rapport entre le volume de film ne contenant aucun corps (vide) et le volume total.

pour $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$ et de $1 \mu\text{S} - 30 \mu\text{S}$ pour $\text{CuGaO}_2\text{:}(1\%)\text{Mg}$ correspondant respectivement à des densités en porteurs de charges de 10^{17} cm^{-3} et de $9.10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Ces différentes mesures nous ont permis de mettre en évidence l'intérêt d'un faible taux de dopage au magnésium (n'induisant ni la création de lacunes de cuivre ni les défauts en découplant), en vue d'augmenter la conductivité du matériau, mais aussi de diminuer la taille des particules (de façon reproductible). Il s'avère malgré tout que les plus petites tailles de particules sont obtenues sur des échantillons plus riches en magnésium (entre 5% et 15% d'ajout de magnésium dans la solution initiale).

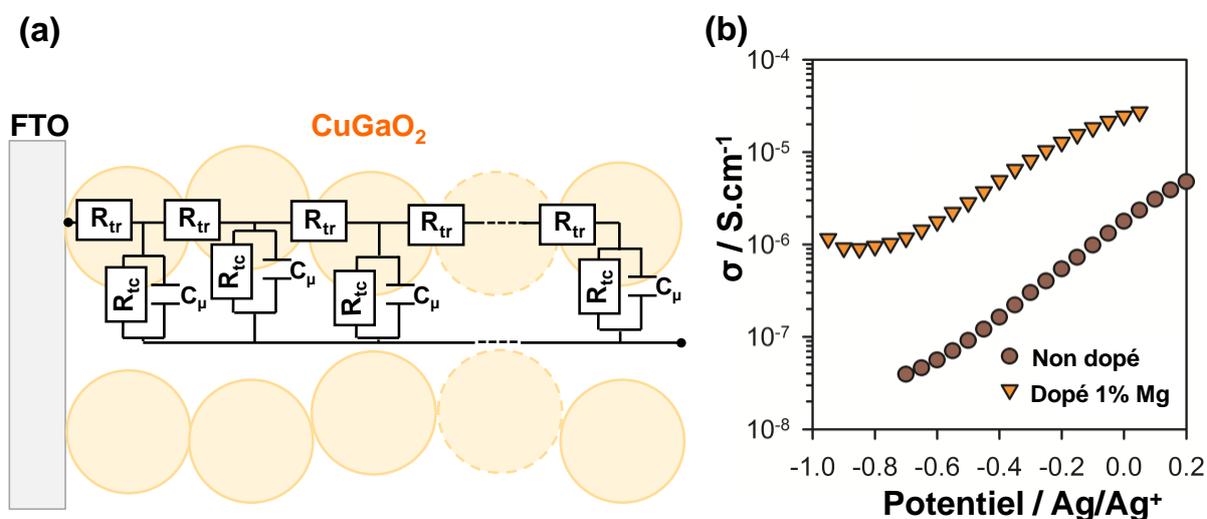


Figure 17 : (a) Circuit équivalent des films de $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$ et $\text{CuGaO}_2\text{:}(1\%)\text{Mg}$ lors des mesures de spectroscopie d'impédance complexe, R_{tr} est la résistance de transport des charges dans les films, R_{tc} est la résistance de transfert de charges à l'interface SC/colorant/médiateur rédox, elle modélise les recombinaisons et les réactions d'interception, C_{μ} est la capacité chimique correspondant à l'accumulation des charges à l'interface précédente. (b) Conductivité de ces films en fonction du potentiel imposé.

Afin de connaître l'impact de l'augmentation de la conductivité du matériau et de la diminution de la taille des particules sur les performances photovoltaïques des cellules à colorant à base de CuGaO_2 , nous avons réalisé différentes DSSC_p à base des matériaux $\text{CuGaO}_2\text{:}(1\%)\text{Mg}$, $\text{CuGaO}_2\text{:}(5\%)\text{Mg}$ et $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$. (Rappelons que le rendement de la synthèse du matériau $\text{CuGaO}_2\text{-Tampon}$ est trop faible pour espérer fabriquer un nombre suffisant de cellules.)

V -4 : Impact de la diminution de la taille et de l'augmentation de la conductivité des particules de CuGaO_2 sur les performances photovoltaïques des DSSC_p

a) Fabrication des cellules à base des nouveaux matériaux synthétisés

Après avoir synthétisé des matériaux CuGaO_2 plus conducteurs ($\text{CuGaO}_2:(1\%)\text{Mg}$) et/ou de plus petite taille ($\text{CuGaO}_2\text{-P123}$ et $\text{CuGaO}_2:(x)\text{Mg}$ ($x = 1, 2, 5, 7, 10, 15$)) que $\text{CuGaO}_2\text{-EG}$, nous nous sommes intéressés à l'impact de telles modifications sur les performances photovoltaïques des cellules.

Concernant les échantillons $\text{CuGaO}_2:(x)\text{Mg}$, nous avons choisi d'étudier en cellule les seuls matériaux $\text{CuGaO}_2:(1\%)\text{Mg}$ et $\text{CuGaO}_2:(5\%)\text{Mg}$, le premier étant plus conducteur que le matériau non dopé (et de taille plus petite en moyenne) et le second, bien que fauté (composé de lacunes de cuivre pouvant induire des centres de recombinaisons), est de plus petite taille.

La quantité de colorant dépend de la taille des particules de semi-conducteurs mais aussi de l'épaisseur des films réalisés. Cependant, pour une épaisseur trop importante, bien que les trous injectés dans le SC_p soient plus nombreux (puisque la quantité de colorant est plus importante), ceux-ci sont recombinaisonnés avant de diffuser jusqu'à la contre-électrode en raison d'une trop longue distance de parcours. Cette dernière dépendant de la conductivité du matériau, il serait nécessaire d'optimiser l'épaisseur des dépôts pour chaque matériau de composition donnée. Nous avons ainsi tenté de réaliser des films de CuGaO_2 de différentes épaisseurs.

Pour chaque matériau, une pâte a été préparée selon la méthode précédemment décrite dans la partie V-3b. Les dépôts ont ensuite été réalisés par sérigraphie sur des substrats en verre recouverts de FTO, ce qui nous a permis d'obtenir des films reproductibles et relativement homogènes d'une épaisseur de l'ordre de 1,6 -1,8 μm (1couche). Nous avons réussi à obtenir des films plus épais (3,7 – 3,8 μm), en déposant une seconde couche après un séchage intermédiaire à l'étuve de 10 min à 90°C [x] (figure 18).

x Entre les deux couches déposées par sérigraphie, il est nécessaire pour obtenir une épaisseur double d'effectuer un séchage intermédiaire à l'étuve de 10 min à 90°C (sous air). Sans séchage, la pâte a tendance à s'affaisser, ce qui empêche l'obtention de dépôts plus épais.

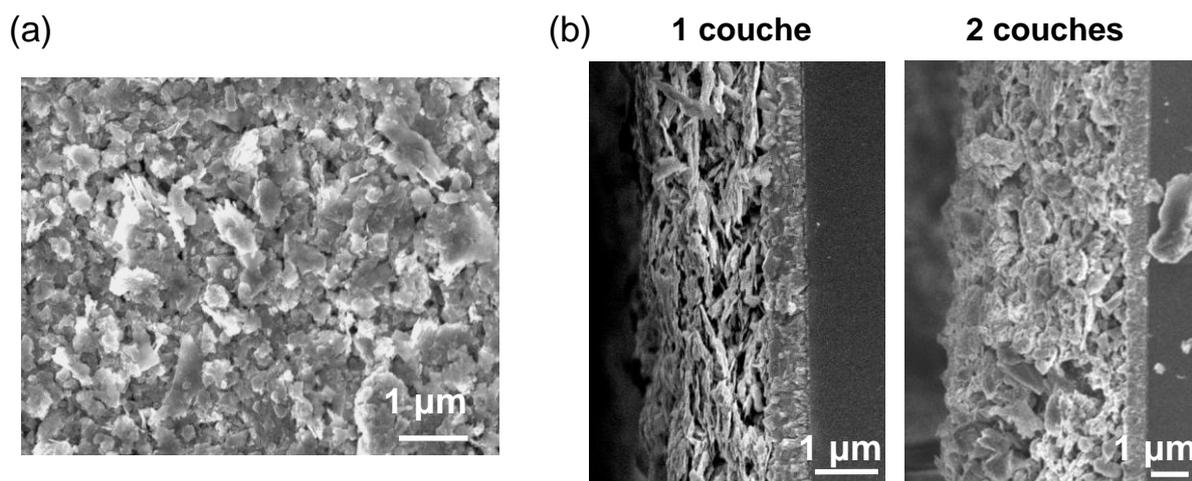


Figure 18 : (a) Vue de dessus et (b) de tranche d'un dépôt de $\text{CuGaO}_2:(1\%)\text{Mg}$.

Les conditions de recuit de ces dépôts ont alors été optimisées en nous basant sur la littérature [8], ce qui nous a conduit à recuire les films pendant 30 min à 350°C sous air, (après avoir vérifié par DRX que ces conditions ne dégradent pas notre matériau). Des mesures d'ATG/DSC [xi] nous ont permis de vérifier que la décomposition des constituants organiques de la pâte était complète dans ces conditions.

Nous avons par ailleurs amélioré le mode d'assemblage des cellules en les scellant (mode d'assemblage communément référencé dans la littérature [9]), pour les raisons suivantes :

- par souci de reproductibilité, pour éviter d'abîmer les photocathodes lorsqu'elles sont soumises à pression contre la contre-électrode par l'intermédiaire d'une pince ;
- pour optimiser la distance entre la contre-électrode et la photocathode ;
- pour permettre la réalisation de plusieurs mesures différentes dans le temps sur la même cellule (une fois scellées les cellules sont stables plusieurs jours au moins). Le scellement a aussi l'avantage de permettre l'utilisation de solvants volatiles dans l'électrolyte.

Le protocole développé est alors le suivant. Après coloration des dépôts par la dyade PMI-NDI [xii], les photocathodes et contre-électrodes en platine [xiii] sont scellées à l'aide d'un polymère (Surlyn)

xi DSC : Analyse calorimétrique différentielle mesurant la différentielle d'enthalpie d'un échantillon avec la température.

xii La coloration est réalisée par trempage des films de SC_p dans un bain de dyade PMI-NDI dans de l'acétone (0,25 mmol).

xiii Ces contre-électrodes (15 mm × 15mm) sont préparées à base d'une solution de HPtCl_6 à 2 g/L dans de l'isopropanol. Deux gouttes sont déposées sur les substrats recouverts de FTO (Pilkington (TEC8 , $8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)) qui sont ensuite chauffés à 375°C pendant 20 min.

par chauffage sous pression (voir figure 19). L'électrolyte au cobalt contenant 0,1 M de perchlorate de tris(4,4'-bis-tert-butyl-2,2'-bipyridine)cobalt(II), 0,1 M de perchlorate de tris(4,4'-bis-tert-butyl-2,2'-bipyridine)cobalt(III) perchlorate et 0,1 M de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène est alors inséré (par dépression) par un trou préalablement percé dans la contre-électrode. Ce trou est alors fermé grâce à une plaque de verre (scellée par chauffage d'un morceau de Surlyn).

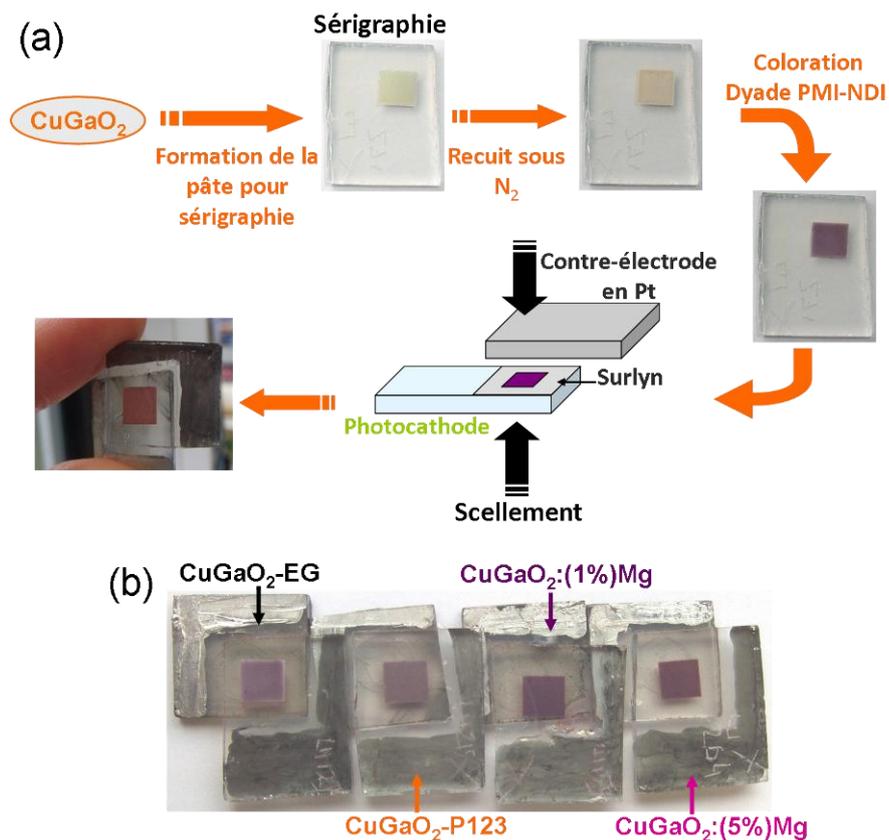


Figure 19 : Fabrication des cellules par sérigraphie des dépôts de SC_p et scellement de la photocathode et de la contre-électrode.

b) Performances photovoltaïques

Les différentes cellules ont ensuite été testées par des mesures I(V). Par souci de comparaison, il est important de noter ici que toutes ces mesures ont été effectuées en même temps avec le même électrolyte réalisé le jour même [xiv].

xiv Les cellules sont moins performantes (chutes de courant mais surtout de la V_{oc}) lorsque l'électrolyte au cobalt a quelques jours (après que le complexe a été dissous dans le solvant). Par contre, une fois assemblées, les performances des cellules sont stables au minimum quelques jours. De même, la quantité de perchlorate de lithium est cruciale pour obtenir de bonnes V_{oc} ce qui peut expliquer les différences entre les premiers résultats publiés (partie V-1) et ceux de cette partie.

Les différentes performances sont rassemblées dans le tableau 3 pour les dépôts d'une couche et de deux couches de CuGaO_2 , et la figure 20 représente les meilleures caractéristiques obtenues par matériau.

		V_{OC} (mV)	J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
CuGaO₂-EG	1 couche	325	0,21	35	0,024
	2 couches	285	0,28	33	0,026
CuGaO₂-P123	1 couche	355	0,25	37	0,032
	2 couches	335	0,29	35	0,034
CuGaO₂:(1%)Mg	1 couche	335	0,27	38	0,035
	2 couches	305	0,42	35	0,045
CuGaO₂:(5%)Mg	1 couche	285	0,22	35	0,022
	2 couches	295	0,39	33	0,038

Tableau 3 : Récapitulatif des performances photovoltaïques des cellules à base des différents CuGaO_2 synthétisés au laboratoire.

Dans un premier temps, les performances obtenues sur des cellules constituées d'une couche ou de deux couches de CuGaO_2 sérigraphiées, indépendamment du matériau, ont été comparées. Il est clairement mis en évidence un accroissement du photocourant (induisant une augmentation du rendement de conversion), de l'ordre de 20 à 70% selon le type de matériau, lors de dépôts plus épais. Nous pouvons toutefois attendre une augmentation un peu plus importante du J_{SC} (d'un facteur 2) puisque l'épaisseur des films lors du passage d'une couche à deux couches croît d'un facteur 2 (passage de 1,7 à 3,8 μm). Des mesures d'absorption sur le colorant désorbé seront par la suite effectuées afin d'éclaircir ce point.

La V_{OC} et le facteur de forme diminuent, quant à eux, très légèrement lors du passage d'une couche à deux couches. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du taux de recombinaisons due à l'accroissement de la surface de contact $SC_p/\text{colorant}$ et $SC_p/\text{électrolyte}$ lors de l'augmentation de l'épaisseur des couches.

Au vu de cette amélioration des performances lors de l'augmentation de l'épaisseur des couches, une troisième couche de matériaux a alors été déposée, après un séchage intermédiaire à l'étuve de 10 min à 90°C, nous permettant d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de 6 μm (trois fois plus importantes que lors d'un dépôt d'une couche). Les performances globales alors enregistrées sont inférieures à celles obtenues avec seulement deux couches de dépôt (l'épaisseur optimum se trouve donc entre 4 et 6 μm). Ceci est, *a priori*, comme exposé précédemment, la conséquence de l'augmentation du taux de recombinaisons des porteurs de charges en raison d'une distance de

parcours dans le SC_p trop longue. Dans ce cas, le temps de parcours des charges (temps que mettent les trous pour traverser le film mésoporeux semi-conducteur) est alors supérieur à leur temps de vie (temps de vie des trous dans le film avant recombinaison).

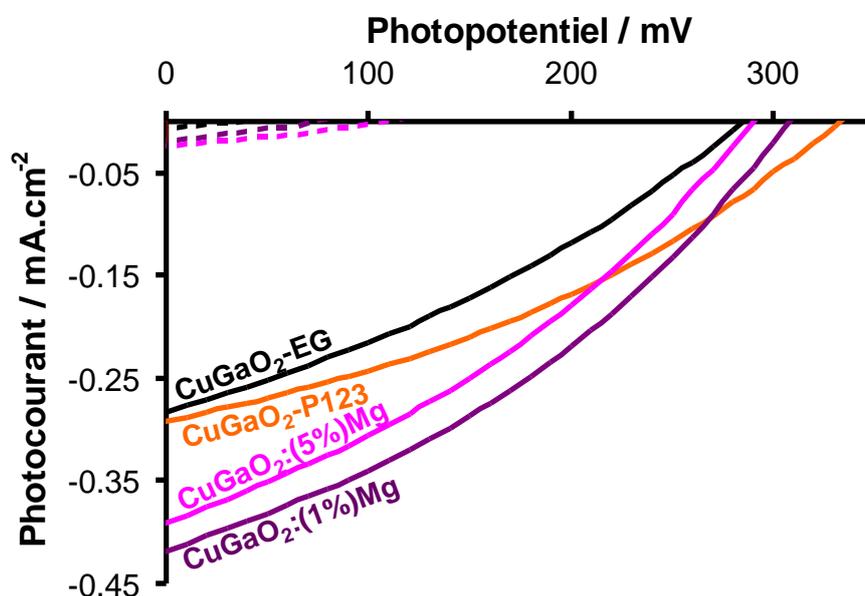


Figure 20 : Performances photovoltaïques maximales obtenues sur des cellules à base de $CuGaO_2$ -EG, $CuGaO_2$ -P123, $CuGaO_2$:(1%)Mg et $CuGaO_2$:(5%)Mg avec pour colorant la dyade PMI-NDI et le complexe de cobalt comme médiateur rédox. Les courbes en pointillés sont les courbes enregistrées au noir.

Nous pouvons finalement comparer les performances maximales des cellules à colorant à base des différents matériaux synthétisés (figure 20), $CuGaO_2$ -EG, $CuGaO_2$ -P123, $CuGaO_2$:(1%)Mg et $CuGaO_2$:(5%)Mg.

L'amélioration du rendement de conversion, de 0,026% à 0,034 %, lors de l'utilisation respective de $CuGaO_2$ -EG et de $CuGaO_2$ -P123, est principalement due à la différence de V_{oc} générée. La faible augmentation du photocourant (0,28 mA.cm⁻² et 0,29 mA.cm⁻²) semble, elle, bien être corrélée à la différence de surface spécifique entre les poudres de $CuGaO_2$ -P123 et de $CuGaO_2$ -EG (26 m²/g contre 22 m²/g respectivement). Bien qu'en valeurs maximales la taille des particules de $CuGaO_2$ est nettement inférieure à celle de $CuGaO_2$ -EG, la difficulté à réaliser un matériau de taille homogène en grande quantité nous conduit à la préparation de dépôt de $CuGaO_2$ -P123 et $CuGaO_2$ -EG de surfaces spécifiques moyennes comparables, ne permettant pas d'améliorer significativement les performances des DSSCs.

Si l'ajout du P123 ne permet pas d'améliorer de façon drastique les performances des cellules à colorant à base de $CuGaO_2$, l'effet du magnésium sur le rendement de conversion est important avec une augmentation de près d'un facteur 2 (avec $CuGaO_2$:(1%)Mg) par rapport à $CuGaO_2$ -EG et de 50%

par rapport à $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$. Cette évolution est directement corrélée à l'amélioration du photocourant délivré puisque la V_{oc} et le facteur de forme sont globalement similaires. Ce courant est toutefois inférieur lors de l'utilisation de $\text{CuGaO}_2\text{:}(5\%)\text{Mg}$ comme matériau de photocathode alors qu'il présente une surface spécifique supérieure à celle de $\text{CuGaO}_2\text{:}(1\%)\text{Mg}$ ($39 \text{ m}^2/\text{g}$ et $48 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement). Cette limitation des performances peut néanmoins s'expliquer par une conductivité moindre du CuGaO_2 dopé à 5% (par comparaison avec celui dopé à 1%) en raison de la présence de lacunes de cuivre dans la structure.

L'utilisation de $\text{CuGaO}_2\text{:}(1\%)\text{Mg}$ en cellules à colorant permet d'augmenter clairement leur photocourant délivré et ainsi leurs performances globales. Il est cependant difficile de déterminer l'effet de la diminution de la taille des particules et celui de l'amélioration de la conductivité sur ce gain de J_{sc} . Nous avons ainsi cherché à connaître l'impact du magnésium sur les performances des DSSC_p , en tentant de corrélérer l'absorbance du colorant désorbé avec la surface spécifique et le photocourant délivré par celles-ci.

c) Impact du magnésium sur les performances des cellules

Les cellules dé-scellées [xv] sont mises à désorber dans un bain de 4 mL de DMF (diméthyl formamide) contenant 0,1 M de soude (préalablement dissous dans quelques gouttes d'eau distillée). Le colorant se désorbe presque instantanément. Des mesures d'absorption en transmission sont alors réalisées sur chacune des solutions.

N'ayant pas pu mesurer le coefficient d'extinction molaire de la dyade PMI-NDI dans le milieu de désorption, nous nous sommes contentés de mesurer l'absorbance des solutions à la longueur caractéristique de la dyade ($\lambda = 530 \text{ nm}$). La figure 21a représente les mesures d'absorption du colorant désorbé sur les films de $\text{CuGaO}_2\text{-EG}$, $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$, $\text{CuGaO}_2\text{:}(1\%)\text{Mg}$ et $\text{CuGaO}_2\text{:}(5\%)\text{Mg}$ qui avaient permis d'obtenir les meilleurs rendements (avec 2 couches de dépôt). La figure 21b met, comme attendu, en évidence la corrélation entre la quantité de colorant adsorbé à la surface des films mésoporeux et la surface spécifique de chacun des matériaux [xvi].

xv Les cellules sont mises sur une plaque chauffante à 100°C – 150°C et le Surlyn fond presque immédiatement.

xvi Les mesures de surface spécifique ont été réalisées sur les poudres obtenues après recuit des pâtes (constituées des différents matériaux) dans les mêmes conditions que lors du recuit des films sérigraphiés, à savoir à 350°C pendant 30 min sous air.

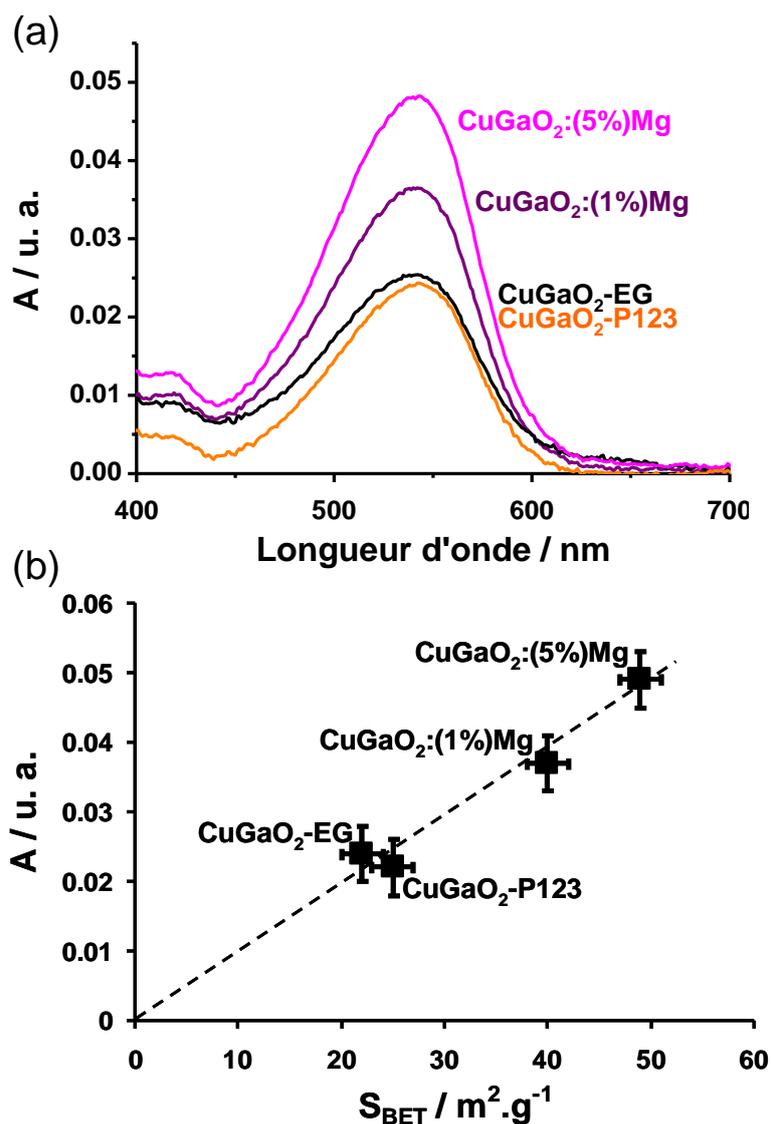


Figure 21 : (a) Absorbance de la solution de désorption (directement proportionnelle à la quantité de colorant adsorbé dans les films de $\text{CuGaO}_2\text{-EG}$, $\text{CuGaO}_2\text{-P123}$, $\text{CuGaO}_2:(1\%)\text{Mg}$ et $\text{CuGaO}_2:(5\%)\text{Mg}$) en fonction de la longueur d'onde. (b) Corrélation entre l'absorbance de la solution de désorption et la surface BET des films.

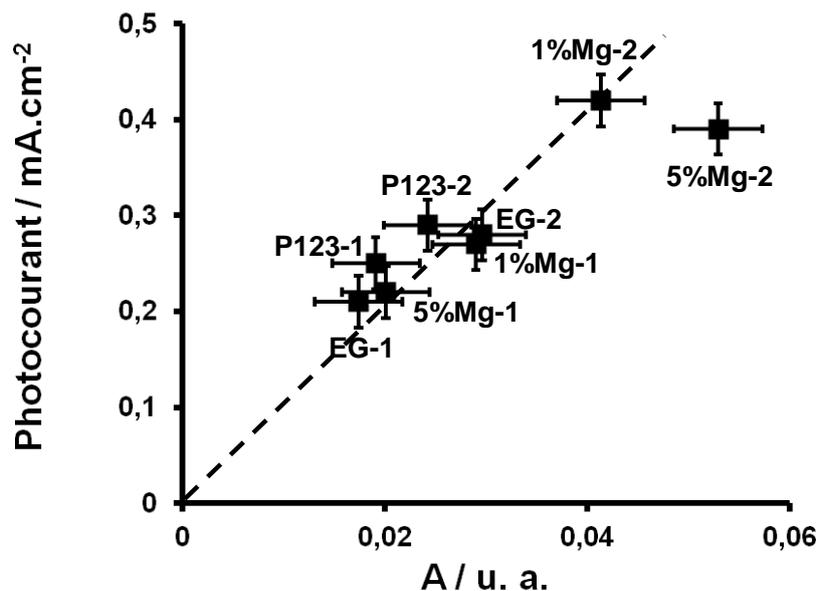


Figure 22 : Photocourant délivré en fonction de l'absorbance A de la solution directement proportionnelle à la concentration de dyade PMI-NDI dans les films de CuGaO_2 . Les notations Y-X correspondent, en Y au nom de l'échantillon (ex 5%Mg est $\text{CuGaO}_2:(5\%)\text{Mg}$) et en X au nombre de couches déposées par sérigraphie.

Étonnamment, le tracé du photocourant délivré par les cellules en fonction de l'absorbance du colorant désorbé (et donc de la quantité de colorant adsorbé sur les films) représenté sur la figure 22, indique clairement une droite de corrélation sur laquelle se placent tous les échantillons à l'exception de $\text{CuGaO}_2:(5\%)\text{Mg}$ (2 couches).

Ceci démontre, d'une part, que l'augmentation de la conductivité des films de CuGaO_2 par dopage à 1% de magnésium ne semble pas impacter directement sur le photocourant. Celui-ci est une fois de plus piloté par la surface de contact $\text{SC}_p/\text{colorant}$ (voir NiO, chapitre III).

D'autre part, les cellules comprenant deux couches de $\text{CuGaO}_2:(5\%)\text{Mg}$ devraient, au vu de la quantité de colorant adsorbé, délivrer un photocourant plus important, ce qui indique clairement qu'un autre facteur limitant est à prendre en compte. Celui-ci est, *a priori*, l'existence de lacunes de cuivre induisant des défauts structuraux qui semblent limiter le flux des charges photo-injectées dans le semi-conducteur (par la création de centres de recombinaisons par exemple) et ainsi le photocourant des DSSC_p.

Nous nous sommes principalement concentrés, au cours de ce chapitre, sur l'étude de CuGaO_2 en DSSC_p puisque celui-ci semblait, au vu des potentiels de bandes plates, être le semi-conducteur le plus prometteur. Néanmoins les mesures de spectroscopie d'impédance avaient révélé la potentialité de tester LaOCuS : nous avons ainsi cherché à réaliser une preuve de concept quant à son intérêt pour l'application visée.

V – 5 : Premières performances de LaOCuS en cellules à colorant

LaOCuS possède un niveau de bandes plates proche de celui de NiO. Néanmoins ses meilleures propriétés opto-électroniques nous ont amené à tester ce matériau en DSSC_p.

Forts de l'optimisation des cellules à base de CuGaO₂, une pâte de LaOCuS nanoparticulaire pour sérigraphie (obtenue de la même manière que dans la partie V-3 [xvii]) a été réalisée. Cependant, la rhéologie de la pâte n'était pas adéquate à la réalisation de dépôts par sérigraphie, conduisant à des films criblés de trous. Nous avons décidé de tester cette pâte en la déposant par la méthode doctor blade. Des films d'environ 3 μm d'épaisseur (figure 23) ont été formés après un recuit de 30 min à 400°C sous argon.

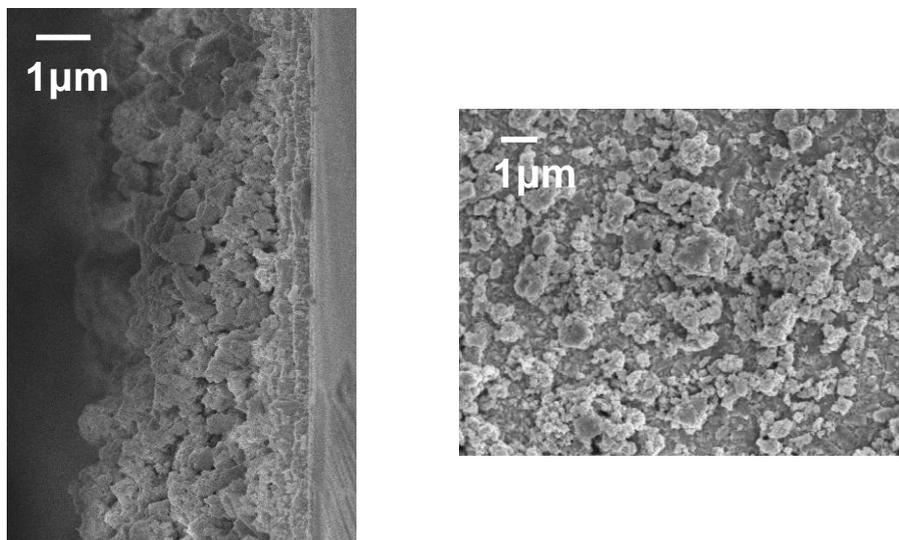


Figure 23 : (a) Images MEB d'un film de LaOCuS (vue en tranche et de dessus).

Les photocathodes ont alors été sensibilisées par la dyade PMI-NDI. Puis les cellules ont été scellées (voir partie V-4a), avec comme électrolyte le complexe de cobalt [co(dtb-bpy)₂]^{2+/3+} synthétisé au CEISAM [xviii]. Les mesures I(V) représentées figure 24 et rassemblées dans le tableau 4 indiquent

xvii Pâte LaOCuS : 500 mg de produit sont mélangés par broyage (broyeur planétaire) dans un milieu éthanolique (éthanol absolu) pendant 24 h (avec une pause de 5 min toutes les heures pour éviter la surchauffe du matériau) à 500 tr/min. Le mélange est ensuite ajouté au goutte-à-goutte dans un mélange de 3,32 mL de Terpinéol (Aldrich) et 1,66 mL d'éthyl cellulose (Aldrich) dissout dans de l'éthanol (à 10 % volumique). La pâte est ensuite concentrée par élimination de l'éthanol à l'évaporateur rotatif.

xviii Rappel de la composition de l'électrolyte au cobalt : 0,1 M de perchlorate de tris(4,4'-bis-tert-butyl-2,2'-bipyridine)cobalt(II), 0,1 M de perchlorate de tris(4,4'-bis-tert-butyl-2,2'-bipyridine)cobalt(III) perchlorate et 0,1 M de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène.

l'apparition du premier photocourant délivré par une cellule à base de LaOCuS (et plus largement à base d'un oxysulfure) qui bien que faible est significatif et reproductible. Ceci est ainsi la preuve qu'il est possible d'utiliser LaOCuS en cellule à colorant. Les performances sont encore trop faibles pour parler de LaOCuS comme d'un matériau prometteur dans le domaine. Néanmoins il faut noter qu'elles pourraient être largement optimisées. En effet, bien que les dépôts de LaOCuS atteignent des épaisseurs intéressantes pour ce type d'application, ils ne sont pas homogènes. L'image MEB de la vue de dessus du dépôt (figure 23) met clairement en évidence l'hétérogénéité du dépôt ; une grande partie de FTO n'est pas recouverte de LaOCuS. Il y a donc moins de matériau que supposé, ce qui limite la quantité de colorant adsorbée et donc le photocourant généré. De plus, ces surfaces nues de FTO peuvent être des centres de recombinaison de charges impactant aussi le photocourant généré par les cellules.

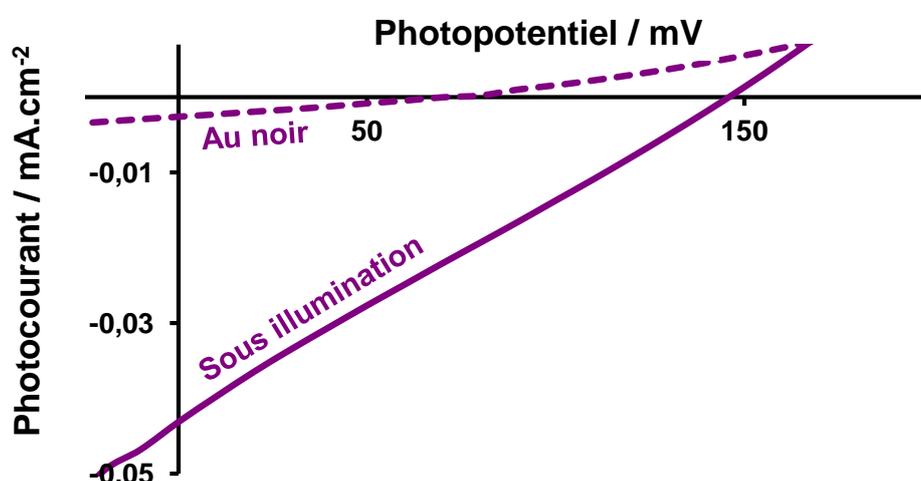


Figure 24 : Caractéristiques courant-tension des cellules à base de LaOCuS sensibilisé par la dyade PMI-NDI avec pour médiateur rédox, le complexe au cobalt.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
LaOCuS/PMI-NDI/Co	145	0,041	26	0,002

Tableau 4 : Tableau comparatif des performances photovoltaïques des cellules à base de LaOCuS correspondant à la caractéristique de la figure 24.

Conclusion du Chapitre V

Nous avons lors de ce chapitre fait état des premières performances photovoltaïques obtenues sur CuGaO_2 . Celles-ci soulignent l'intérêt d'étudier ce matériau en cellule à colorant, du fait de son niveau de Fermi plus profond que celui de NiO , ce qui permet d'améliorer la V_{OC} des DSSC_p . Cependant, le photocourant restait trop faible pour surpasser les performances de NiO . Deux stratégies ont alors été développées pour augmenter le J_{SC} des cellules à base de CuGaO_2 , la diminution de la taille des particules ou l'augmentation de la conductivité du matériau.

Pour ce faire, la voie de synthèse initiale a été modifiée afin d'y intégrer, dans un premier temps, un tensioactif à longues chaînes pour limiter la croissance des particules de CuGaO_2 . Bien que le matériau optimal soit de plus petite taille que celui issu de la synthèse initiale, le manque de reproductibilité de la voie de synthèse (difficulté à contrôler le pH du milieu réactionnel) ne nous a pas permis d'améliorer de façon marquante les performances des DSSC à base de CuGaO_2 . Un tampon acétate alors ajouté à la synthèse, nous a permis d'améliorer cette reproductibilité et surtout de diminuer un peu plus la taille des particules. Cependant, le rendement de la synthèse trop faible ne nous a pas permis de le tester en cellule à colorant. Dans un deuxième temps, diverses quantités de magnésium ont été ajoutées au milieu réactionnel à des fins de dopage. Il a été mis en évidence pour la première fois, lors de forts taux de dopage (ainsi que pour le matériau réalisé en milieu tamponné), l'existence d'un CuGaO_2 composé de lacunes de cuivre. Celles-ci bien que permettant une meilleure nanostructuration du CuGaO_2 induisent des défauts structuraux qui ont tendance à limiter les performances des DSSC_p . *A contrario*, pour de faibles taux de dopage, le matériau synthétisé s'est révélé extrêmement intéressant du point de vue de l'amélioration de la conductivité et de la taille des particules. Ceci, en plus de l'optimisation de la fabrication des cellules à colorant, nous a permis de multiplier par trois le rendement des DSSC_p à base de CuGaO_2 par rapport aux premières performances enregistrées. Il s'est cependant avéré que le gain en courant a pour origine principale la diminution de la taille des particules permettant d'avoir une surface de contact $SC_p/\text{colorant}$ plus grande.

Finalement une preuve de concept du fonctionnement d'une cellule à base de LaOCuS a été réalisée. Ces premières performances sont encore trop faibles pour parler de LaOCuS comme d'un matériau prometteur dans le domaine. Néanmoins celles-ci pourraient être facilement optimisées en s'attachant à la préparation de dépôts homogènes.

Références du chapitre V

- 1 F. Odobel, Y. Pellegrin, E. A. Gibson, A. Hagfeldt, A. L. Smeigh, L. Hammarström, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2414.
- 2 A. Renaud, B. Chavillon, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Boujtita, T. Pauporté, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 14353.
- 3 R. Srinivasan, B. Chavillon, C. Doussier-Brochard, L. Cario, M. Paris, E. Gautron, P. Deniard, F. Odobel, S. Jobic, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5647.
- 4 Y. Liu, W. Zhao, X. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 3296.
- 5 M. Cabo, E. Pellicer, E. Rossinyol, P. Solsona, O. Castell, S. Suriñach, M. D. Baro, *J Nanopart. Res.* **2011**, 13, 3671.
- 6 R. B. Gall, N. Ashmore, M. A. Marquardt, X. Tan, D. P. Cann, *J. Alloys Compd.* **2005**, 391, 262.
- 7 C.T. Koch, PhD Thesis, Arizona State University, **2002**.
- 8 M. Yu, G. Natu, Z. Ji, Y. Wu, *J. Phys. Chem.* **2012**, 3, 1074.
- 9 D. Xiong, Z. Xu, X. Zeng, W. Zhang, W. Chen, X. Xu, M. Wang, Y.-B. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 24760.

Conclusion générale

L'une des alternatives pour augmenter le rendement de conversion photovoltaïque des cellules à colorants actuelles (DSSC_n), dites cellules de Grätzel, consisterait à les coupler à des cellules de type p (DSSC_p), cellules où un semi-conducteur de type p remplace le semi-conducteur de type n conduisant à la photo-injection de trous plutôt qu'à la photo-injection d'électrons. Le rendement de telles cellules tandem est limité par la photo-électrode la moins efficace, à savoir la DSSC_p jusqu'ici réalisée à partir d'oxyde de nickel, qui conduit à des courants photo-induits bien moindres que la DSSC_n en raison, entre autre, à une faible mobilité des porteurs de charges positifs comparée à celle des porteurs de charges négatifs. Dans ce cadre, je me suis consacrée au remplacement de l'oxyde de nickel, matériau roi utilisé dans les DSSC_p, par un autre semi-conducteur de type p : CuGaO₂ et ses dérivés. Le cahier des charges qui m'avait été initialement fixé mettait l'accent sur la nécessité d'utiliser un matériau de cathode ayant une bonne transparence, une forte conductivité électrique (autant ce peut pour ce type de matériau) et une bande de valence la plus basse possible en énergie pour favoriser l'obtention d'une tension en circuit ouvert supérieure à celle délivrée avec NiO. Dans ce cadre, je me suis donc naturellement orientée vers la synthèse de nanoparticules de matériaux transparents conducteurs de type p. Après une étude spécifique dédiée à l'oxyde de nickel, où il a notamment été mis en évidence la présence systématique de nickel métallique dans les photocathodes donnant à celles-ci leur coloration noire, je me suis focalisée sur la synthèse de nouveaux matériaux semi-conducteurs sous la forme de nanoparticules, à savoir CuGaO₂ et ses dérivés au magnésium, LaOCuS, et ZnO:N. Des mesures de photo-électrochimie et de spectroscopie d'impédance complexe ont permis de vérifier le caractère de type p de ces trois matériaux, tandis que des mesures des potentiels de bandes plates ont mis clairement en évidence l'intérêt de CuGaO₂ pour atteindre des V_{OC} supérieures. Je me suis alors focalisée sur ce matériau et j'ai pu, au travers d'un dopage au Mg, significativement augmenter sa conductivité et, contre toute attente, sa nano-structuration. Aujourd'hui, je peux affirmer que CuGaO₂ et CuGaO₂:Mg (dopages inférieurs à quelques pourcents) sont des matériaux susceptibles de remplacer à termes NiO pour l'application visée.

Il reste maintenant à produire ces matériaux en grande quantité de façon reproductible et, évidemment à optimiser l'ensemble des interfaces existantes au sein de la cellule pour limiter, autant que faire se peut, les courants de fuite. C'est là un travail de longue haleine qui méritera davantage de développements. Si on se réfère à NiO, une dizaine d'année pourrait être nécessaire pour augmenter les rendements d'un facteur supérieur à 150. À cette fin, de nouveaux colorants sont à synthétiser, de nouveaux médiateurs rédox à tester, etc. Cette tâche, très consommatrice de temps

et nécessitant un savoir-faire en chimie organique, se fait actuellement au laboratoire CEISAM. Notons néanmoins pour rester optimiste que des progrès certains peuvent se faire jour dans des délais relativement brefs. Ainsi, la réalisation au printemps dernier de cellules à base de $\text{CuGaO}_2:(1\%)\text{Mg}$ sensibilisé par un nouveau colorant [1] synthétisé au CEISAM, le diketopyrrolopyrrole monoimide (DPP-NDI) [i] avec l'acide chenodeoxycholique (CDCA, voir glossaire) comme agent passivant et le tris(4,4'-di-ter-butyl-2,2'-dipyridine)cobalt(III/II) comme médiateur rédox, nous a conduit à des résultats très encourageants comme en témoigne la figure 1.

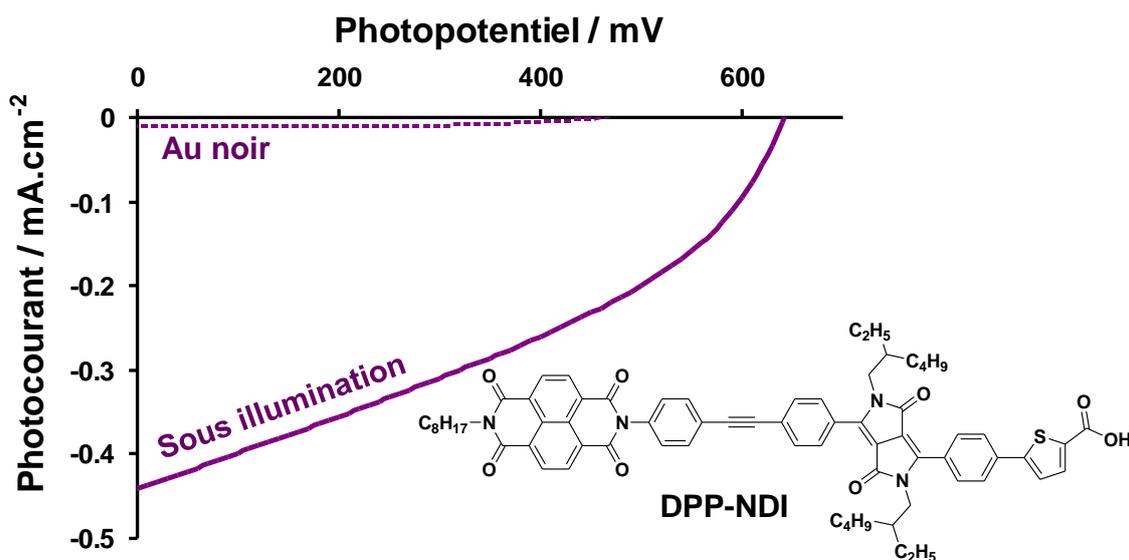


Figure 1 : Mesures courant-tension réalisée sur une cellule à base de $\text{CuGaO}_2:(1\%)\text{Mg}$, utilisant le colorant DPP-NDI (passivé par du CDCA) et l'électrolyte au complexe de cobalt.

Les performances obtenues sont ainsi nettement supérieures à celles obtenues au cours de nos premières tentatives (chapitre V) avec une V_{oc} augmentée d'un facteur près de 2. Ceci met clairement en exergue qu'un travail en synergie entre organiciens et inorganiciens est nécessaire pour améliorer les performances du système.

Enfin, la transparence du matériau de cathode est-elle un paramètre primordial ? Au vu des résultats obtenus sur des DSSCs à base de NiO « noire » on peut en douter. Si la transparence ne devient plus un facteur aussi important que nous le supposions initialement, de multiples nouvelles compositions s'offrent à nous. Il en va ainsi du matériau CuCrO_2 de la famille des delafossites avec une conductivité supérieure d'un facteur 16 à celle de CuGaO_2 et une coloration verte affirmée à l'état micrométrique. Des synthèses réalisées tout récemment par Dr. M. Bujoli ont conduit à la formation de nano-

i La chimisorption a été réalisée dans un bain de colorant DPP-NDI (0,16 mM) dans un mélange THF (tétrahydrofurane)/dichlorométhane (1/2 (v/v)) pendant 24h.

plaquettes d'environ 20 nm × 5 nm [2]. Des dépôts produits par sérigraphie puis recuits dans des conditions similaires à celles proposées par Xiong et al. [3] ont permis de surpasser les caractéristiques reportées (η et V_{oc} multipliés par un facteur 5 environ) avec DPP-NDI pour colorant et le complexe au cobalt ($[\text{Co}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+/3+}$) pour médiateur rédox. Ces performances doivent pouvoir encore être améliorées par dopage de CuCrO_2 par du magnésium. Une démarche similaire pourrait être faite en dopant cette fois CuGaO_2 par du fer.

Si les rendements de conversion des DSSC_p restent faibles comparés aux DSSC_n , de nombreuses marges de progression sont envisageables. Après maints essais, on voit clairement se dessiner des perspectives encourageantes et ce d'autant plus que plusieurs idées préconçues relatives au choix des composants sont aujourd'hui levées. Reste par essais-erreurs à trouver les bonnes compositions semi-conducteur/colorant/médiateur rédox en portant évidemment beaucoup d'attention aux fonctions d'ancrage du colorant sur le SC, à l'utilisation de molécules spécifiques pour limiter un contact direct SC/médiateur au sein de la couche mésoporeuse, etc.

Parallèlement, les travaux menés sur l'oxyde de zinc et plus spécifiquement ZnO:N de type p peuvent conduire à de multiples applications dans des domaines autres que celui des cellules à colorant. L'utilisation de tels matériaux pour la réalisation de jonctions p-n transparentes pourraient même venir concurrencer l'optoélectronique à base de GaN. De façon plus générale, la nitruration d'oxydes pourrait conduire de multiple matériaux semi-conducteurs de type p pour des applications en DSSC. Reste à préparer ces matériaux et les tester.

1 L. Favereau, J. Warnan, F. B. Anne, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, F. Odobel, *J. Mater. Chem. A*, DOI:10.1039/c3ta11380a.

2 S. Zhou, X. D. Fang, Z. H. Deng, D. Li, W. W. Dong, R. H. Tao, G. Meng, T. Wang, X. B. Zhu, *J. Crystal Growth* **2008**, *310*, 5375.

3 D. Xiong, Z. Xu, X. Zeng, W. Zhang, W. Chen, X. Xu, M. Wang, Y.-B. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24760.

Annexe 1 : Conditions standards de test des cellules photovoltaïques

La densité de puissance (émittance) à la surface du soleil est d'environ 63 MW.m^{-2} mais est réduite à 1353 W.m^{-2} (par unité de surface perpendiculaire au rayon de la Terre) au niveau de la stratosphère (rayonnement solaire extraterrestre). En traversant l'atmosphère, une partie de ce rayonnement est absorbé par l'oxygène, la vapeur d'eau et le dioxyde carbone de l'UV à l'infrarouge (Figure 1).

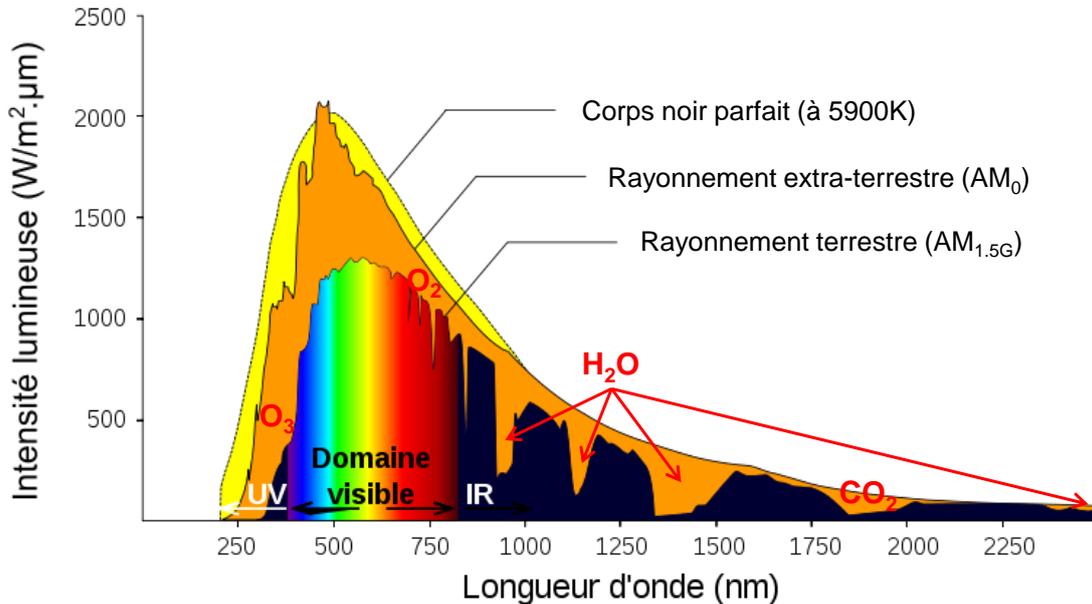


Figure 1 : Spectre solaire perçu avant l'entrée dans l'atmosphère (AM₀), puis à la surface de la Terre (AM_{1.5}) après absorption d'une partie du rayonnement à travers l'atmosphère comparé au rayonnement du corps noir à 5900K.

Cette atténuation par absorption à travers l'atmosphère varie selon les conditions climatiques, la localisation géographique sur la planète et l'heure de la journée puisqu'elle dépend de l'épaisseur d'atmosphère traversée (liée à l'angle d'incidence du rayonnement solaire). Le facteur « air masse », AM_m avec m défini selon la relation (1), permet de décrire cette atténuation de la puissance incidente. Il est défini comme la masse d'atmosphère traversée par le rayonnement direct, l, pour atteindre le sol, rapportée à la traversée verticale au niveau de la mer, l₀.

$$m = \frac{l}{l_0} = \frac{1}{\sin(z)} \quad (1)$$

z correspond à l'angle formé entre le soleil et le zénith (figure 2).

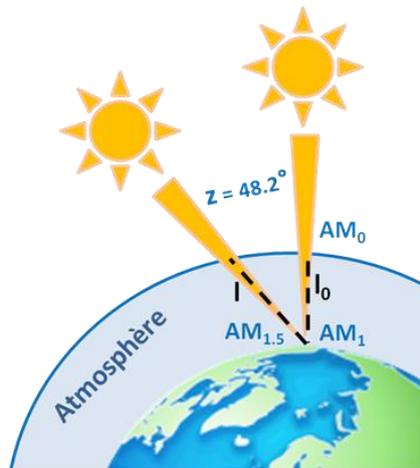


Figure 2 : Schéma représentant les longueurs de parcours I et I_0 de différentes masses atmosphériques en fonction de l'angle zénithal (facteurs air masse).

Par définition, le spectre solaire hors atmosphère correspond à AM_0 , au niveau de la mer lorsque le soleil est au zénith à AM_1 , et au niveau de la mer dans les « conditions standards » à $AM_{1.5}$ ($z = 48,5^\circ$).

Ces conditions standards permettent de comparer les performances photovoltaïques des cellules sous simulateur solaire calibré indépendamment de leur situation géographique. On définit alors la puissance STC (Standard Test Conditions) d'une cellule, mesurée selon les normes IEC-60904 sous une irradiance de 1000 W.m^{-2} (correspondant à une distribution spectrale $AM_{1.5}$ global ou $AM_{1.5G}$, c'est à-dire, rayonnement direct et diffus sommés) à 25°C .

Annexe 2 : Préparation des électrodes de travail

Des mesures de photoélectrochimie et de spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées dans cette thèse sur un montage à trois électrodes (une référence au calomel, une contre-électrode de platine et une électrode de travail, plongées dans une solution électrolytique de LiClO_4 (1M) dans de l'eau) dans le but de caractériser électroniquement les semi-conducteurs utilisés comme électrodes de travail. À cet effet, les matériaux alors synthétisés sous forme de nanoparticules ont été pastillés. Ces pastilles d'un diamètre de 8 mm et d'une épaisseur inférieure au millimètre (la plus petite possible pour limiter la résistance en série induite par la possible faible conductivité du matériau) ont ensuite été chauffées afin de les densifier et de créer des chemins de percolation. Suivant les matériaux étudiés et leur stabilité (en température et à l'air), les traitements thermiques ont différé (recuit sous air à 450°C pendant 1h pour les pastilles de NiO et de ZnO-réf, sous azote ou argon pour LaOCuS et CuGaO₂ et enfin sous azote à 300°C pendant 30 min pour ZnO:N).

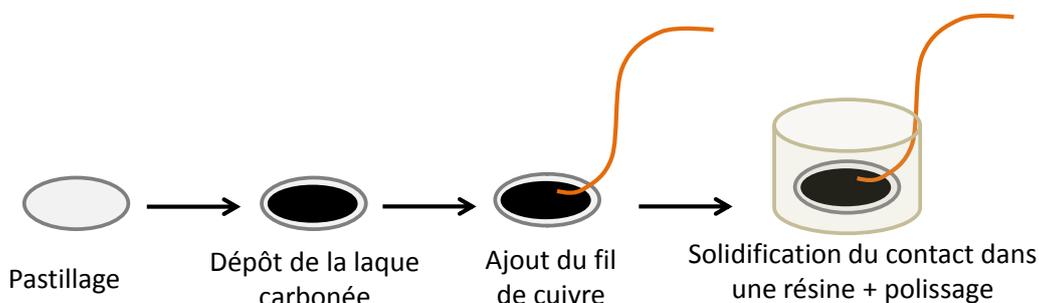


Figure 1 : Représentation schématique du mode de fabrication des électrodes de travail constituées des différents matériaux synthétisés.

Les pastilles ont ensuite été contactées en face arrière par un fil de cuivre (d'un diamètre de 0,5 mm) *via* une colle conductrice carbonée. Puis les contacts ont été solidifiés par l'utilisation d'une résine de type epoxy (par coulage dans des moules adaptés). La surface des pastilles est alors arasée par polissage successifs à l'aide de papiers à poncer de granulométrie décroissante (de 500 à 4000) afin d'obtenir une surface la plus plane possible.

Annexe 3 : Modes de dépôts des pâtes à base des SC_p

Lors de ces travaux, deux modes de dépôts ont été utilisés : la méthode du doctor blade et la sérigraphie.

Doctor blade

Cette méthode est plutôt artisanale. Elle consiste à scotcher les substrats de verre recouverts de FTO sur la paillasse et à étendre la pâte à l'aide d'une lame de verre. L'épaisseur du dépôt correspond alors approximativement à l'épaisseur du scotch.

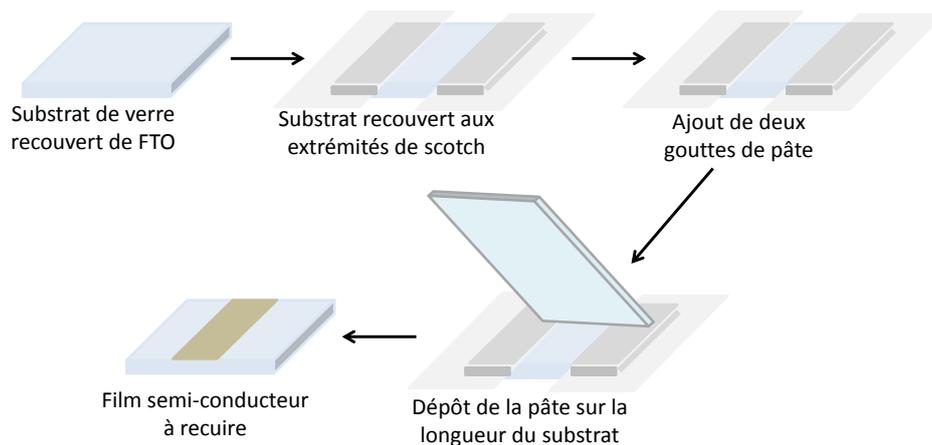


Figure 1 : Description schématique du dépôt par doctor blade des pâtes constituées des semi-conducteurs sous forme nanoparticulaire.

Les dépôts sont ensuite recuits (suivant des profils thermiques dépendant des matériaux étudiés ainsi que des constituants de la pâte) pour éliminer les composés organiques et pour créer des chemins de percolation électronique.

Sérigraphie

Ce mode de dépôt largement utilisé dans l'industrie (papier, textile, électronique, etc...) est une technique d'imprimerie qui utilise des écrans en guise de pochoirs. La pâte alors posée sur l'écran est raclée afin d'interpénétrer le maillage et de former un film sur le substrat vitreux.



Figure 2 : Photographie de la sérigraphieuse utilisée.

Annexe 4: Caractérisation du « ZnO » non-stœchiométrique

Lors des mesures de spectroscopie d'impédance complexe, il a été mis en évidence au chapitre IV que le ZnO:N synthétisé au laboratoire (collaboration IMN-ISCR) n'avait pas, de prime abord, d'intérêt pour une application en cellules à colorant compte tenu de son potentiel de bandes plates plus haut que celui de NiO. Cependant, la stabilisation d'un ZnO de type p ouvre la voie au développement de multiples autres applications, en particulier dans le domaine de l'électronique transparente [i] et notamment pour les diodes électroluminescentes et les diodes lasers. Il s'avère en effet que les excitons (paires électrons-trous) créés dans ZnO sous illumination ont une énergie de liaison de 60 meV (très stable) conférant au matériau des propriétés de luminescence très intéressantes avec une émission spontanée ou stimulée intense à température ambiante. Néanmoins, ces propriétés bien que prometteuses ne sont que peu exploitées du fait de la difficulté à stabiliser un oxyde de zinc de type p nécessaire à la fabrication d'homojonctions p-n transparentes. La stabilisation de ZnO:N de type p, pourrait ouvrir la voie à un marché très intéressant par le remplacement à terme du nitrure de Gallium (GaN) et ce d'autant plus facilement que la propriété intellectuelle est moins verrouillée pour ZnO que pour GaN. Par ailleurs, un autre avantage réside dans le fait que ZnO n'est constitué d'aucun élément chimique rare ou toxique et qu'il requiert, de surcroît, des techniques de mise en œuvre *a priori* moins onéreuses. Dans ce contexte, la réalisation au laboratoire d'un ZnO:N de type p [1] stable sur plus de deux ans nous semble extrêmement prometteuse. Nous nous sommes donc naturellement intéressés plus en détail à ce matériau, et surtout à l'origine de la stabilisation de porteurs de charge de type p. Rappelons que la stabilisation de ceux-ci est à la fois le fait de l'insertion d'azote (nitruration à 250°C voir chapitre IV) et de l'existence d'une forte non-stœchiométrie en zinc (de formulation chimique $Zn_{0,77}O_{0,97}N_{0,09}$). Tout matériau nitruré à des températures supérieures à 300°C présente un très faible écart à la stœchiométrie (par exemple $Zn_{0,99}O_{1,03}N_{0,02}$ à 500°C) et s'avère systématiquement de type n. Cette forte non-stœchiométrie en zinc semble donc être cruciale pour générer des porteurs de type p comme nous pouvions le supposer à partir de l'équation (1).



i Le domaine de l'électronique transparente recouvre l'industrie des composants électroniques transparents (transistors transparents, les diodes transparentes, etc) très utilisés dans de nombreuses applications émergentes telles que les vitrages intelligents, les écrans tactiles, etc (voir chapitre II).

Lors de nos précédents travaux concernant l'étude de ZnO:N [1], l'existence d'un fort taux de lacunes de zinc dans le matériau synthétisé à basse température avait été démontrée par le biais de diverses caractérisations. Le dosage des éléments (zinc, azote et oxygène) révèlent en effet un fort déficit en zinc pour les composés réalisés à basse température, concomitant à une sur-stœchiométrie en oxygène et à une insertion d'azote dans les matériaux. À plus hautes températures, les composés tendent progressivement vers un ZnO stœchiométrique (représenté par les lignes en pointillées rouges), la teneur en azote n'étant que résiduelle. Ces analyses chimiques sont d'ailleurs en bon accord avec les mesures de densités réalisées sur chaque échantillon.

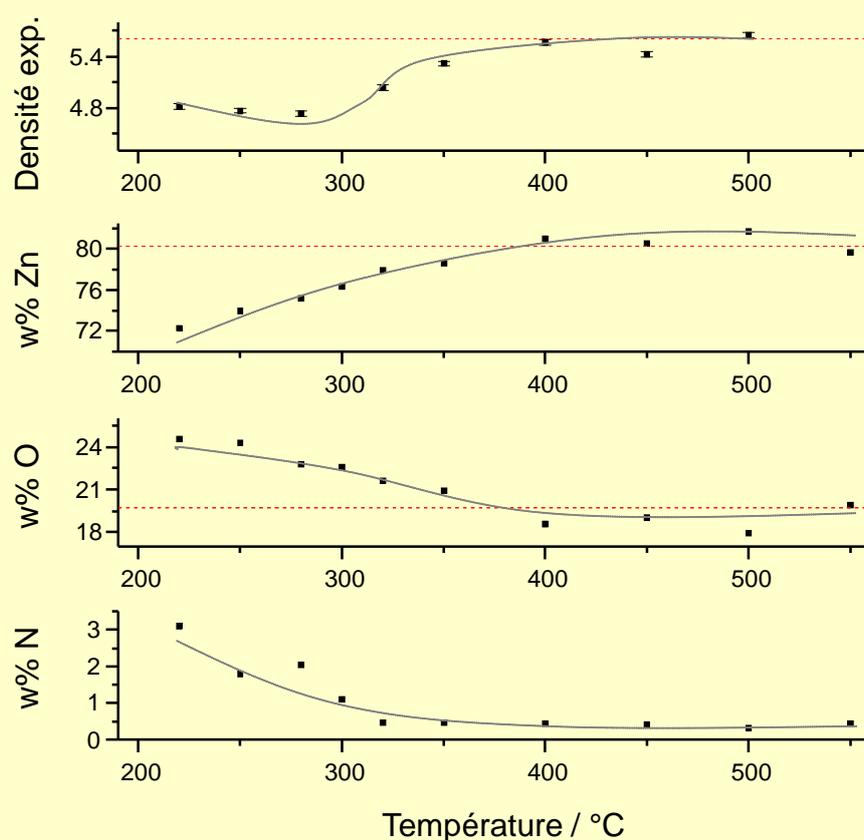


Figure 1 : Caractérisation chimique (densité expérimentale et pourcentages massiques en zinc, oxygène et azote) des échantillons ZnO:N en fonction de la température de synthèse [1].

Nous avons, dans ce parallèle à nos travaux sur CuGaO_2 et LaOCuS , focalisé notre intérêt sur la compréhension de ce déficit en zinc *via* l'étude du matériau ZnO non dopé synthétisé à partir du ZnO_2 .

1. Mise en évidence des lacunes de zinc

Les échantillons de « ZnO » préparés à partir de ZnO_2 par simple chauffage sous air selon le protocole décrit au chapitre IV (à savoir un premier palier à 190°C pendant 30 min puis un second palier de 30

min dont la température varie de 200°C à 500°C), donnent lieu à des caractérisations physico-chimiques que nous reportons ici.

a) Diagrammes DRX

Les diagrammes DRX des échantillons « ZnO » préparés à différentes températures (200°C, 250°C, 275°C, 300°C, 400°C et 500°C) sont donnés figure 2. Dans un premier temps des affinements Le Bail de ces diagrammes ont été réalisés, nous permettant de vérifier que leur structure s'apparente bien à une structure de type würtzite classique dont les paramètres de mailles ont pu être affinés.

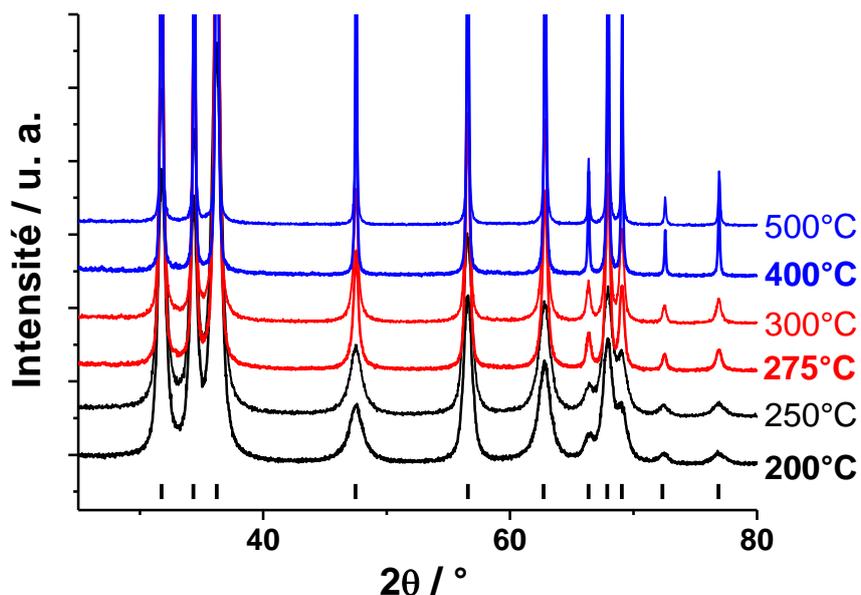


Figure 2 : Diagramme DRX des composés ZnO synthétisé à différentes températures (200°C, 250°C, 275°C, 300°C, 400°C et 500°C).

Des affinements Rietveld ont ensuite été effectués en prenant pour modèle la structure würtzite classique. Nous avons alors pu mettre en évidence qu'une prise en compte d'un taux d'occupation du zinc significativement inférieur à 1 était nécessaire pour les composés synthétisés à faible température ($Zn_{1-x}O$ avec $x = 0,17$ pour l'échantillon préparé à 250°C par exemple). Ce taux d'occupation augmente progressivement avec la température de synthèse jusqu'à tendre vers 1 pour de hautes températures de synthèse de l'oxyde de zinc (400°C – 500°C). Il semble donc que le matériau synthétisé à faible température soit déficitaire en zinc, mais que celui obtenu à des températures de synthèse supérieures tend à être stœchiométrique.

L'affinement Rietveld des diagrammes DRX des composés synthétisés à faible température n'est cependant pas totalement satisfaisant si l'on se réfère aux résidus associés aux différents pics de diffraction (figure 3). Il est vrai cependant que les particules synthétisées à basse température sont de très petite taille (10 - 15 nm de diamètre en bon accord avec les tailles de cristallites affinées de l'ordre de 9 – 11 nm). Le modèle du cristal infini pourrait, dans le cas de très petites particules,

atteindre ses limites, ce qui pourrait expliquer les problèmes rencontrés sur les intensités lors des affinements Rietveld (voir discussion ci-dessous).

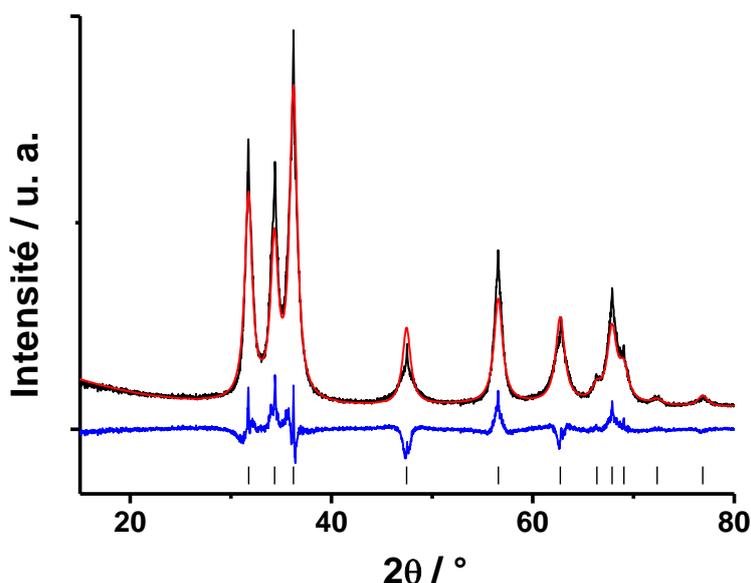


Figure 3 : Affinement Rietveld d'un diagramme DRX d'un ZnO nanoparticulaire et déficitaire en zinc (synthétisé à une température de second palier de 250°C). Le diagramme expérimental est en noir, celui affiné est en rouge et la différence entre les deux est représentée en bleu.

b) Mesures de densité

Le déficit en zinc a également été confirmé lors de mesures de densité sur l'échantillon de « ZnO » préparé à des températures inférieures ou égales à 250°C. De même que lors des affinements précédents, cette non-stœchiométrie en zinc tend à disparaître pour des températures supérieures à 250°C (figure 4). Ainsi, à hautes températures (400°C – 500°C), la densité des matériaux synthétisés tend vers la densité de 5,68 du matériau référence ZnO-réf [ii] (la densité théorique est de 5,76), alors qu'à basses température la densité est largement plus faible, de l'ordre de 4,9, ce qui pourrait résulter, *a priori*, d'un déficit en zinc ou en oxygène. La première solution est favorisée, la deuxième conduirait à des taux de lacunes en oxygène exceptionnellement haut. Ceci est, de plus, en accord avec des mesures EDX effectuées sur Zn_{1-x}O et ZnO-réf.

ii ZnO-réf est le même composé que celui utilisé comme référence au chapitre IV. Il est synthétisé dans les mêmes conditions que le matériau déficitaire en zinc, à savoir à une température de second palier de 250°C pendant 30 min (après un premier palier à 190°C pendant 30 min), puis un recuit à 950°C pendant 2h est effectué afin que sa composition tende vers la stœchiométrie.

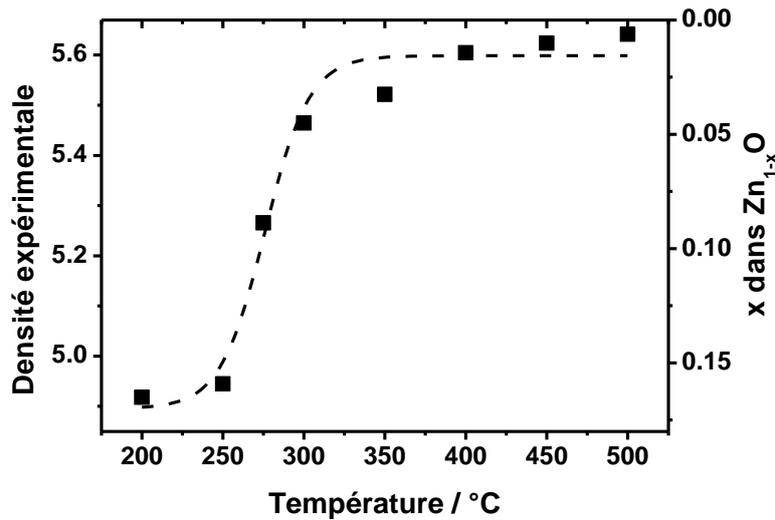


Figure 4 : Variation de la densité du « ZnO » en fonction de la température du second palier. La courbe en pointillés rend compte de l'évolution des données expérimentales.

Le taux de déficit en zinc, soit x dans le matériau $Zn_{1-x}O$, a alors pu être déterminé pour chaque composé d'après les relations (2), (3) et (4). Les valeurs sont regroupées dans le tableau 1.

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{v} = \frac{Z \cdot M_{\text{comp}}}{N_A \cdot V_{\text{aff}}} \quad (2)$$

avec N_A ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) le nombre d'Avogadro et Z (2) le nombre de motifs réticulaires théoriques par maille, M_{comp} la masse molaire du composé $Zn_{1-x}O$, V_{aff} le volume de maille affiné par la méthode Le Bail, ρ_{exp} la masse volumique expérimentale obtenue par des mesures de densité (puisque la densité d'un corps solide est le rapport entre sa masse volumique et celle de l'eau, égale à $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), m la masse du composé et v son volume.

$$M_{\text{comp}} = \frac{N_A \cdot V_{\text{aff}} \cdot \rho_{\text{exp}}}{Z} \quad (3)$$

$$x = 1 - \frac{M_{\text{comp}} - M_O}{M_{Zn}} \quad (4)$$

où M_O et M_{Zn} sont les masses molaires respectives de l'oxygène et du zinc.

T (°C)	V_{aff} (Å ³)	Densité	Taux de lacunes (x)
200	47,77	4,92	0,163
250	47,76	4,94	0,157
275	47,69	5,27	0,088
300	47,68	5,46	0,045
350	47,71	5,52	0,032
400	47,66	5,60	0,015
450	47,69	5,62	0,010
500	47,63	5,64	0,007

Tableau 1 : Tableau récapitulatif du volume de maille affiné (V_{aff}), de la densité et du taux de lacunes pour chaque « ZnO » préparé à différentes températures.

Un déficit en zinc à hauteur de 15% - 20% (figure 4) a ainsi été déterminé pour les composés synthétisés à basse température (pour une température de second palier variant entre 200°C et 250°C), taux en parfait accord avec celui déjà prédit par affinements Rietveld. Ce déficit tend alors vers zéro lors de l'augmentation de la température de synthèse.

c) Effet de l'ajout de nitrates de zinc sur la stœchiométrie du $Zn_{1-x}O$

Nous avons vu qu'un traitement thermique « haute » température suffisait à supprimer le déficit en zinc. Nous nous sommes interrogés sur la possibilité de combler ces lacunes de zinc par ajout de nitrates de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich 98%) [iii] à ZnO_2 lors de synthèses à 250°C. Dans ce contexte, nous avons introduit différentes quantités de nitrates au ZnO_2 pour remplir partiellement ou totalement les 20% de lacunes de zinc. Les diagrammes DRX de poudre de chacun des échantillons préparés sont représentés figure 5. Nous retrouvons, en effet, une évolution des diagrammes DRX comparable, lors de l'augmentation de la quantité de nitrates ajoutée, à celle induite par l'accroissement de la température de synthèse (avec les mêmes problèmes d'intensité des pics de diffraction précédemment discutés (affinements Rietveld), pour de faibles taux de nitrates).

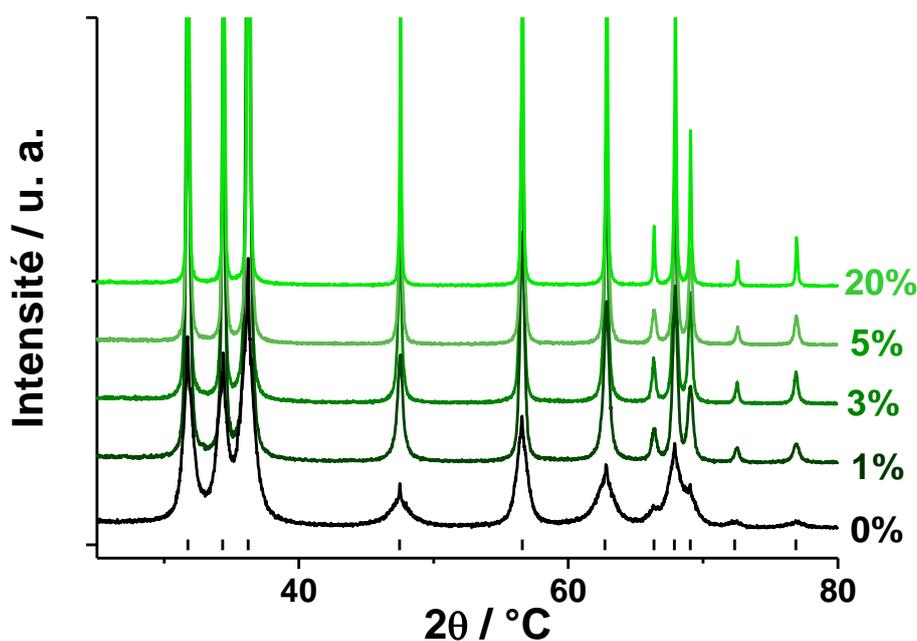


Figure 5 : Diagrammes DRX des différents échantillons ZnO préparés à 250°C en fonction de la quantité de nitrate de zinc ajouté au ZnO_2 (0% at à 20%at).

iii Le nitrate hexahydraté fond vers 36°C et se décompose à partir de 105°C - 131°C.

Taux de nitrates de zinc ajouté	$V_{\text{aff}} (\text{\AA}^3)$	Densité	Taux de lacunes (x)
0%	47,76	4,94	0,157
1%	47,68	5,17	0,110
2%	47,69	5,24	0,094
3%	47,66	5,34	0,073
5%	47,72	5,42	0,054
10%	47,66	5,45	0,049
15%	47,66	5,47	0,044
20%	47,63	5,43	0,053

Tableau 2 : Tableau récapitulatif du volume de maille affiné (V_{aff}), de la densité et du taux de lacunes pour chaque ZnO préparé à 250°C à partir de différentes concentrations en nitrates de zinc de (0%at à 20%at).

De même, les mesures de densité réalisées sur chacun des échantillons soulignent l'impact drastique de l'ajout du nitrate de zinc sur la composition des matériaux synthétisés (figure 6 et tableau 2). L'ajout d'une faible quantité de nitrates (1 %at – 5 %at) suffit à augmenter fortement la densité du matériau Zn_{1-x}O , jusqu'à atteindre une asymptote correspondant à une densité de 5,5 dès 5%at de nitrates ajoutés, se rapprochant de celle du matériau référence de 5,68. À première vue, il semble que le zinc apporté sous forme de nitrates vienne combler les lacunes susceptibles d'être présentes dans le matériau, après décomposition du ZnO_2 seul.

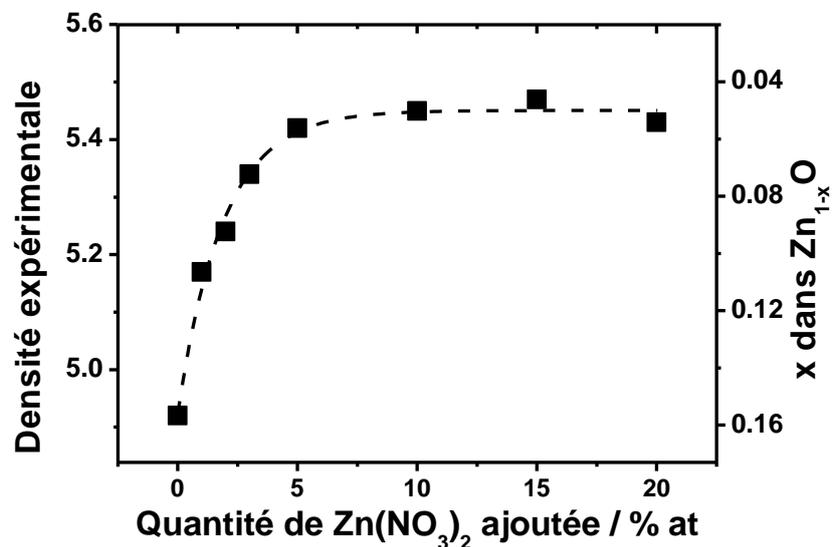


Figure 6 : Évolution de la densité (et de la composition du matériau) en fonction du taux de nitrates ajoutés lors de la synthèse. La courbe en pointillés rend compte de l'évolution des données expérimentales (comportement asymptotique).

Nous avons ainsi confirmé l'existence d'un oxyde de zinc contenant jusqu'à près de 20% de déficit en zinc lors de l'utilisation de ZnO_2 comme précurseur (à une température de synthèse à 250°C). Ces

lacunes peuvent disparaître soit par chauffage à haute température, soit par réaction avec du nitrate de zinc. Il apparaît, contre toute attente, qu'un ajout de 5% de nitrates suffise à combler environ 75% des 20% de lacunes du « ZnO ». Nous avons, dans ce cadre, focalisé notre intérêt sur les processus qui permettent au nitrate de zinc de combler ce déficit.

2. Rôle du nitrate – Effet de taille des nanoparticules sur la composition du matériau

a) Rôle de promoteur du nitrate de zinc lors de la synthèse de ZnO

Nous nous sommes questionnés sur le rôle du nitrate de zinc. Nous avons alors émis l'hypothèse que ce nitrate pouvait avoir un rôle de promoteur de la réaction de décomposition du ZnO_2 en induisant localement une augmentation de la température au sein de l'échantillon. Ceci aurait ainsi pour effet de diminuer le déficit en zinc du $Zn_{1-x}O$ au même titre que l'élévation de la température de synthèse elle-même, les deux effets étant concomitants. Nous avons alors réalisé des mesures d'ATG/DSC (sous air à 5°C/min) en température sur ZnO_2 et sur un mélange 95% ZnO_2 + 5% de $Zn(NO_3)_2$ pour vérifier cette hypothèse.

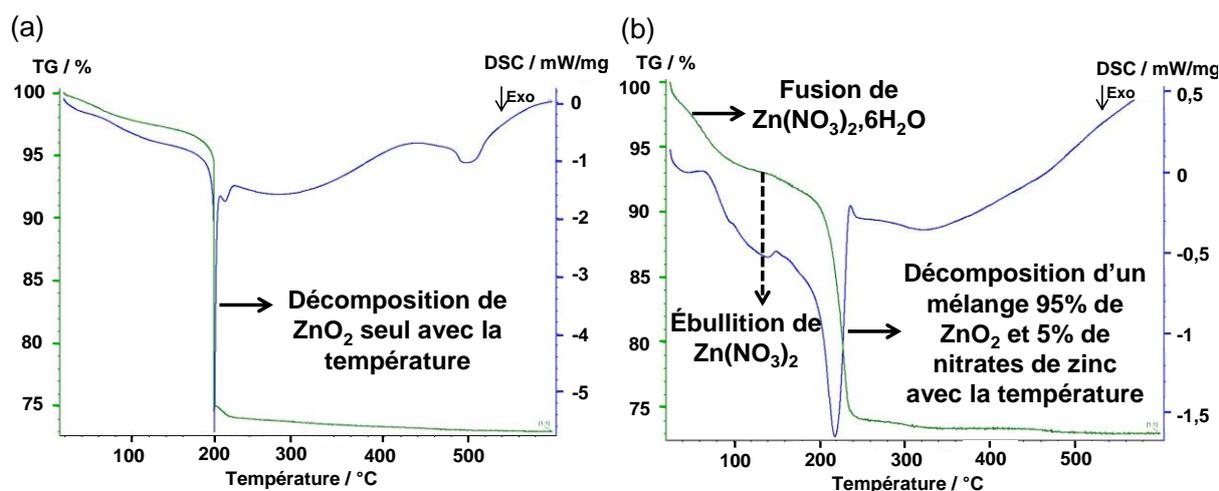


Figure 7 : ATG/DSC des précurseurs (a) ZnO_2 (le ZnO_2 après déshydratation vers 100°C se décompose en ZnO de façon très exothermique vers 190°C, la perte de masse après décomposition est, a priori, induite par la retour à la stœchiométrie (perte d'oxygènes)) et (b) mélange 95% ZnO_2 +5% de $Zn(NO_3)_2$ (la première partie des courbes traduisent la fusion du nitrate à $T < 100^\circ C$ puis l'amorçage de sa décomposition vers 125°C avant la décomposition du ZnO_2 vers 220°C).

Ces mesures mettent clairement en évidence une légère augmentation de la température de décomposition du ZnO_2 (de l'ordre de 20°C) lors de l'ajout des nitrates. De même, la réaction de décomposition est deux fois moins exothermique (au vu des différentes variations d'enthalpie des deux échantillons mesurées par DSC) (Figure 7). Tout ceci va finalement à l'encontre de notre hypothèse de départ.

b) Effet du nitrate de zinc sur les tailles des particules de ZnO

Dans le but de caractériser au mieux nos échantillons, des images MEB et MET ont été réalisées sur les matériaux ZnO-réf (quasi stœchiométrique), $Zn_{1-x}O$ (ZnO déficitaire en zinc), et ZnO-Zn(20%) (ZnO tendant vers la stœchiométrie). Les images, présentées sur la figure 8, montrent, comme attendu, l'augmentation de la taille des particules lors d'un recuit à 950°C pendant 2h avec des tailles de l'ordre de 500 nm et 5 -10 nm respectivement pour ZnO-réf et $Zn_{1-x}O$. Mais le plus surprenant est l'impact de l'ajout de nitrates (à hauteur de 20%) dans le milieu précurseur sur la morphologie et la taille des particules. En effet, le matériau $Zn_{1-x}O$ est formé de nanosphères alors que le composé ZnO-Zn(20%) semble, au vu des images MEB, être constitué de grains soudés de plus grandes tailles. Ceci est vérifié par les images MET où l'on distingue clairement l'homogénéité de la taille des particules de $Zn_{1-x}O$ (5 – 10 nm) et la forte dispersion de celle de ZnO-Zn(20%). Ce dernier est constitué de petites particules agglomérées de tailles plus importantes, allant jusqu'à 100 nm (figure 8).

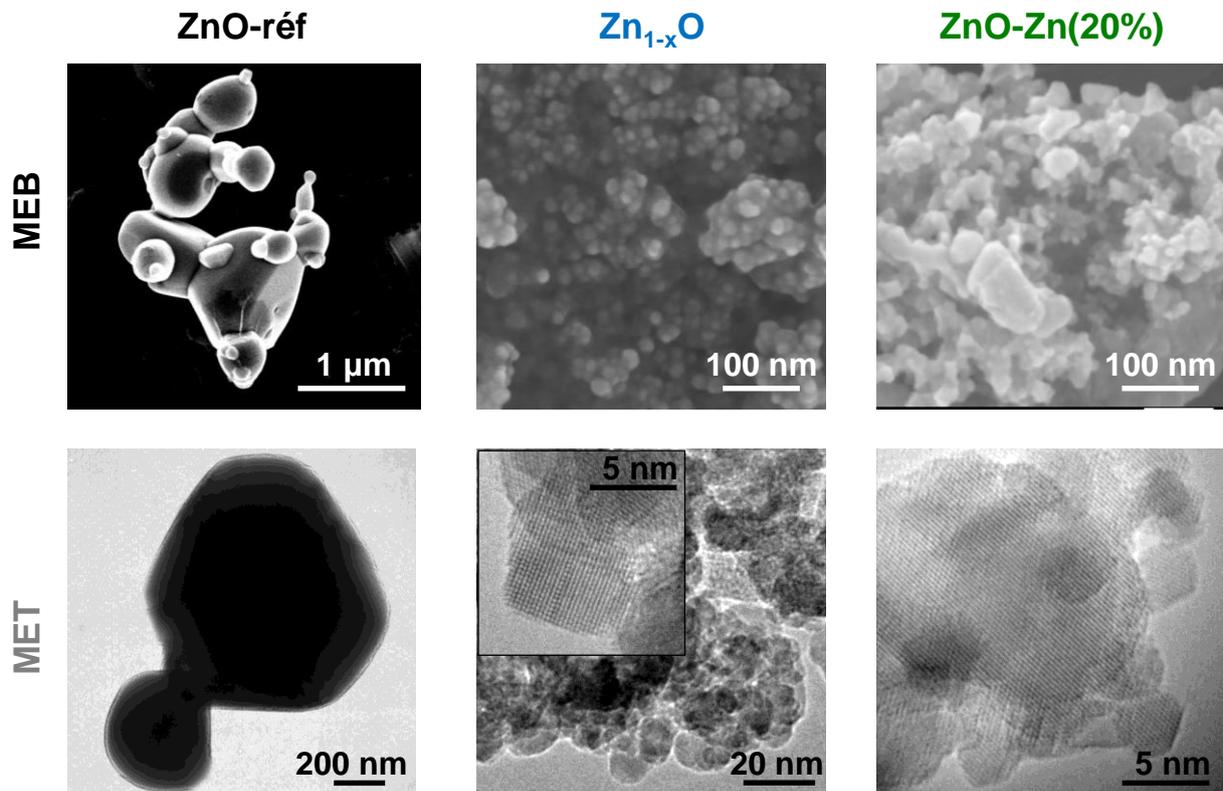


Figure 8 : Images MEB et MET des échantillons ZnO-réf, $Zn_{1-x}O$ et ZnO-Zn(20%).

Ceci a alors éveillé notre curiosité et nous avons procédé à des mesures de surface spécifique par la méthode BET sur les différents matériaux ($Zn_{1-x}O$ et les matériaux synthétisés à base de nitrates). La figure 9 souligne la diminution drastique de la surface spécifique de l'oxyde de zinc synthétisé lors de l'ajout d'une faible quantité de nitrate de zinc au ZnO_2 . Le nitrate de zinc a donc un effet sur la taille

et la morphologie des particules de « ZnO » en jouant le rôle de fondant ($T_{éb} = 105^{\circ}\text{C} - 131^{\circ}\text{C}$) et en améliorant ainsi la cristallisation du matériau.

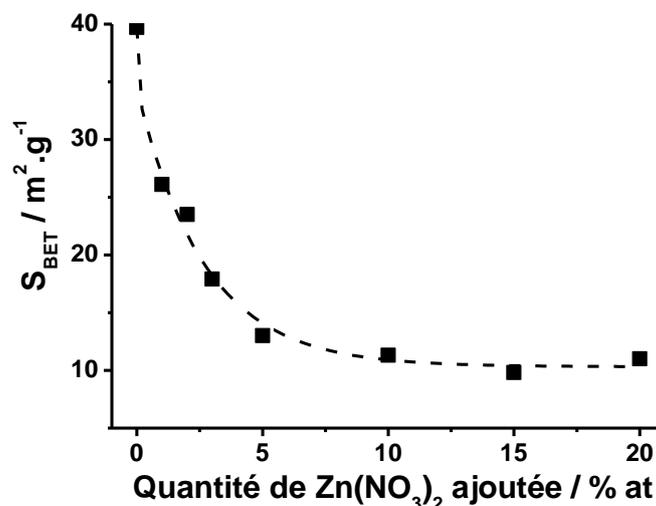


Figure 9 : Surface BET des particules de ZnO en fonction du taux de nitrates ajouté lors de la synthèse.

c) Corrélation entre le déficit en zinc et les tailles des particules de ZnO

Etonnamment, la surface BET et la densité des échantillons semblent (au vu des figures 6 et 9) évoluer de façon concomitante. Nous nous sommes alors aperçus lors du tracé de la densité en fonction de la surface BET de la corrélation entre ces deux paramètres. La figure 10 montre que le déficit en zinc semble être directement lié à la taille des particules

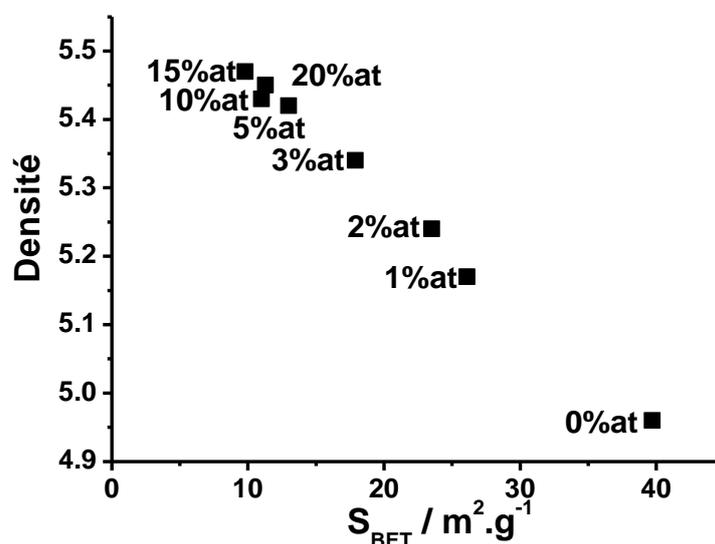


Figure 10 : Densité des matériaux Zn_{1-x}O et ZnO-Zn(x) synthétisés à base de nitrates de zinc (x = 1%, 2%, 3%, 5%, 10%, 15% ou 20% mélangé à du ZnO₂) en fonction de leur surface BET.

Comme la nanostructuration exacerbe les rapports surface/volume, nous avons donc émis l'hypothèse que les lacunes de zinc se concentrent à la surface des particules. Nous avons alors

développé un nouveau modèle théorique basé sur l'existence d'un matériau nanoparticulaire ZnO dont la surface est essentiellement composée d'oxygène (voir figure 11). En effet, on peut supposer qu'en conditions oxydantes (synthèse à base de ZnO_2 sous air), la surface des échantillons de ZnO est composée d'une couche d'oxygène (l'oxygène peut ensuite être lié à un hydrogène). Bien évidemment cette couche n'a pas la même densité que le cœur du matériau, puisque dépourvue de zinc, ce qui impacte, selon la taille de la particule, la densité totale du matériau. Si la particule est importante, l'épaisseur de la couche sera alors négligeable devant le bulk du matériau, ce qui explique pourquoi les matériaux synthétisés à plus haute température ont une densité proche de celle théorique. Par contre, si la particule est de taille nanométrique alors constituée de quelques plans atomiques (une dizaine environ), cette couche d'oxygène ne sera plus négligeable et influera directement sur la densité. La figure 11a montre par exemple qu'un matériau sous forme de plaquettes constitué de huit plans atomiques composés alternativement d'un zinc puis d'un oxygène, aura une composition globale correspondant à Zn_4O_5 soit $\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ (puisque le matériau se termine à de part et d'autre par un oxygène).

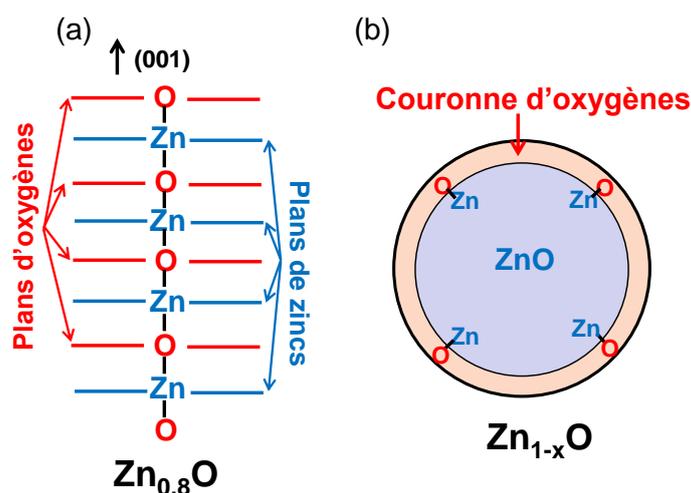


Figure 11 : Modèles théoriques développés : (a) modèle des plans atomiques, (b) modèle sphérique.

Puisque nos particules telles que vues par microscopie électronique à balayage sont plutôt sphériques, nous avons finalement pris pour modèle une sphère dont toute la surface se termine par une couche d'oxygène (voir figure 11b). Le bulk a la densité du ZnO théorique (5,76) alors que la couche de surface a la densité de la structure würtzite sans atome de zinc, de densité égale à 1,41. Nous avons pris comme épaisseur de cette couche dans un premier temps la distance Zn-O de l'ordre de 2 Å, et nous avons calculé la densité et la surface spécifique théorique des particules en fonction de leur taille, de 5 nm à plus de 500 nm de diamètre. La figure 12 compare la courbe densité/ S_{BET} calculée selon le modèle sphérique et les données expérimentales obtenues sur des échantillons de « ZnO » synthétisés à partir de différentes quantités de nitrate de zinc.

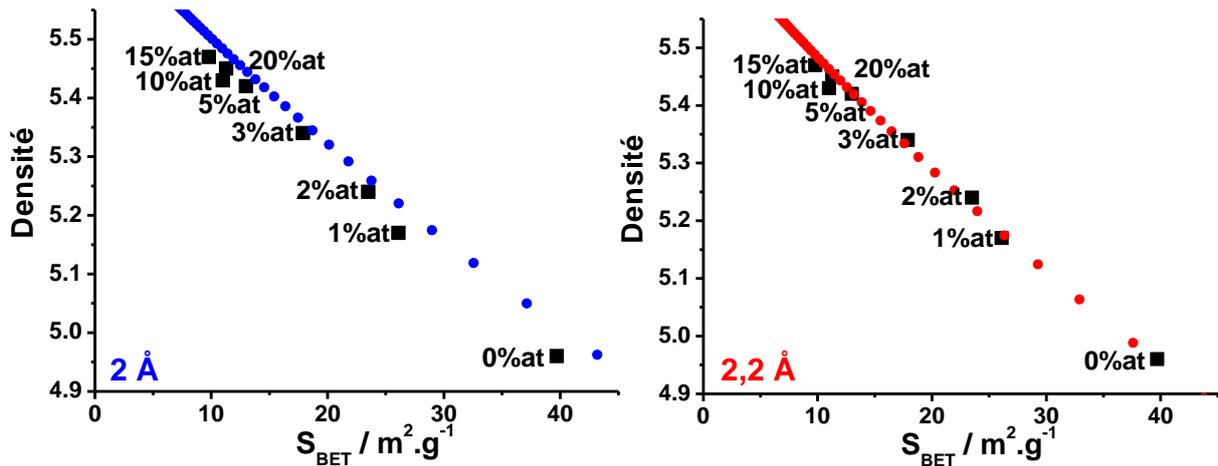


Figure 12 : Densité des matériaux en fonction de leur surface BET pour les ZnO synthétisés à base de nitrates de zinc (1%, 2%, 3%, 5%, 10%, 15% ou 20% mélangés au ZnO_2). Les courbes en bleu et rouge représentent les valeurs calculées d'après le modèle de la sphère dont la surface est totalement oxydée pour une épaisseur de la couronne d'oxygène de 2Å en bleu et de 2,2 Å en rouge.

La figure 12 met clairement en évidence un très bon accord entre les courbes calculées et les valeurs expérimentales. Un accord encore meilleur peut être obtenu en ajustant l'épaisseur de la couronne ne contenant pas de zinc. Celui-ci est alors atteint pour une valeur de 2,2 Å au lieu de 2 Å (figure 12).

Nous avons alors réalisé les mesures de surface spécifique pour l'ensemble de nos échantillons (synthétisés à différentes températures ou à base de nitrates de zinc) et chacun d'entre eux se place sur la courbe théorique (à l'erreur près) (figure 13).

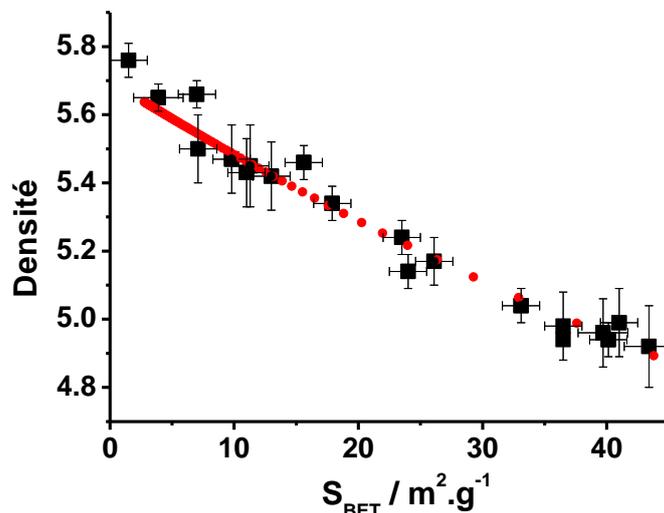


Figure 13 : Densité des matériaux en fonction de leur surface BET pour les différents ZnO synthétisés (à base de nitrates, selon différentes température ou recuit). La courbe en rouge représente les valeurs calculées d'après le modèle de la sphère dont l'épaisseur de la couronne est de 2,2 Å.

Toutes les mesures montrent donc clairement que le matériau $Zn_{1-x}O$ est bien déficitaire en zinc mais que ce déficit est surfacique. Notre modèle suppose seulement que la couche de surface est constituée d'oxygène, mais il est évident que la présence de groupements OH^- en surface est fortement plausible (les groupements OH^- ne modifieraient que très faiblement les calculs initiés et pourraient traduire l'ajustement de l'épaisseur de la couche de surface). Ces groupements hydroxydes permettraient un équilibre des charges, la formulation finale s'écrivant $(Zn^{2+})_{1-x}(O^{2-})_{1-2x}(OH^-)_{2x}$. Des premières mesures de spectroscopie infrarouge ont été engagées afin de mettre en évidence ces groupements.

d) Mise en évidence des groupements OH^- lors de mesures par spectroscopie infrarouge

Des mesures de spectroscopie infrarouge par la méthode ATR (atténuation totale réfléchie) [iv] ont été effectuées sur les différents échantillons $Zn_{1-x}O$, ZnO-Zn(x), ZnO-réf et ZnO-com (matériau commercial quasi-stœchiométrique, Aldrich, 99,99%). Les spectres obtenus (après ajustement à une absorbance de 1 à 4000 cm^{-1}) démontrent sans ambiguïté la présence de groupements OH^- à la surface des particules à une fréquence de vibration caractéristique correspondant à 3400 cm^{-1} [2] (figure 14) [v]. Il s'avère que ce pic caractéristique décroît à mesure que la quantité de nitrates de zinc dans le milieu précurseur est importante, traduisant une diminution de la quantité de groupements OH^- en surface. La quantité de groupements hydroxydes est alors quasi-nulle pour le matériau ZnO-réf. Tout ceci semble, de prime abord, rendre compte de la formulation supposée $(Zn^{2+})_{1-x}(O^{2-})_{1-2x}(OH^-)_{2x}$ où la quantité de groupements hydroxydes est corrélée au déficit en zinc et donc à la taille des particules de ZnO.

iv Cette méthode ATR nous permet de « quantifier » plus précisément les groupements hydroxydes puisque n'utilisant pas de pastilles de KBr fortement hygroscopiques (les mesures sont réalisées directement sur les poudres de ZnO).

v Une déviation en fonction de la fréquence (pente figure 14) est visible sur chacun des spectres. L'ATR repose sur l'atténuation du faisceau incident par réflexions successives à la surface du matériau. Ceci est permis par une différence d'indice optique entre l'échantillon et la fenêtre de sortie du faisceau de fort indice généralement constitué de diamant. Or, dans notre cas, le ZnO a un indice proche de celui du diamant (respectivement 2 et 2,5) induisant une perte d'une partie du faisceau lors de la mesure, perte d'autant plus importante que la fréquence est grande expliquant la pente visible.

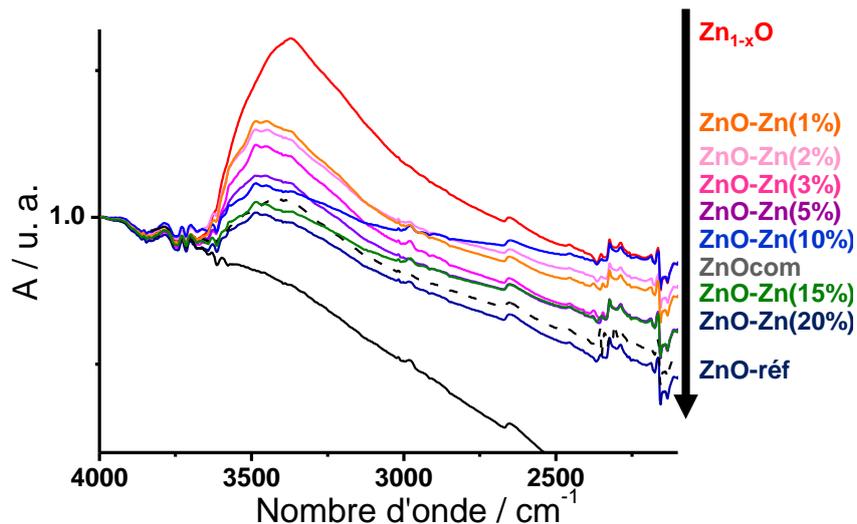


Figure 14 : Spectre Infrarouge des différences échantillons ZnO en absorbance (ATR). Les groupements OH⁻ sont visibles vers 3400 cm⁻¹.

Nous avons cherché à vérifier cette corrélation par le tracé de l'absorbance du pic caractéristique de la vibration des groupements OH⁻ (à 3400 cm⁻¹) en fonction de la surface spécifique des échantillons (figure 15). Une loi linéaire est clairement visible (le composé ZnO-réf est un peu décalé, mais au vu de la faible quantité de groupements hydroxydes à sa surface, la mesure est moins précise).

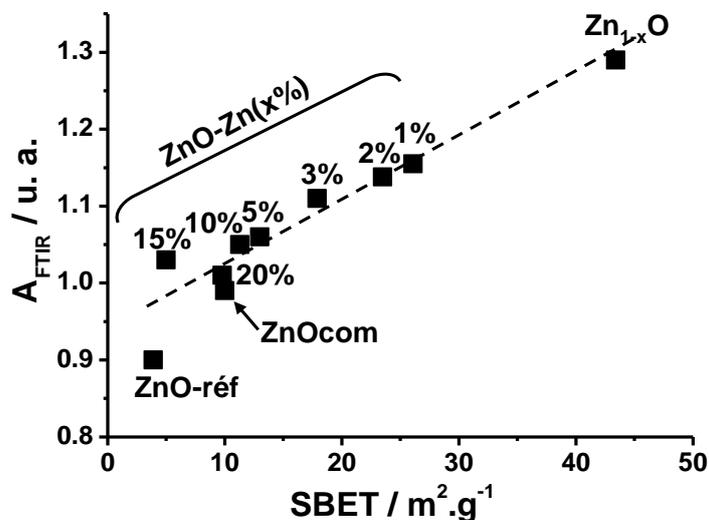


Figure 15 : Absorbance des spectres infrarouges des échantillons de ZnO en fonction de leur surface spécifique.

Ces résultats ne sont que préliminaires mais semblent clairement valider notre hypothèse décrivant les particules de Zn_{1-x}O comme un cœur de ZnO stœchiométrique recouvert d'une couche constituée de groupements OH⁻. Il est alors naturel d'envisager que des groupements NH₂⁻ ou NH²⁻ viennent substituer des hydroxydes de surface lors de la nitruration du ZnO (synthétisé par décomposition du ZnO₂). Ce dopage de surface pourrait piloter les propriétés du matériau à condition que celui-ci soit

sous forme de très petites nanoparticules, ce qui expliquerait le changement de type de semi-conductivité lors du recuit du matériau ou de l'élévation de la température de synthèse.

Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans cette annexe au matériau $Zn_{1-x}O$ non nitruré dans l'idée de mieux comprendre l'origine du déficit en zinc. Ce déficit peut être comblé en faisant réagir ZnO_2 avec du nitrate de zinc, non pas en venant remplir les lacunes de zinc au cœur du matériau, mais en favorisant l'augmentation de la taille des particules. Celle-ci est, en effet, directement corrélée (par l'intermédiaire de la surface spécifique) à la densité et donc au taux de lacunes du matériau qui se trouvent être en surface. Les valeurs théoriques obtenues à partir du modèle proposé sont en très bon accord avec les points expérimentaux. De même, les mesures par spectroscopie infrarouge ont mis en évidence la variation des groupements hydroxydes en parfaite adéquation avec notre modèle théorique. Ainsi, la faible taille des particules est à l'origine de la non-stœchiométrie mais celle-ci ne suffit *a priori* pas pour induire un $Zn_{1-x}O$ de type p. Les niveaux associés aux défauts sont probablement présents mais sont trop profonds, nécessitant un dopage pour stabiliser un ZnO de type p. Ce dopage précédemment effectué par insertion d'azote pourrait en fait être surfacique et la stabilisation d'un matériau $Zn_{1-x}O:N$ de type p serait alors un effet extrinsèque plutôt qu'intrinsèque nécessitant l'obtention de particules de très faible taille.

1 B. Chavillon, L. Cario, A. Renaud, F. Tessier, F. Cheviré, M. Boujtita, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Smeigh, L. Hammarström, F. Odobel, S. Jobic, *J Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 464.

2 H. Zhou, H. Alves, D. M. Holmann, W. Kriegseis, B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 210.

Annexe 5: Photoluminescence des oxydes de zinc déficitaires en cation

1. Principe de la photoluminescence résolue en temps

Nous avons réalisé des mesures de photoluminescence (PL) résolues en temps, sur les échantillons de ZnO réalisés au laboratoire, avec le montage installé à l'IMN. L'équipement comprend une chaîne laser Spectra Physics Hurricane X donnant un faisceau laser de longueur d'onde 800 nm dont les impulsions sont de 82 fs à la cadence de répétition de 1 kHz. Ce faisceau est envoyé dans un boîtier de génération de seconde et troisième harmonique où il est triplé afin d'obtenir un faisceau à 266 nm pour exciter nos échantillons. La lumière émise par l'échantillon est envoyée par un système de miroirs dans un spectrographe imageur Oriel MS260i comprenant 3 réseaux (150 – 2400 traits/mm, $f = 1/4$). La détection spatio-temporelle est assurée par une caméra à balayage de fente (CBF ou streak camera) haute dynamique Hamamatsu C7700 dont la résolution optimale est d'environ 5 ps. Les images 3D obtenues sur un écran phosphorescent sont lues par une caméra CCD ORCA II (1344x1024 pixels) refroidie à -60°C . La CBF permet de balayer une série de fenêtres temporelles de largeurs comprises entre 500 ps and 1 ms.

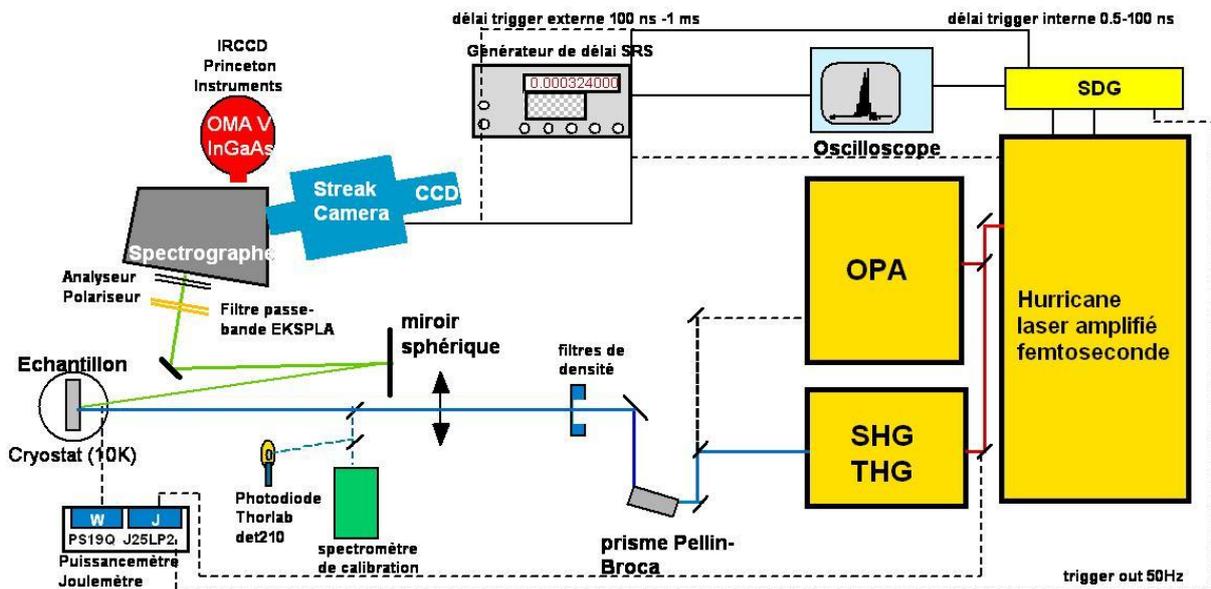


Figure 1 : Montage de photoluminescence résolue en temps

La CBF fonctionne comme un tube cathodique ultra-rapide. Les photons du spectre de photoluminescence sont imagés sur la fente d'entrée de cet appareil. Ils sont ensuite renvoyés sur une photocathode générant des photoélectrons accélérés puis défléchis perpendiculairement à la fente par une tension linéaire entre des plaques défectrices. Les électrons qui arrivent en premier entre les plaques vont subir une déflexion verticale moindre que ceux qui arrivent après dans le

temps. De cette manière le spectre photoluminescence est donc analysé temporellement avec ce dispositif. Les images récoltées ainsi en deux dimensions spatiales sur la CCD traduisent donc les 3 dimensions spectrales d'énergie, d'intensité et de temps. La CBF de l'IMN utilise en fait une technologie plus moderne basée sur une déflexion magnétique et peut mesurer des signaux sur des gammes de temps variées avec une résolution supérieure à la durée des impulsions du laser.

Dans un semi-conducteur, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite (ou gap) fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le défaut d'électron créé dans la bande de valence est une quasi-particule appelée trou chargée positivement. Dans le réseau cristallin l'électron photo-généré va subir l'influence coulombienne du trou et va être lié avec lui par une interaction électrostatique pour former une quasi-particule appelée exciton. Cet exciton peut être décrit en première approximation par un modèle hydrogénoïde, où l'électron gravite autour du trou et où les masses effectives de l'électron et du trou sont du même ordre de grandeur. Le niveau d'énergie de l'exciton va ainsi se situer un peu au dessous de la bande de conduction. La différence entre l'énergie de la bande de conduction et l'énergie excitonique correspond à l'énergie de liaison de l'exciton. Dans le cas des semi-conducteurs les excitons sont le plus souvent du type Wannier-Mott. Cela se traduit par le fait que les électrons de la bande de valence tendent à perturber l'interaction entre l'électron photo-généré et le trou par écrantage coulombien (c'est-à-dire sous l'effet de la constante diélectrique du matériau), avec des énergies de liaisons d'environ 0,1 eV, et le rayon de l'exciton est plus grand que le paramètre de maille. Dans le cas de ZnO, les excitons sont effectivement du type de Wannier-Mott du fait de leur énergie de liaison bien inférieure (60 meV) à celle d'un exciton lié de Frenkel (1 eV) mais cependant très forte à température ambiante comparée aux autres semi-conducteurs. De plus le rayon de Bohr (c'est-à-dire la distance électron-trou) des excitons dans ZnO est de 2nm. Ils sont donc très stables et possèdent une force d'oscillateur élevée. Cela fait de ZnO un candidat potentiel excellent à la fabrication de lasers fonctionnant à température ambiante.

La spectroscopie de PL consiste à illuminer un matériau avec un faisceau laser ou une lampe monochromatique et à enregistrer le spectre de photons émis par la substance lorsque l'énergie d'excitation est supérieure à sa bande interdite. Les photons absorbés créent des électrons et des trous qui diffusent dans le matériau puis relaxent sur des niveaux d'énergie moins élevés. Une fraction d'entre eux va se stabiliser pour finalement former des excitons dont la durée de vie va dépendre des caractéristiques physiques du matériau. Les excitons sont des particules de polarisation neutres qui peuvent voyager dans le cristal. Après un certain temps les électrons et trous de ces excitons se recombinent en émettant de la lumière (processus radiatif) et/ou de la chaleur (processus non radiatif) et le système relaxe ainsi à l'état fondamental. La différence d'énergie entre

l'émission et l'absorption (décalage de Stokes) correspond à une dissipation d'énergie dans le matériau sous forme thermique (par émission de phonons par exemple). C'est pourquoi les raies de photoluminescence apparaissent à des énergies spectrales moins élevées que les raies d'absorption. La recombinaison des excitons peut se faire spontanément ou sur des pièges ou des défauts de la structure. La durée de vie des excitons peut être déterminée avec la technique de photoluminescence résolue en temps décrite ci-dessus par l'analyse des déclin de PL. Dans ces expériences, la diminution de PL au cours du temps caractérise à la fois les désexcitations radiatives et non radiatives. Connaissant le temps de vie de désexcitation donné par ces déclin on peut en déduire le temps de vie radiatif et non radiatif, si l'on a mesuré au préalable le rendement quantique externe de photoluminescence obtenu avec une expérience « stationnaire », sur un fluorimètre par exemple, grâce à l'emploi d'une sphère intégratrice.

Le dopage d'un semi-conducteur (par un défaut à la stœchiométrie ou par une impureté) se traduit par la présence de niveaux accepteurs ou donneurs dans le gap qui constituent des bandes de défauts. Plusieurs mécanismes de désexcitations radiatives du matériau peuvent être visibles (Figure 2), notamment la recombinaison de l'exciton libre dont le niveau d'énergie se situe juste sous le plus bas niveau de la bande de conduction à une différence d'énergie FE, et les recombinaisons à partir de niveaux localisés ou de défauts. Dans ZnO, la désexcitation radiative de l'exciton libre émet un photon ayant une énergie légèrement inférieure au gap du semi-conducteur à température ambiante, à une longueur d'onde d'émission dans le bleu vers 390 nm (3,2 eV). Les désexcitations radiatives des bandes de défauts vers la BV, sont, elles, généralement décrites pour ZnO comme induisant une luminescence verte, vers 510 nm (2,4 eV). Cette luminescence est classiquement décrite dans la littérature comme étant due à des lacunes d'oxygène ou à du zinc en sites interstitiels [1], [2], [3], [4], [5].

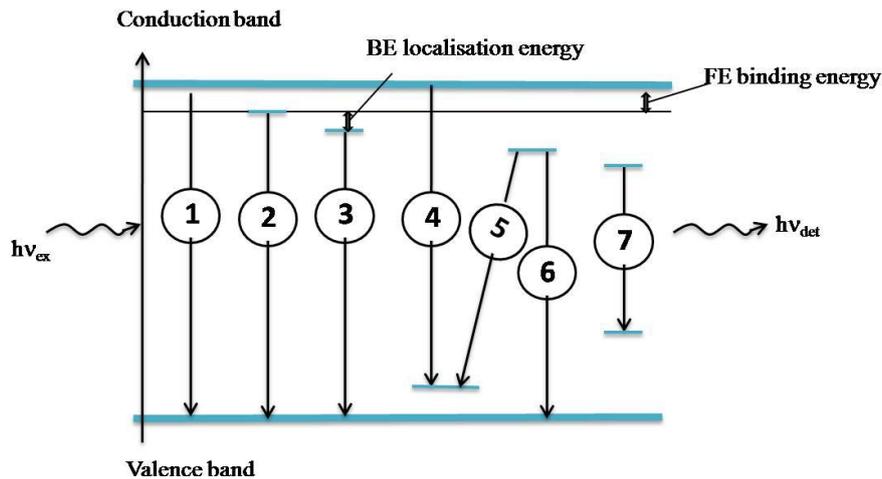


Figure 2 : Processus de recombinaisons dans un semi-conducteur: recombinaison radiative bande à bande (1) Exciton libre (FE) (2). Exciton lié (BE) (3), recombinaison bande de conduction électron-accepteur (e,A), (4) recombinaison donneur vers accepteur (D,A) (5), recombinaison donneur vers trou dans la bande de valence (h,D) (6) et recombinaison niveaux profonds sur impuretés (7).

2. Impact du déficit en zinc sur la photoluminescence de ZnO

Les mesures de photoluminescence résolue en temps ont été réalisées sur trois types d'échantillons, un matériau ZnO référence, nommé (comme précédemment) ZnO-réf, (synthétisé à 250°C puis recuit 2h à 950°C) de densité (5,68) proche de la densité théorique, un ZnO synthétisé à 250°C de faible densité (4,90) déficitaire en zinc (de l'ordre de 15-20%), $Zn_{1-x}O$, et un ZnO synthétisé à 250°C à partir de 20%at de nitrates de zinc (mélangé au ZnO_2), ZnO-Zn(20%), de densité (5,5) proche de celle du matériau référence. Les images de luminescence à température ambiante et à 12 K obtenues grâce à la caméra CCD sont représentées figure 3. À première vue, on perçoit distinctement que la luminescence du $Zn_{1-x}O$ est clairement différente de celle des deux autres matériaux avec d'une part un exciton plus étalé spectralement et ayant d'autre part une bande de défauts beaucoup plus importante. Le matériau ZnO-Zn(20%) ressemble, quant à lui, beaucoup au matériau référence mais avec une bande de défauts, *a priori*, très faible.

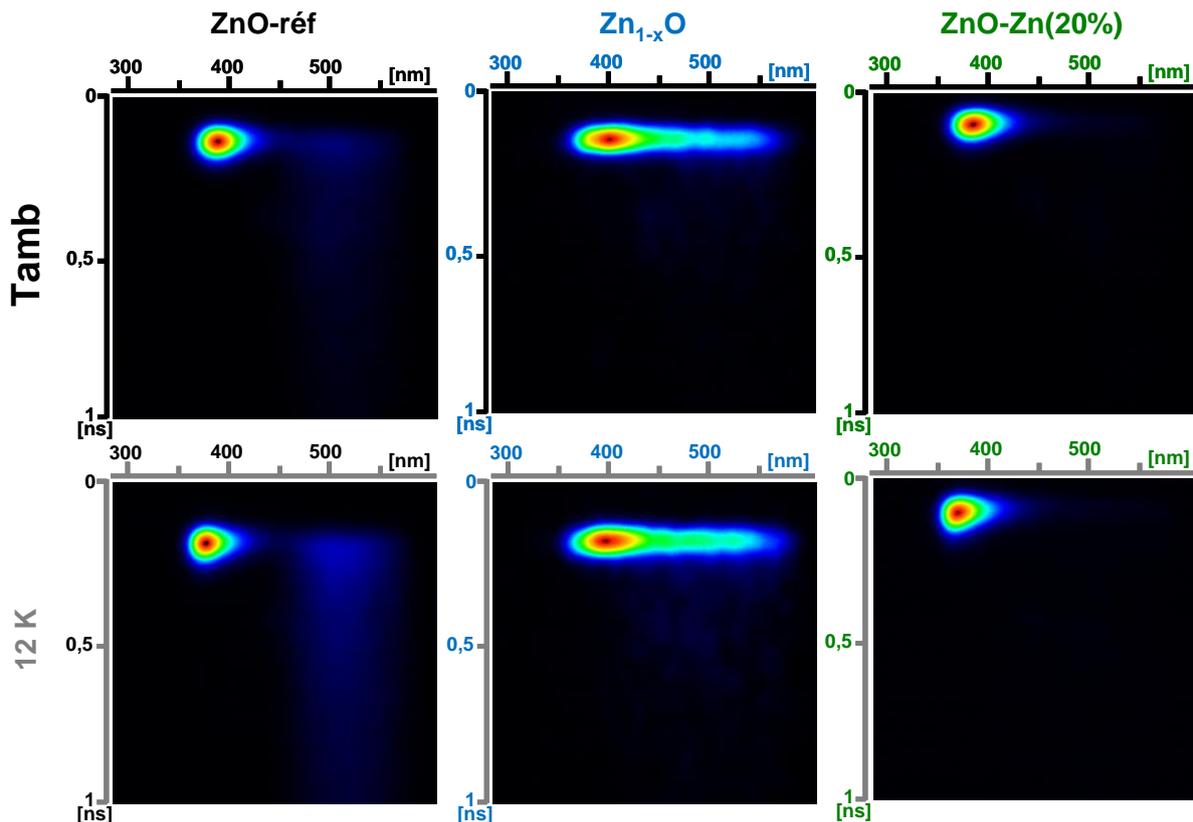


Figure 3 : Images de luminescence obtenues avec la caméra CCD pour les échantillons ZnO-réf, Zn_{1-x}O et ZnO-Zn(20%). L'intensité de photoluminescence donnée en fausse couleur croît du bleu au rouge. Rouge correspondant à des valeurs différentes de maxima (95 counts pour Zn_{1-x}O, 150 counts pour ZnO-réf et 80 counts pour ZnO-Zn(20%).

Les spectres obtenus par intégration des images CCD sur 1ns et les déclinés extraits par intégration des images CCD sur 100 nm (460 nm – 560 nm)) sont présentés figure 4. Le décalage vers les hautes énergies de l'exciton (blue shift) à basse température est alors clairement visible pour chaque matériau. Ceci s'explique par la loi de Varshni qui donne la variation du gap en fonction de la température dans les semi-conducteurs : l'énergie de gap croît lorsque la température décroît. De même, à basse température les différentes contributions énergétiques induisant la luminescence de la bande de défauts sont plus clairement visibles.

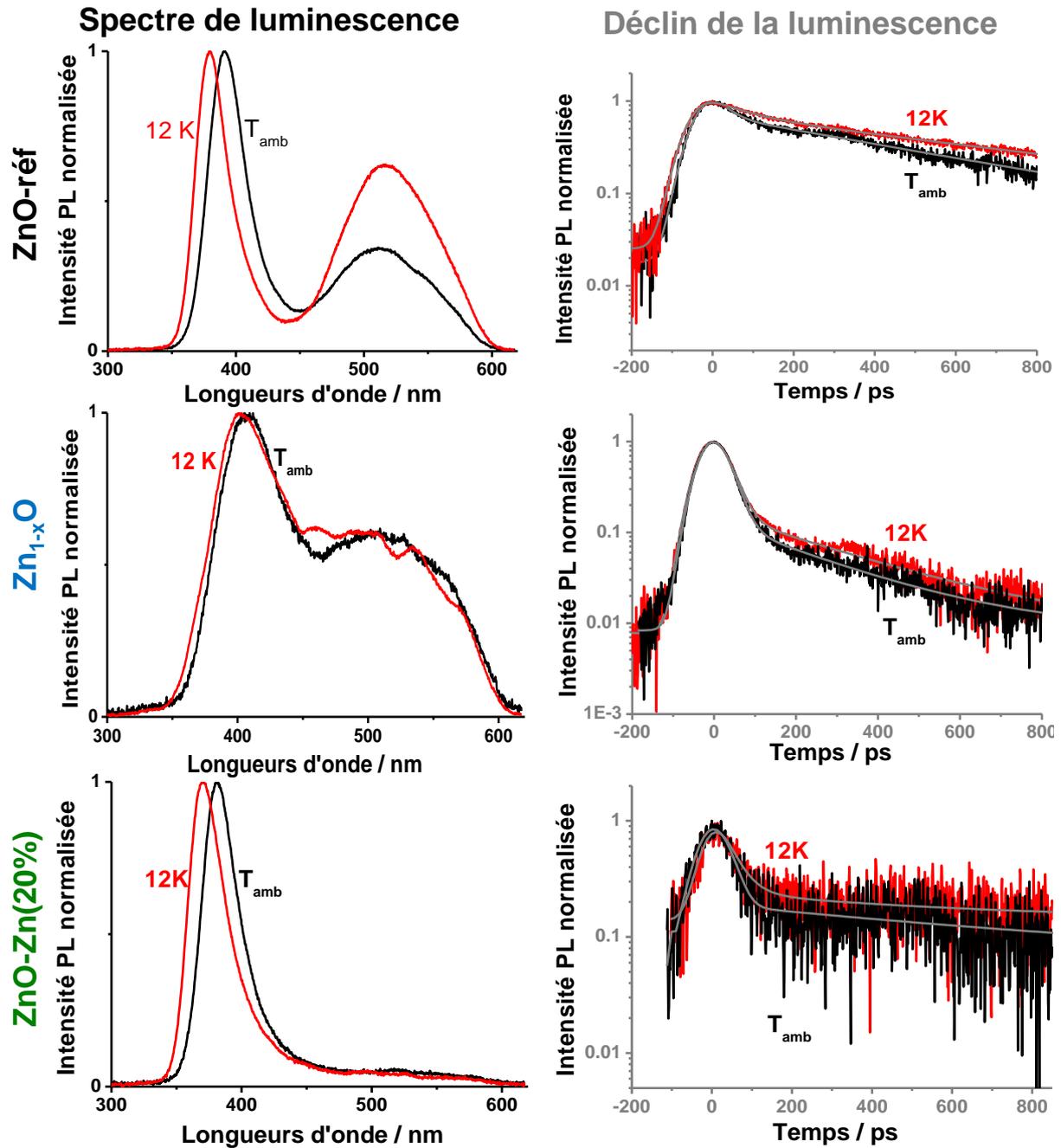


Figure 4 : Spectres (intégrés sur 1 ns) et déclin (intégrés sur 100 nm) de luminescence des bandes de défauts des matériaux ZnO-réf, Zn_{1-x}O et ZnO-Zn(20%).

a) Impact du déficit en zinc sur le temps de déclin de la photoluminescence de ZnO

Les temps de déclin de la luminescence des bandes de défauts ont été déterminés par modélisation des déclin de la figure 4 par une bi-exponentielle en considérant deux cinétiques de recombinaison de l'exciton différentes à travers un modèle à deux états excités découplés N_1 et N_2 (modèle théorique généralement utilisé). Chaque niveau N_1 ou N_2 est peuplé respectivement par n_1 et n_2 états excités et où A_1 et A_2 sont des coefficients de pondération directement proportionnels à l'intensité

de la luminescence induite selon la cinétique de recombinaisons des excitons. Les cinétiques de recombinaison des paires électron-trou à partir de deux niveaux excités découplés sont alors les suivantes :

$$dn_1/dt = G(t) - n_1/\tau_1 \quad (1)$$

$$dn_2/dt = G(t) - n_2/\tau_2 \quad (2)$$

Avec τ_1 et τ_2 les temps de vie (temps de déclin) des électrons sur les niveaux N_1 et N_2 . $G(t)$ prend en compte la vitesse de génération des excitons et la fonction d'impulsion du laser (thèse I. Musa (2011)).

Les temps de vie τ_1 et τ_2 ont pu être déterminés et les temps moyens de désexcitation τ_m (tableau 1) (caractérisant l'ordre de grandeur du temps de recombinaison de la paire électron-trou) ont été calculés d'après la relation (3).

$$\tau_m = \frac{A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2} \quad (3)$$

Comme la bande de défauts du matériau ZnO-Zn(20%) est presque inexistante (figure 4), les temps de déclin τ_1 , τ_2 , et surtout τ_m ont de trop fortes incertitudes pour être discutés. Ils semblent cependant du même ordre de grandeur que ceux déterminés sur ZnO-réf et $Zn_{1-x}O$. En ce qui concerne ces deux autres matériaux, les temps de déclin sont, comme attendus, plus longs à basse température (12K). Ce lent déclin à basse température est probablement dû à la recombinaison d'excitons liés et confinés dans les particules. Le temps de vie associé à ce déclin est lié au temps de vie radiatif de cet exciton confiné, et ce temps de vie décroît lorsque l'on augmente la température en raison d'une augmentation du taux des recombinaisons non-radiatives thermiquement activées. En effet, au-delà d'une certaine température, l'exciton lié, confiné dans la particule, est libéré pour devenir un exciton libre, à très faible temps de vie. D'autre part, le temps de déclin correspondant à la bande de défauts du $Zn_{1-x}O$ est plus court que celui du ZnO-réf ce qui semblerait indiquer des mécanismes de désexcitation différents pour les deux matériaux pouvant être induits par des types de défauts différents (ces temps sont de l'ordre de grandeurs de ceux de la littérature [6], [7]) (tableau 1). Il semble ainsi que le déficit en zinc diminue le temps de vie des paires électron-trou en jouant, *a priori*, le rôle de centres de recombinaison. Les temps de déclin de l'exciton libre calculés pour chaque matériau entre 380 et 400 nm sont quant à eux très rapides, de l'ordre de 10 – 20 ps, à la limite de la résolution temporelle de l'appareil.

	T_{amb}			12 K		
	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_m (ps)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_m (ps)
ZnO-réf	25(4)	536(10)	484(42)	83(5)	758(11)	705(50)
Zn _{1-x} O	18(1)	243(7)	83(50)	21(1)	289(7)	119(62)
ZnO-Zn(20%)	8(7)	877(246)	570(4.10³)	35(6)	577(252)	315(3.10³)

Tableau 1 : Récapitulatif des temps de déclin de la luminescence des matériaux ZnO-réf et Zn_{1-x}O à température ambiante (T_{amb}) et à 12K. Les valeurs indiquées entre parenthèses sont les incertitudes.

b) Impact du déficit en zinc sur les spectres de photoluminescence de ZnO

Les spectres de photoluminescence des différents matériaux ont ensuite été comparés entre eux ainsi qu'à un matériau commercial stœchiométrique (de densité égale à 5,7) (Aldrich, 99,99%) (figure 5). Il apparaît que ces matériaux ont des spectres de luminescence très différents. En effet, un décalage de l'exciton est visible pour les matériaux ZnO-Zn(20%) et Zn_{1-x}O par rapport aux matériaux référence et commercial. La différence des spectres réside surtout au niveau de la bande de défauts. Alors que celle de ZnO-réf centrée vers 510 nm ressemble précisément à ce que l'on peut trouver dans la littérature [3], généralement attribuée à des lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc en sites interstitiels (l'origine est cependant sujet à controverses), celle de Zn_{1-x}O est totalement différente, beaucoup plus étendue spectralement avec un nombre de composantes semble-t-il plus important. Ceci semblerait être induit par la nature différente des défauts [1] dans les deux matériaux et le déficit en zinc (lacunes de zinc) comme origine pour Zn_{1-x}O semble être une hypothèse fortement probable.

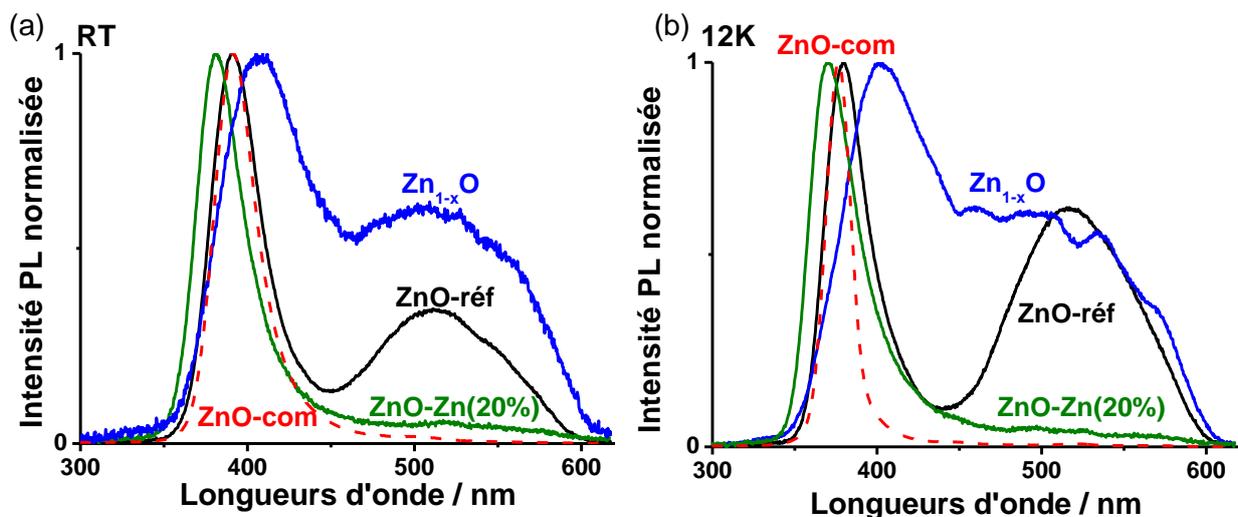


Figure 5 : Comparaison des spectres de PL des différents matériaux (ZnO-réf, Zn_xO et ZnO-Zn(20%)) obtenus (a) à température ambiante et (b) à basse température et comparé au spectre d'un ZnO commercial ZnO-com.

Celle-ci est d'ailleurs soutenue par l'annihilation de cette bande de défauts lors de l'ajout de nitrate de zinc de l'ordre de 5% à 20% au précurseur ZnO_2 , ($ZnO-Zn(5\%)$, $10\% ZnO-Zn(10\%)$, $15\% ZnO-Zn(15\%)$ et $ZnO-Zn(20\%)$) (figures 5 et 6). En effet, les nitrates, au vu des mesures de densité et des affinements de diagrammes DRX, semblent combler le déficit en zinc (dès 5% de nitrates) provoquant un retour du matériau vers la stœchiométrie (augmentation de la densité) et une atténuation du signal dû au déficit en zinc (lacunes de zinc) lors des mesures de photoluminescence (PL). Les matériaux synthétisés en partie à base de nitrates de zinc ont alors des spectres de photoluminescence comparables au matériau commercial.

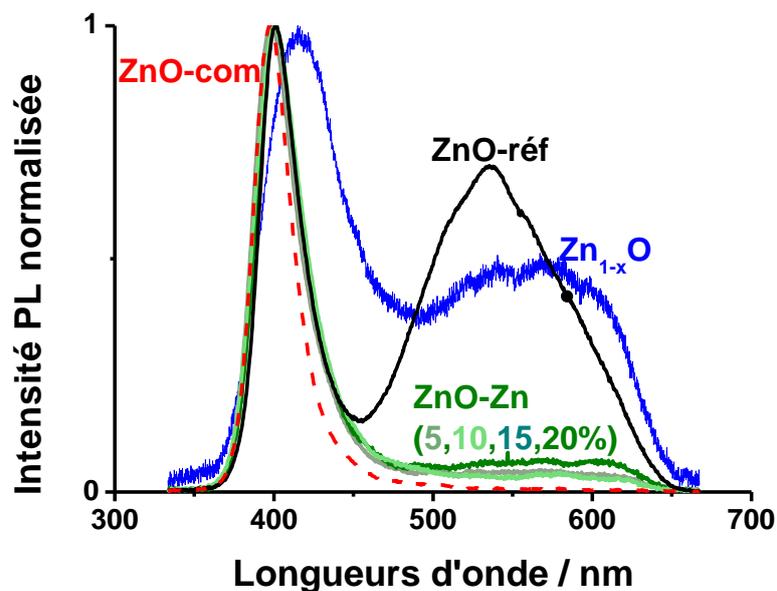


Figure 6 : Spectres de photoluminescence à la température ambiante des matériaux ZnO -réf, Zn_xO et $ZnO-Zn(5\%)$, $ZnO-Zn(10\%)$, $ZnO-Zn(15\%)$, $ZnO-Zn(20\%)$ et ZnO -com.

-
- 1 T. M. Børseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao, M. Willander, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 262112.
 - 2 R. Bhaskar, A. R. Lakshmanan, M. Sundarajan, T. Ravinshankar, M. T. Jose, N. Lakshminarayan, *Indian J. Pure Ap. Phys.* **2009**, 47, 772 – 774.
 - 3 L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2826 – 2833.
 - 4 G. V. Lashkarev, V. A. Karpyna, V. I. Lazorenko, A. I. Ievtushenko, I. I. Shtepliuk, V. D. Khranovskyy, *Low Temp. Phys.* **2001**, 37, 226.
 - 5 J. S. Kang, H. S. Kang, S. S. Pang, E. S. Shim, S. Y. Lee, *Thin Solid Films* **2003**, 443, 5 – 8.
 - 6 N. Janssen, K. M. Whitaker, D. R. Gamelin, R. Bratschitsch, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1991 – 1994.

7 C. Bekeny, T. Voss, L. Wischmeier, J. Gutowski, B. Postels, M. Kreye, A. Waag, CP893 *Physics of Semiconductors*, 28th International Conference, W. Jantsch, F. Schäffer: American Institute of Physics, **2007**.

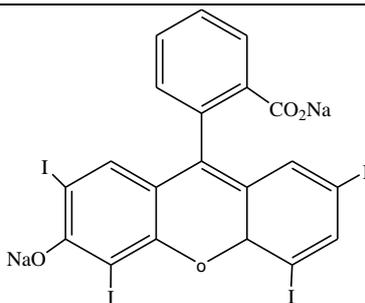
Index

DSSC	(dye sensitized solar cell) cellule solaire à colorant (DSSC _p : cellule solaire à colorant de type p)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CPE	constant phase élément
dpp	Différence de potentiel
E _{bp}	Potentiel de bandes plates
E _F	Niveau de Fermi
E _{F,rédox}	Pseudo niveau de Fermi du couple rédox (assimilé classiquement au potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox)
EG	Éthylène glycol
FF	Facteur de forme
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor (SnO ₂ :F)
HOMO	(highest occupied molecular orbital) La plus haute orbitale moléculaire occupée
J _{sc}	Densité de courant en court circuit
LUMO	(lowest unoccupied molecular orbital) La plus basse orbitale inoccupée
N	Densité des porteurs de charges (cm ⁻³)
PEG	Polyéthylène glycol
PL	Photoluminescence
SC	Semi-conducteur (SC _n semi-conducteur de type n, SC _p : semi-conducteur de type p)
TCO	Oxyde transparent conducteur
V _{oc}	Tension en circuit ouvert
ZCE	Zone de charges d'espace
η	Rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque
μ	Mobilité des porteurs de charges (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
ρ	Résistivité (Ω.cm)
σ	Conductivité (S.cm ⁻¹)

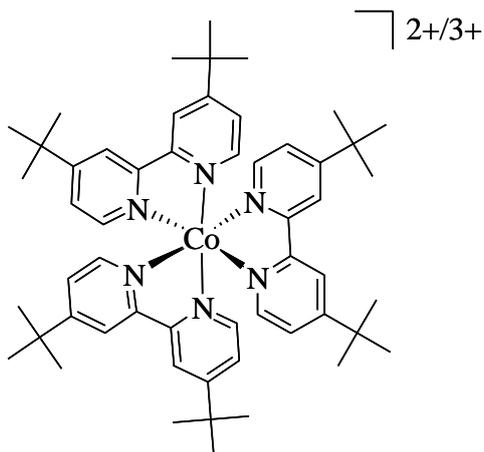
Glossaire

Nom de la molécule	Structure de la molécule
<p style="text-align: center;">N3</p> <p><i>cis</i>-(SCN)₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II)</p>	
<p style="text-align: center;">N179</p> <p>(Bu₄N)₂[Ru(dcbpyH)₂(NCS)₂]</p>	
<p style="text-align: center;">Coumarine C343</p>	
<p style="text-align: center;">PMI-NBI</p> <p>Pérylène mono-imide – naphtalène bis-imide</p>	<p style="text-align: center;">Ar = </p>
<p style="text-align: center;">PMI-6T-TPA</p> <p>Pérylène mono-imide – sexithiophène – triphenylamine</p>	

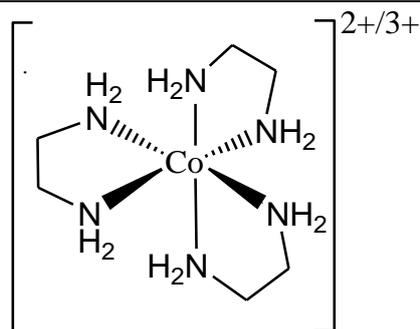
Erythrosine



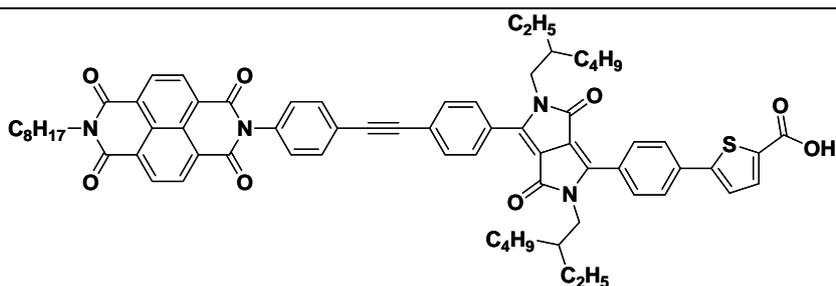
[Co(dtb-bpy)₃]^{2+/3+}
tris(4,4'-di-ter-butyl-2,2'-
dipyridyl)cobalt(III/II)



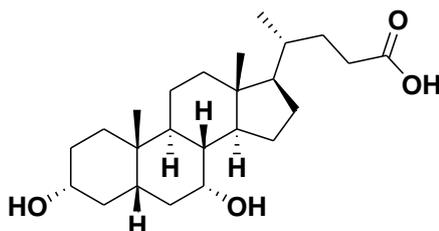
[Co(en)₃]^{2+/3+}
tris(1,2-
diaminoethane)cobalt(III/II)



DPP-NDI
diketopyrrolopyrrole
monoimide



CDCA
Acide chenodeoxycholique



Résumé

Les travaux de thèse portaient sur la réalisation de cellules à colorant de type p (DSSC_p) avec une photocathode autre que NiO. L'objectif était de remplacer ce semi-conducteur de type p par des matériaux plus transparents, plus conducteurs et présentant une bande de valence plus basse en énergie pour permettre de générer des tensions en circuit ouvert (V_{oc}) plus élevées. Dans ce cadre, les composés $CuGaO_2$, $LaOCuS$ et $ZnO:N$ ont été synthétisés sous la forme de nanoparticules, caractérisés par diffraction des rayons X et leurs potentiels de bandes plates (V_{bp}) déterminés par spectroscopie d'impédance complexe. Il en résulte que $CuGaO_2$, $LaOCuS$ et $ZnO:N$ présentent respectivement des V_{bp} nettement supérieur (0,49 V/ECS), similaire (0,26 V/ECS) et inférieure (0,20 V/ECS) à celui de NiO (0,33 V/ECS). Naturellement, des cellules à colorant à base du matériau de la famille des delafossites ont été réalisées et testées avec la dyade PMI-NDI comme colorant et un complexe de cobalt comme médiateur rédox. Une V_{oc} supérieure à celle observée pour NiO dans les mêmes conditions a été mise en évidence. Ce résultat est malheureusement terni par un courant en court-circuit (J_{sc}) moindre. Pour tenter de remédier à cet inconvénient, des matériaux $CuGaO_2:Mg$ avec des surfaces spécifiques supérieures à celle de $CuGaO_2$ ont été réalisés et testés. Parallèlement, nous nous sommes attachés à la réalisation de cellules à base de $LaOCuS$, autrement plus conducteur que NiO, tandis que la conductivité de type p de $ZnO:N$ a été caractérisée plus en profondeur.

Mots clés : Semi-conducteur de type p, nanoparticules, cellules à colorant, spectroscopie d'impédance complexe, potentiel de bandes plates, $CuGaO_2$, $LaOCuS$, $ZnO:N$

Abstract

These thesis works focused on the realization of p-type dye sensitized solar cells (DSSC_p) with a photocathode using an alternative to NiO. The objective was to replace the p-type semiconductor by more transparent and conductive materials and displaying a lower valence band energy to enable the generation of higher open circuit voltages (V_{oc}). In this context, $CuGaO_2$, $LaOCuS$ and $ZnO:N$ compounds were synthesized in nanoparticles form, characterized by X-ray diffraction and their flat band potentials (V_{fb}) were determined by complex impedance spectroscopy. As a result $CuGaO_2$, $LaOCuS$ and $ZnO:N$ have V_{fb} significantly higher (0.49 V/SCE), similar (0.36 V/SCE) and lower (0.20 V/SCE) than that of NiO (0.33 V/SCE). Thus, dye sensitized solar cells based on the delafossite material were made and tested with the PMI-NDI dyad as dye and a cobalt complex as redox mediator. A greater V_{oc} than that observed for NiO under the same conditions is highlighted. This result is unfortunately altered by a lower short circuit current (J_{sc}). To try to overcome this drawback, $CuGaO_2:Mg$ materials with a higher specific surface area than that of $CuGaO_2$ have been prepared and tested. Simultaneously, we have focused on the achievement of cells based on $LaOCuS$, more conductive material than NiO. In addition, the p-type conductivity of $ZnO:N$ was further characterized.

Key words: p-type semiconductor, nanoparticles, dye sensitized solar cell, complex impedance spectroscopy, flat band potential, $CuGaO_2$, $LaOCuS$, $ZnO:N$