



Etude de semi-conducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p

Baptiste Polteau

► To cite this version:

Baptiste Polteau. Etude de semi-conducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p. Matériaux. Université de Rennes 1, 2016. Français. NNT : . tel-02289888

HAL Id: tel-02289888

<https://theses.hal.science/tel-02289888>

Submitted on 17 Sep 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

Présentée par

Baptiste POLTEAU

Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Etude de semi-
conducteurs de type
p nanostructurés à
base de métaux de
transition pour une
application en
DSSC-p**

**Thèse soutenue à Rennes
le 18 octobre 2016**

devant le jury composé de :

Antoine BARNABE

Professeur CIRIMAT Toulouse / *rapporteur*

Sophie CASSAIGNON

Maître de conférences LCMCP Paris / *rapporteur*

Wilfrid PRELLIER

Directeur de Recherche CNRS CRISMAT Caen /
examineur

François CHEVIRE

Chargé de Recherche CNRS ISCR Rennes / *co-
encadrant*

Laurent CARIO

Directeur de Recherche CNRS IMN Nantes / *co-
encadrant*

Stéphane JOBIC

Directeur de Recherche CNRS IMN Nantes / *co-
directeur de thèse*

Franck TESSIER

Directeur de Recherche CNRS ISCR Rennes /
directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une codirection entre l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR, UMR CNRS 6226) et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes (IMN, UMR CNRS 6502) et effectuée au sein de l'équipe de Verres et Céramiques de l'ISCR.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement Antoine Barnabé, professeur au CIRIMAT à Toulouse et Sophie Cassaignon, maître de conférences au LCMCP à Paris pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit de thèse.

Je remercie également Wilfrid Prellier, directeur de recherche CNRS au CRISMAT à Caen, de m'avoir fait l'honneur et l'amitié de présider ce jury de thèse.

Je témoigne un grand respect et une profonde gratitude à l'ensemble de mes encadrants de thèse. Tout d'abord à mon directeur de thèse Franck Tessier, directeur de recherche CNRS à l'ISCR, un grand merci pour m'avoir permis de repartir à zéro il y a trois ans. Merci d'avoir cru en moi, de ta confiance, de ta générosité, de tes conseils et de ton investissement. Merci de m'avoir fait découvrir des paysages incroyables de l'autre côté de l'océan.

Je remercie également Stéphane Jobic, directeur de recherche CNRS à l'IMN et codirecteur de cette thèse. Merci pour avoir fortement contribué à la réalisation et à la réussite de ces travaux, des nombreuses discussions et réunions que nous avons eues à Rennes comme à Nantes. C'était un réel plaisir de travailler avec toi.

Je tiens à remercier également François Cheviré, chargé de recherche CNRS à l'ISCR pour avoir co-encadré ces travaux de thèse. Merci sincèrement pour ton apport scientifique et humain. Merci pour la confiance que tu as su me témoigner au cours de ces trois dernières années.

Enfin, j'adresse mes remerciements à Laurent Cario, directeur de recherche CNRS à l'IMN et également co-encadrant. Merci pour ta grande gentillesse et ton optimisme sans faille. Merci d'avoir toujours réussi, dans un emploi du temps chargé, à prendre quelques minutes pour discuter ensemble.

Une partie de ces travaux a également été réalisée en collaboration avec le laboratoire CEISAM (Chimie et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation) à Nantes. Je tiens ainsi à remercier Fabrice Odobel, directeur de recherche CNRS, pour m'avoir permis de tester mes matériaux dans les cellules à colorant de type p.

Ces travaux n'auraient finalement pas pu être ce qu'ils sont aujourd'hui sans une étroite collaboration entre Rennes et Nantes. J'aimerais, à ce titre, remercier l'ensemble des personnes ayant travaillé, collaboré, ou même juste discuté autour de ces travaux. Merci tout particulièrement à Adèle Renaud (post-doctorante à l'ISCR et l'IMN) et à Tengfei Jiang (post-doctorant à l'IMN) pour les mesures et leur apprentissage sur les potentiels de bande plate. Je remercie également, à cette occasion, Nathalie Herbert, Michel Lecroc, Ronan Lebullenger, Corinne Perrier, Bertrand Lefeuvre, Thierry Guizouarn, Pierric Lemoine, Xavier Rocquefelte, Francis & Loïc à Rennes et Philippe Deniard, Camille Latouche, Éric Gautron et Jonathan Hamon à Nantes.

Enfin, une bonne thèse n'existerait pas sans une bonne ambiance de laboratoire. Alors un immense merci à l'ensemble de l'équipe Verres et Céramiques. Merci à tous mes collègues au deuxième étage : Antoine, Florent, Radwan, Céline, Claudia, Solenn... (Je ne peux pas citer tout le monde mais le cœur y est). Les soirées à l'Alex's Tavern ou à la Banque resteront mémorables. Puis bien évidemment, je remercie chaleureusement l'ensemble du groupe Matériaux Azotés et Céramiques. Les permanents : François Cheviré, Nathalie Herbert, Ronan Lebullenger, Michel Lecroc, Odile Merdrignac-Conanec, Jean Rocherullé et Franck Tessier, comme les non permanents : Guillaume Durand, Noha Hakmeh, Adèle Renaud et Arnaud Valour, sans oublier les anciens stagiaires les plus virulents (Antony, Pierre, Florent...). Je vous remercie tous pour les moments partagés, votre convivialité, votre gentillesse, votre soutien..."Qui aime bien, châtie bien" me répétait-on régulièrement.

J'ai également eu l'occasion et la chance de faire deux mandats d'enseignement de TP de chimie minérale à l'IUT de Chimie de Rennes. Outre l'apport financier plus que très intéressant (pas l'argument numéro 1 bien entendu), j'ai plus qu'apprécié cette expérience et j'aimerai pour cela remercier Jean Rocherullé de m'avoir permis de réaliser ces missions d'enseignement très enrichissantes.

Une petite pensée va à tous mes collègues de promo de master 2, tous diplômés avant moi et avec lesquels j'ai toujours gardé contact (Madec, Thomas, Radwan, Romain, Chantal, Émeline...). Merci à vous et bon courage à tous ces nouveaux docteurs.

Je remercie finalement mes parents, mon frère et mes ami(e)s pour leur présence et leur soutien inconditionnel depuis de très nombreuses années.

Un grand merci à tous !

| *Sommaire*

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Développement de cellules solaires à colorant par sensibilisation de semi-conducteurs de type p (DSSC-p)

I.1 Contexte général : l'axe matériaux Rennes-Nantes	11
I.2 Cellule de Grätzel	12
I.2.a Historique	12
I.2.a.1 De la photosynthèse aux cellules à colorant	12
I.2.a.2 Evolution des rendements depuis 1991	13
I.2.a.3 Cellule pérovskite hydride	14
I.2.b Émergence des cellules à bas coût	14
I.2.b.1 Vers l'industrialisation du procédé	14
I.2.b.2 Avantages et inconvénients	15
I.2.b.3 Des applications variées	16
I.2.c Principe de fonctionnement d'une DSSC-n	17
I.2.c.1 Composants d'une cellule	17
I.2.c.2 Mécanisme de fonctionnement	17
I.3 Cellule à colorant de type p	19
I.3.a Historique des rendements	19
I.3.b Principe de fonctionnement d'une DSSC-p	20
I.3.b.1 Composants d'une cellule	20
I.3.b.2 Mécanisme de fonctionnement	20
I.3.c Intérêt de la cellule solaire type p : Cellule tandem	22
I.4 Limitations théoriques liées aux DSSCs-p	24
I.5 Problématiques du projet	26
I.5.a Synthèse de nouveaux colorants organiques	26
I.5.b Élaboration de semi-conducteurs de type p	26

Chapitre II : Matériaux semi-conducteurs de type p : propriétés, synthèses et caractérisations

II.1	Les matériaux transparents conducteurs	33
II.1.a	Rappels de chimie du solide	33
II.1.a.1	Théorie des bandes	33
II.1.a.2	Les grandes familles de matériaux : métal/isolant/semi-conducteur	34
II.1.a.3	Dopages n et p des semi-conducteurs	36
II.1.a.4	Niveau de Fermi	38
II.1.b	Relation transparence-conductivité dans les semi-conducteurs	39
II.1.b.1	La couleur dans les semi-conducteurs	39
II.1.b.2	Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)	42
II.1.b.3	Exemples de TCOs dopés n, propriétés et applications	42
II.1.c	Semi-conducteurs de type p	44
II.2	Partie expérimentale : synthèses et caractérisations	47
II.2.a	Synthèses chimiques	47
II.2.a.1	Réaction solide-solide	47
II.2.a.2	Réactions par "chimie douce"	48
II.2.a.3	Nitruration sous ammoniac	49
II.2.b	Caractérisations physico-chimiques	50
II.2.b.1	Diffraction des rayons X (DRX)	50
II.2.b.2	Dosage de l'oxygène et l'azote	51
II.2.b.3	Mesure de la surface spécifique (méthode BET)	52
II.2.b.4	Mesure de la densité	53
II.2.b.5	Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) couplées à la spectroscopie de masse	54
II.2.b.6	Spectroscopie Ultra-Violet/Visible (UV-Vis)	55
II.2.b.7	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	55
II.2.b.8	Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)	56
II.2.b.9	Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	57
II.2.b.10	Mesures magnétiques	58

II.2.c	Détermination du type de conductivité par méthode Mott-Schottky	59
II.2.c.1	Fabrication de l'électrode de travail	59
II.2.c.2	Interface semi-conducteur/électrolyte	59
II.2.c.3	Principe de la méthode Mott-Schottky	61
II.2.d	Tests photovoltaïques des DSSCs-p	63
II.2.d.1	Montage d'une cellule	63
II.2.d.2	Principe de la mesure	65
<u>Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de NiO et NiO:N</u>		
III.1	Introduction	71
III.1.a	Etat de l'art	71
III.1.b	Objectifs visés	73
III.2	Synthèse et caractérisations du précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$	76
III.2.a	Préparation de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$	76
III.2.b	Caractérisations physico-chimiques	77
III.2.b.1	Analyse structurale par DRX	77
III.2.b.2	Analyses microstructurales	78
III.2.b.3	Analyses de la composition chimique	79
III.2.c	Détermination du ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$	81
III.2.c.1	Analyse XPS	81
III.2.c.2	Mesure Magnétique	82
III.2.d	Mécanisme de décomposition sous air	84
III.3	Etude de "NiO" non-stœchiométrique	86
III.3.a	Synthèse de "NiO"	86
III.3.b	Mise en évidence de Ni_{1-x}O	86

III.3.b.1	<i>Analyses structurales DRX vs température in situ</i>	86
III.3.b.2	<i>Analyses microstructurales</i>	88
III.3.b.3	<i>Analyses IR</i>	93
III.3.b.4	<i>Détermination du taux de lacunes de Ni</i>	94
III.4	Corrélation entre lacunes de nickel et tailles de particule : Modèle cœur-coquille	98
III.4.a	Structure cœur-coquille d'une particule	98
III.4.b	Modèle cœur-coquille avec variable libre	100
III.4.c	Modèle cœur-coquille sans variable libre	101
III.4.d	Modèle cœur-coquille octaédrique modifié	106
III.4.e	Influence de la pureté des matériaux	108
III.4.e.1	<i>Carbonatation de surface</i>	109
III.4.e.2	<i>Impureté dans le précurseur $Ni_3O_2(OH)_4$</i>	110
III.5	Propriétés magnétiques	113
III.6	Oxyde de nickel dopé azote (NiO:N)	116
III.6.a	Synthèse de NiO:N	116
III.6.b	Caractérisations physico-chimiques	116
III.6.b.1	<i>Analyses structurales par DRX</i>	116
III.6.b.2	<i>Analyses de la composition chimique et microstructurale</i>	118
III.6.c	Analyses XPS	120
III.7	Détermination des potentiels de bande plate	122
III.8	Performances des DSSCs-p à base de $Ni_{1-x}O$ et NiO:N	124
III.9	Conclusion	126

Chapitre IV : Vers l'étude de nouveaux matériaux semi-conducteurs de type p

IV.1	Matériaux non-oxydes à structure delafossite	135
IV.1.a	Origine de la semi-conductivité de type p dans les delafossites	135
IV.1.b	Etude du carbodiimide de nickel NiNCN	138
IV.1.b.1	Synthèse de NiNCN	138
IV.1.b.2	Analyses structurales par DRX	141
IV.1.b.3	Analyses microstructurales et analyses élémentaires O/N	146
IV.1.c	Etude du carbodiimide de manganèse MnNCN	151
IV.1.c.1	Synthèse de MnNCN	151
IV.1.c.2	Analyses structurales par DRX	153
IV.1.c.3	Analyses microstructurales et analyses élémentaires O/N	157
IV.1.d	Etude du carbodiimide de cuivre CuNCN	161
IV.1.d.1	Synthèse de CuNCN	161
IV.1.d.2	Analyses structurales par DRX	162
IV.1.d.3	Analyses microstructurales et analyses élémentaires O/N	164
IV.1.e	Relation entre la composition chimique et la surface spécifique ?	165
IV.2	Détermination du type de conductivité	165
IV.2.a	Stabilités thermiques sous air et N ₂	166
IV.2.b	Mesures de capacitance	167
IV.3	Performances des DSSCs-p à base de NiNCN	170
IV.4	Conclusion	171
	<i>Conclusion générale & perspective</i>	175
	<i>Annexes I & II</i>	179

Introduction Générale

L'Homme, par son égoïsme trop peu clairvoyant pour ses propres intérêts, par son penchant à jouir de tout ce qui est à sa disposition, en un mot par son insouciance pour l'avenir et pour ses semblables, semble travailler à l'anéantissement de ses moyens de conservation et à la destruction même de sa propre espèce... On dirait que l'homme est destiné à s'exterminer lui-même après avoir rendu le globe inhabitable¹.

Voici ce que déclarait Jean-Baptiste de Lamarck, célèbre naturaliste français, dès 1820. Presque 200 ans plus tard, cette pensée reste malheureusement, encore plus que jamais, d'actualité. En effet, comme le prédisait Lamarck, l'Homme se trouve confronté aujourd'hui face à l'un des plus grands défis de l'humanité : sauver la planète.

L'évolution de la population mondiale au cours des siècles a toujours contraint l'Homme à répondre de plus en plus à ses besoins (aussi bien primaires que secondaires). C'est depuis les années 1700 que la population mondiale a connu une forte augmentation passant approximativement de 600 millions à 2,5 milliards d'individus en 1950. Mais c'est véritablement après les années cinquante que l'évolution est devenue exponentielle avec plus de 7 milliards d'habitants en 2012 et presque 10 milliards attendus pour 2050². Cette croissance démographique, couplée à la révolution industrielle (début XIX^e siècle) sont deux facteurs, à l'origine de l'explosion de la consommation énergétique mondiale. Celle-ci a plus que doublé sur ces 40 dernières années (Fig. 1)³.

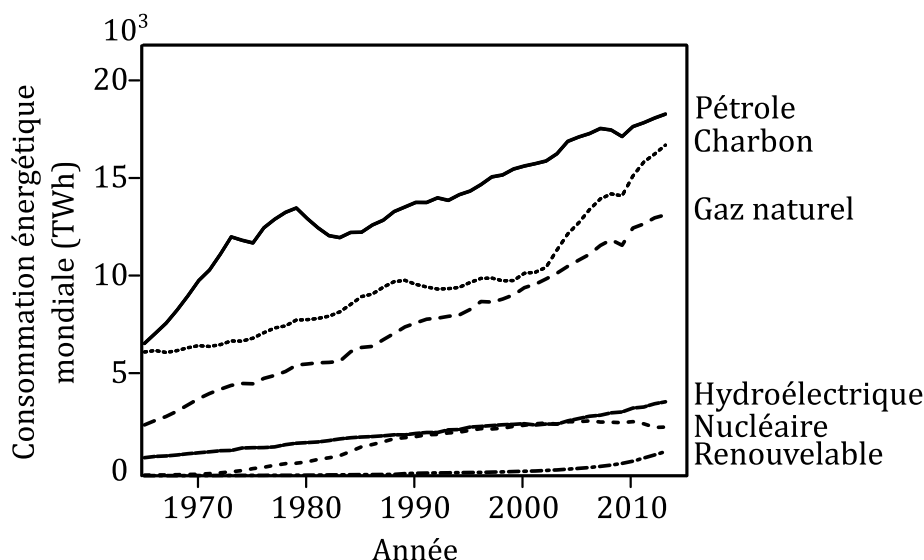


Figure 1 : Consommation énergétique mondiale depuis 1965

La production mondiale d'énergie se répartissait, en 2014, entre 32,4% de pétrole, 30,1% de charbon, 24% de gaz naturel, 6,7% d'hydroélectrique, 4,4% de nucléaire et 2,3% d'énergies renouvelables. La forte augmentation de la production d'énergies fossiles (pétrole et

charbon) (Fig. 1), ces dernières années, est à l'origine de l'émission des gaz à effet de serre (le dioxyde de carbone CO_2 notamment) responsable de l'élévation de la température et du dérèglement climatique constatés aujourd'hui sur Terre. Depuis 1970 et en seulement 30 ans, les émissions de CO_2 ont augmenté de plus de 50%, 79% de cette augmentation étant attribuées aux seules énergies fossiles⁴. En plus d'être extrêmement polluantes, ces énergies ne sont pas inépuisables. Au rythme actuel de production et de consommation, les ressources en charbon et pétrole seront d'ici 100 ans épuisées. Par ailleurs, l'augmentation démographique et la croissance économique des grandes nations (Etats-Unis, Europe, Chine, Inde...) vont engendrer un doublement de la demande énergétique d'ici à 2050. La problématique du XXI^e siècle sera donc de pouvoir répondre à cette demande croissante d'énergie, tout en limitant les émissions des gaz à effet de serre ainsi que la hausse des températures sur Terre (à 1,5 °C d'ici à 2100, accord de la COP 21 en 2015).

Si la transition des énergies fossiles vers les énergies propres semble actée depuis plusieurs années, le développement des énergies non polluantes reste encore trop limité. Pourtant une ressource d'énergie colossale et inépuisable est disponible à la surface de la Terre : le soleil. C'est pour cela qu'il faudra compter dans les prochaines années sur l'énergie solaire, une énergie propre, et de surcroît, renouvelable à l'infini. Actuellement, les cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin ou polycristallin dominent le marché ($\approx 90\%$) avec des rendements de conversion énergie lumineuse/énergie électrique de l'ordre de 20 à 30%⁵. On les retrouve notamment dans les centrales solaires photovoltaïques ou plus couramment sur les toits de nos maisons. Cependant, les coûts de fabrication de ces cellules sont encore trop élevés pour concurrencer les sources d'énergies fossiles ou nucléaires

Par conséquent, il existe depuis plusieurs années un engouement particulier pour les cellules photovoltaïques à bas coût. Et plus particulièrement les cellules à colorant (DSSC-n encore appelées cellules de Grätzel, du nom de son créateur). Ces cellules hybrides à colorant à base d'un semi-conducteur de type n (généralement le dioxyde de titane TiO_2) offrent actuellement des rendements de conversion honorables de l'ordre de 10-15%. Depuis la découverte de ces cellules hydrides, une nouvelle génération de cellules solaires, apparentées aux DSSCs-n, ont été développées où le semi-conducteur de type n est remplacé par un semi-conducteur de type p (DSSC-p). Actuellement le matériau de référence est l'oxyde de nickel (NiO), intrinsèquement semi-conducteur de type p. Cependant, les rendements de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique (de l'ordre de quelques pourcents $\leq 2,5\%$) sont encore loin de ceux atteints par les DSSCs-n. Ainsi, cette thèse propose l'élaboration de nouveaux matériaux inorganiques semi-conducteurs de type p, sous forme de nanoparticules, en vue de les intégrer dans des cellules à colorant afin d'en augmenter les performances. Pour ce faire, ces

travaux s'inscrivent dans une codirection entre deux laboratoires spécialisés dans la synthèse et la caractérisation de matériaux inorganiques : l'équipe Verres et Céramiques à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et le groupe MIOPS à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN), en collaboration avec le laboratoire de Chimie Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM) à Nantes.

Ce manuscrit se divisera en 4 chapitres :

Lors du premier chapitre nous reviendrons sur l'origine de ce projet dans le cadre général de l'axe de recherche matériaux Rennes-Nantes. Ensuite, nous aborderons l'historique des cellules à colorant permettant de comprendre les limitations actuelles des DSSCs-p, mais aussi les avantages que procureraient l'optimisation des performances de celles-ci, notamment par l'intégration de matériaux semi-conducteurs de type p performants.

Le deuxième chapitre proposera, dans une première partie, quelques rappels de chimie du solide permettant de comprendre les phénomènes intrinsèques régissant les propriétés des matériaux (conductivité, couleur...). Puis, un état de l'art des semi-conducteurs de type p nous aiguillera sur les candidats possibles à la substitution de NiO dans une DSSC-p. En seconde partie, nous discuterons des méthodes chimiques pour synthétiser les matériaux sous forme de nanoparticules, les caractériser, déterminer le type de conductivité et enfin les tester dans une DSSC-p.

Le troisième chapitre abordera les résultats obtenus sur NiO, candidat à sa propre succession en DSSC-p. Nous avons développé une stratégie pour améliorer les propriétés de NiO en optimisant sa nanostructuration, sa forte non-stœchiométrie en nickel et en le dopant à l'azote, paramètres tous favorables à la stabilisation de la valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Pour ce faire, cette longue étude a été initiée à partir d'un précurseur de nickel original nanostructuré $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, à forte valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Sa décomposition thermique sous air et sous ammoniac a été minutieusement étudiée pour contrôler l'ensemble des caractéristiques citées (taille des particules, surface spécifique, taux de lacunes, dopage azote...). Ce chapitre se conclura sur les tests préliminaires de ces NiO modifiés en DSSC-p.

Le quatrième chapitre ouvrira l'étude vers de nouveaux matériaux : les carbodiimides de métaux de transition (MNCN avec M = métal de transition). Ces matériaux non oxydes possèdent une structure identique au type delafossite oxyde généralement référencé de type p (notamment à base de cuivre), mais non encore caractérisés en terme de conductivité. Ainsi 3 carbodiimides à base de manganèse (MnNCN) de nickel (NiNCN) et de cuivre (CuNCN), ont été préparés et leur conductivité déterminée.

Ce manuscrit s'achèvera par les conclusions tirées de ces trois années de thèse et sur les perspectives à venir pour continuer, affiner puis terminer ces travaux.

Notons toutefois que depuis 2010 et surtout au cours de ces trois dernières années, un nouveau type de cellule solaire a vu le jour : les cellules pérovskites hybrides. Leur arrivée sonne comme une révolution dans le domaine du photovoltaïque puisqu'en moins de 5 années de recherche, les rendements atteints supplantent largement les DSSCs-n avec 21% de conversion de l'énergie solaire. A l'heure actuelle, le point faible de ces cellules reste leur durée de vie encore relativement faible et leur toxicité (présence de plomb). Cependant, nul ne doute qu'à ce rythme de développement, et si l'étape de l'industrialisation est franchie, les cellules pérovskites détrôneront les cellules leader du marché à base de silicium. Néanmoins, le travail présenté au cours de ce manuscrit reste d'actualité puisqu'il est fortement axé sur la synthèse et la caractérisation de matériaux semi-conducteurs de type p sous forme de nanoparticules.

Références de l'introduction générale

- (1) Lamarck, J. B. *Système analytique des connaissances positives de l'homme*, **1820**.
- (2) ONU *World Population Prospects : The 2015 revision*, **2015**.
- (3) BP *Statistical review of world energy*, **2014**.
- (4) IEA *CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights 2015*, **2015**.
- (5) NREL *Best Research Cell Efficiencies*, **2016**.

Chapitre I

*Développement de
cellules solaires à
colorant par
sensibilisation de
semi-conducteurs de
type p (DSSCs-p)*

I.1 Contexte général du projet : l'axe matériaux Rennes-Nantes

Depuis juillet 2012, un axe de recherche dans le domaine des matériaux entre Rennes et Nantes a reçu le soutien du CNRS, des Universités de Rennes 1 et de Nantes ainsi que des Régions Bretagne et Pays de la Loire, pour renforcer les collaborations entre ces deux pôles de recherche. Le financement de projets scientifiques pluridisciplinaires et structurants issu du programme Investissements d'Avenir a permis d'initier, de développer et de poursuivre des travaux de recherche portant sur la "Science du contrôle et du design de matériaux multifonctionnels". Ce projet d'envergure implique 4 unités mixtes de recherche : l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), l'Institut de Physique de Rennes (IPR), l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) et le laboratoire CEISAM (chimie et interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation) à Nantes. Au travers des compétences propres à chaque unité, mais complémentaires, le projet initial s'articule autour de deux thématiques fortement corrélées :

- Matériaux multifonctionnels sensibles à des stimuli externes incluant les systèmes moléculaires et verres hybrides
- Architectures multifonctionnelles auto-assemblées, et nanostructurées

Ces deux axes de recherches sont à la base de 5 projets regroupant 4 thèses et 4 post-doctorats portant sur l'étude de divers matériaux (oxydes, verres, vitrocéramiques, matériaux hybrides...) pour de multiples applications (le stockage de l'énergie, le photovoltaïque, les propriétés photo-électriques, l'imagerie et le diagnostic...).

La thèse présentée dans ce manuscrit se rapporte au projet sur le développement de "Cellules photovoltaïques à colorant par sensibilisation d'oxydes semi-conducteurs de type p". Pour ce faire, ce projet se divise en deux thèses distinctes. Le premier volet réalisé par Antoine Maufroy durant sa thèse (2012-2015) entre l'ISCR et le CEISAM¹, avait pour but l'optimisation des propriétés photo-électrochimiques du colorant. La deuxième thèse rapportée dans ce manuscrit, sera plutôt axée sur le développement de matériaux semi-conducteurs de type p performants. Cependant, pour comprendre la problématique de ce projet, le fonctionnement d'une cellule de Grätzel (première cellule hybride à colorant) sera tout d'abord rappelé. Par la suite, nous développerons l'intérêt que suscitent les cellules à colorant de type p et leurs limitations actuelles.

I.2 Cellule de Grätzel

I.2.a Historique

I.2.a.1 De la photosynthèse aux cellules à colorant

C'est en observant le phénomène naturel de la photosynthèse des plantes que Michael Grätzel, chimiste suisse et professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), eut l'idée de créer un dispositif permettant de convertir l'énergie solaire en énergie électrique via l'insertion d'un pigment coloré : les cellules à colorant, ou "Dye Sensitized Solar Cell" (DSSC) en anglais.

En effet, la photosynthèse qui signifie littéralement synthèse réalisée à l'aide de l'énergie lumineuse, est une réaction chimique qui permet de convertir, en présence d'eau, le dioxyde de carbone de l'air en matière organique (des glucides) et en oxygène² (Fig. I.1). Cette réaction photochimique n'est possible que sous apport d'une énergie lumineuse et catalysée par un pigment initiateur de réaction : la chlorophylle. En effet, ce pigment de couleur verte va absorber une énergie lumineuse (typiquement celle du soleil) dans une large gamme du spectre visible (le rouge et le bleu). La chlorophylle va ensuite restituer cette énergie à la plante sous forme d'énergie chimique permettant la réaction de conversion du CO₂ en O₂.

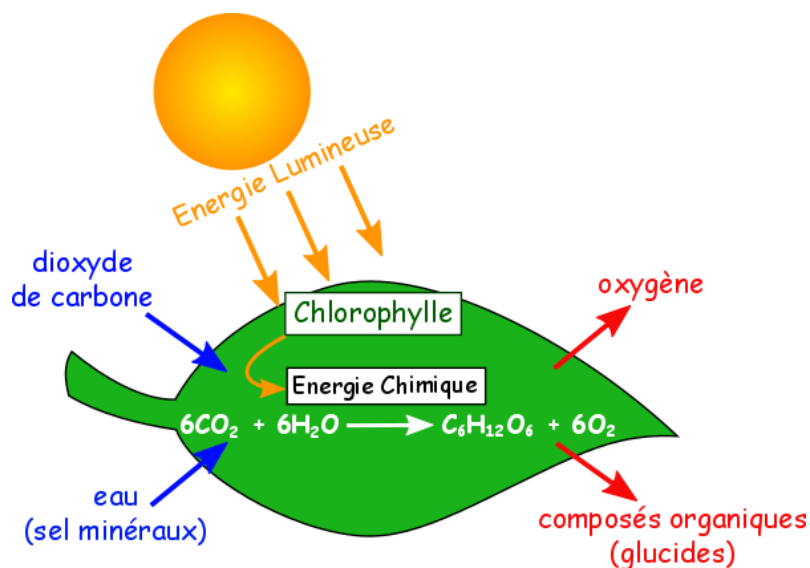


Figure I.1 : Schéma de la photosynthèse végétale

Sur ce principe, M. Grätzel va ainsi créer en 1991, une révolution dans le monde du photovoltaïque en fabriquant la première cellule solaire photoélectrochimique, à base d'un oxyde semi-conducteur de TiO₂ sensibilisé par un pigment coloré imitant la photosynthèse³ et

d'un médiateur rédox (à base du couple iodure/triiodure I^-/I_3^-). Ces cellules à colorant fonctionnent également via une énergie lumineuse (l'énergie solaire) qui va exciter un colorant créant une paire électron/trou. L'électron va circuler dans un circuit fermé au sein de la cellule générant ainsi un courant électrique (cf. I.2.c pour le principe de fonctionnement). Ainsi l'énergie solaire peut être convertie soit en énergie chimique par photosynthèse, soit en énergie électrique par effet photovoltaïque via l'intermédiaire d'un pigment photosensible.

L'analogie avec la photosynthèse est d'autant plus grande que la chlorophylle et les colorants couramment utilisés dans les cellules de Grätzel ont des structures moléculaires similaires⁴⁻⁶ (Fig. I.2).

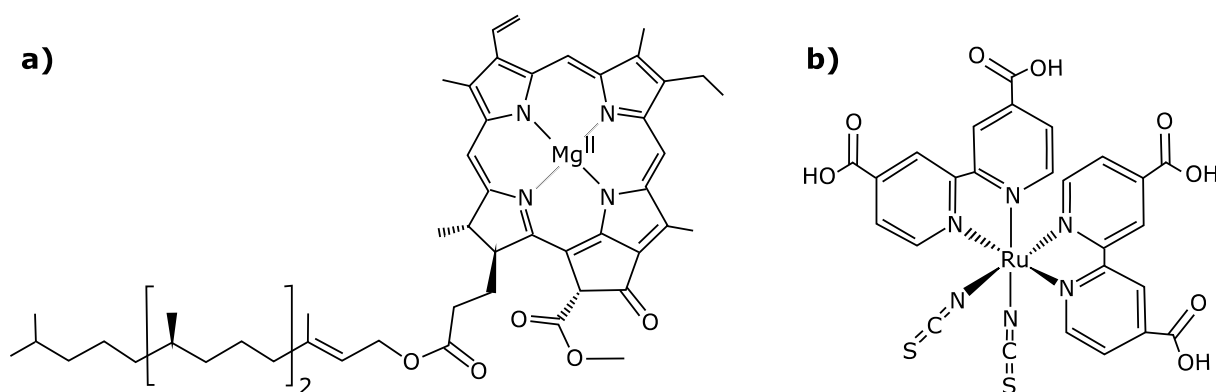


Figure I.2 : Structures moléculaires de a) la chlorophylle a et b) le colorant organique $cis\text{-Ru}(\text{SCN})_2\text{L}_2$ avec $\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipyridine-4,4'-dicarboxylate}$

Même s'il existe plusieurs formes de chlorophylles aux structures moléculaires proches (chlorophylle *a*, *b*, *c*₁, *c*₂, *d*, *f*), la chlorophylle *a* (de formule chimique $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$) (Fig. I.2) est la variété la plus commune du règne végétal. Sa structure se compose principalement d'un cation Mg^{2+} au centre d'un macrocycle de quatre unités pyridine. Alors que le colorant $cis\text{-(SCN)}_2\text{bis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)}$ ruthénium (II) (appelé plus simplement N3 et 1^{er} colorant utilisé par Grätzel) est une molécule organique semblable à la chlorophylle où le magnésium est remplacé par du ruthénium entouré par quatre unités pyridine également. Ces deux molécules, aux structures similaires, ont le même rôle de pigment photosensible permettant d'absorber la lumière et d'initier, au sein de leur système respectif, les mécanismes associés.

I.2.a.2 Evolution des rendements depuis 1991

Depuis 1991, et la preuve du concept de cellule photoélectrochimique basée sur l'absorption de lumière par un colorant organique, de nombreuses recherches visent à augmenter les rendements de celles-ci. La première cellule montée par M. Grätzel et M. O'Regan

avait déjà un rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique à hauteur de 7,9%³. Par la suite, les rendements ont rapidement dépassé les 10% par l'optimisation des colorants à base de ruthénium^{7,8} au milieu des années 90. Puis, à la fin des années 2000, de nouveaux colorants tels que les porphyrines et l'utilisation de nouveaux médiateurs basés sur le couple redox du cobalt (Co(II/III)), ont conduit à une augmentation des rendements de conversion photovoltaïque. Ceux-ci atteignaient en laboratoire 12,3% en 2011, 13% en 2014, et sont de 14% en 2015, record actuel pour les DSSC-n⁹⁻¹¹. Ces rendements sont encore loin de ceux atteints par les cellules photovoltaïques à base de silicium ($\approx 20\%$), cependant de nombreuses recherches restent encore à mener sur l'optimisation et/ou la substitution du colorant organique, de l'électrolyte ou du matériau semi-conducteur TiO_2 .

1.2.a.3 Cellule pérovskite hybride

Il est à noter que depuis 2013, l'émergence d'une nouvelle cellule à bas coût basée sur la technologie de Grätzel vient bouleverser le domaine du photovoltaïque : la cellule pérovskite hybride. Celle-ci embarque un matériau de type pérovskite hybride d'halogénure de plomb méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) en lieu et place du colorant. Son rôle combine la séparation des charges électrons/trous par photosensibilisation puis le transport des électrons vers la couche mésoporeuse de TiO_2 . Un tel système permet d'obtenir aujourd'hui un rendement record de 21,02% établi par le Pr. Grätzel à l'EPFL¹². Néanmoins, elles se heurtent à des problèmes de toxicité chimique (présence de plomb), de stabilité et de résistance à l'eau.

1.2.b Émergence des cellules à bas coût

1.2.b.1 Vers l'industrialisation du procédé

Les cellules de Grätzel nourrissent, depuis plusieurs années, un grand espoir dans la filière du photovoltaïque. Les nombreux travaux de recherche au cours de ces dernières années ont déjà permis l'optimisation des rendements au-delà des 10%. De plus, avec un faible coût de fabrication et un coût prévisionnel de l'électricité produite à 0,5€ le watt¹³, les cellules solaires se placent clairement sur le marché pour succéder aux cellules à base de silicium. Cependant, l'étape d'industrialisation du procédé reste, à l'heure actuelle, un grand challenge. Celui-ci, consistant au développement d'un processus de fabrication qui relie à la fois de bonnes performances et une grande stabilité, tout en ne renonçant pas à l'idée de cellules solaires à bas coût. En effet, deux problèmes majeurs ont longtemps repoussé l'industrialisation des DSSCs : la durée de vie du colorant qui se dégradait rapidement aux cours du temps et la nature liquide de

l'électrolyte qui nécessitait une encapsulation parfaite. Ces deux paramètres constituaient deux obstacles à la commercialisation des cellules à colorant¹⁴. Néanmoins, la mise au point de nouveaux colorants au ruthénium (Fig. I.2), d'électrolytes quasi-solides (sous forme de gel)¹⁵ et de procédés industriels peu coûteux tel le *roll to roll*¹⁶, permettent aujourd'hui aux cellules de Grätzel de trouver de nombreuses applications dans le domaine des énergies renouvelables. Actuellement, certains prototypes de cellules à colorant de plusieurs centaines de cm² possèdent des rendements de conversion de 2 à 9%¹³ et sont commercialisés par de grandes sociétés telles que DyeSol, 3GSolar, SolarPrint...

I.2.b.2 Avantages et inconvénients

Pour comprendre comment les DSSCs vont impacter le paysage énergétique, et plus particulièrement celui des cellules photovoltaïques, listons les avantages qu'elles procurent :

- **Cellule bon marché** : Les constituants (cf. I.2.c) sont bon marché et abondants sur Terre (TiO₂, médiateur rédox, colorant...). Le platine et le ruthénium restent des éléments chers, cependant au vu des quantités infimes utilisées, ils n'impactent que très peu le prix final de la cellule. De plus, la dette énergétique (i.e. remboursement d'une dépense énergétique générée par la fabrication d'un dispositif photovoltaïque par sa propre production énergétique) des DSSCs est seulement de 2 à 4 mois (contre 3 ans pour les cellules au silicium).
- **Fonctionnement simple** : Le mécanisme de fonctionnement, décrit au paragraphe I.2.c, est simple et sans consommation de matière.
- **Grande adaptabilité** : Panneaux solaires légers, flexibles et fonctionnant très bien en lumière diffuse ou sous un faible éclairage.
- **Esthétique** : Cellule transparente et de couleurs diverses en fonction de la nature du colorant. Formes et design modulables (Fig. I.3).
- **Bonne stabilité dans le temps** : Durée de vie estimée à 20 ans.



Figure I.3 : Images de cellules solaires à colorant avec divers couleurs et design

Malgré des avantages séduisants propres aux DSSCs, le point faible de ces cellules solaires reste avant tout leurs rendements actuels encore trop limités. Cependant, elles s'illustrent déjà dans de nombreuses applications comme le bâtiment, les nouvelles technologies ou l'automobile.

1.2.b.3 Des applications variées

Le bâtiment : Le domaine d'application majeur visé par les cellules de Grätzel est le secteur du bâtiment. La grande adaptabilité et l'esthétisme de ces cellules leur permettent de trouver place dans des vitrages, murs et façades notamment sur la façade ouest du "Swiss Tech Convention Center" de Lausanne (Fig. I.4). Le but à terme est de rendre chaque bâtiment énergétiquement indépendant et autosuffisant.



Figure I.4 : DSSC intégrées au SwissTech Convention Center



Figure I.5 : DSSC intégrées à un sac à dos

Les nouvelles technologies : Qui n'a jamais rêver de recharger son portable à n'importe quel moment de la journée ? A l'heure où les nouvelles technologies sont de plus en plus présentes et portables, les cellules de Grätzel apparaissent comme une solution simple pour ne plus jamais être en panne de batterie. Leur légèreté et flexibilité permettent de les intégrer facilement dans n'importe quel type de tissus (manteau, sac...) ou directement sur des dispositifs électroniques (téléphone, Ipad...) (Fig. I.5).

L'automobile : L'utilisation des DSSCs dans le secteur de l'automobile est encore loin d'être aussi aboutie que pour les applications citées auparavant. Malgré tout, le développement d'un prototype de "voiture solaire" entre Fiat et SolarPrint reste en cours d'étude. Ce concept-car (Fig. I.6) électrique embarque des cellules solaires hydrides à divers endroits de la carrosserie en plus de batteries lithium-ion.



Figure I.6 : Phylla, la voiture solaire

I.2.c Principe de fonctionnement d'une DSSC-n

I.2.c.1 Composants d'une cellule

Comme vu précédemment, une cellule de Grätzel repose sur un principe photoélectrochimique par photosensibilisation d'un oxyde semi-conducteur de type n par un colorant organique. Le dispositif, représenté en figure I.7, se compose de trois principaux éléments :

- **L'anode photo-active** : Elle est constituée d'un substrat vitreux sur lequel est déposé un film mince de quelques centaines de nanomètres d'un conducteur transparent, généralement des oxydes tels que le FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) ou l'ITO ($\text{InO}_2\text{:Sn}$). Ce substrat est recouvert d'une couche mince, de l'ordre de quelques microns, de nanoparticules d'oxyde semi-conducteur de type n (typiquement du TiO_2) enrobé de molécules organiques jouant le rôle du colorant. Cette anode est dite photo-active puisque c'est à son interface que les échanges électroniques colorant/semi-conducteur se produisent sous l'effet d'absorption de photon de la lumière.
- **La cathode photo-passive** : Celle-ci est constituée d'un film mince de platine déposé sur un substrat vitreux. La cathode est dite photo-passive puisqu'elle est inerte vis-à-vis de la lumière (ni absorption, réflexion et diffusion).
- **Le médiateur rédox** : Entre ces deux électrodes se situe un électrolyte liquide contenant un médiateur rédox (historiquement, à base du couple iodure/triiodure (I^-/I_3^-)). Cet électrolyte va permettre le transfert des charges d'une électrode à une autre fermant ainsi le circuit électrique de la cellule.

I.2.c.2 Mécanisme de fonctionnement

Les cellules photovoltaïques "classiques" à jonction p-n sont composées principalement, de semi-conducteurs n et p qui jouent à la fois le rôle d'absorbeurs du rayonnement solaire avec formation d'une paire électron/trou (i.e. sous excitation énergétique un électron de la bande de valence est promu vers la bande de conduction, cf. chapitre II) et de conducteurs d'électrons vers le circuit externe du dispositif¹⁷⁻¹⁹. Dans le cas des cellules hybrides à colorant (organiques et inorganiques), les tâches sont dissociées avec le colorant comme absorbeur de photons et le semi-conducteur comme conducteur ou transporteur d'électrons au circuit externe. Le mécanisme photoélectrochimique est le suivant (Fig. I.7) :

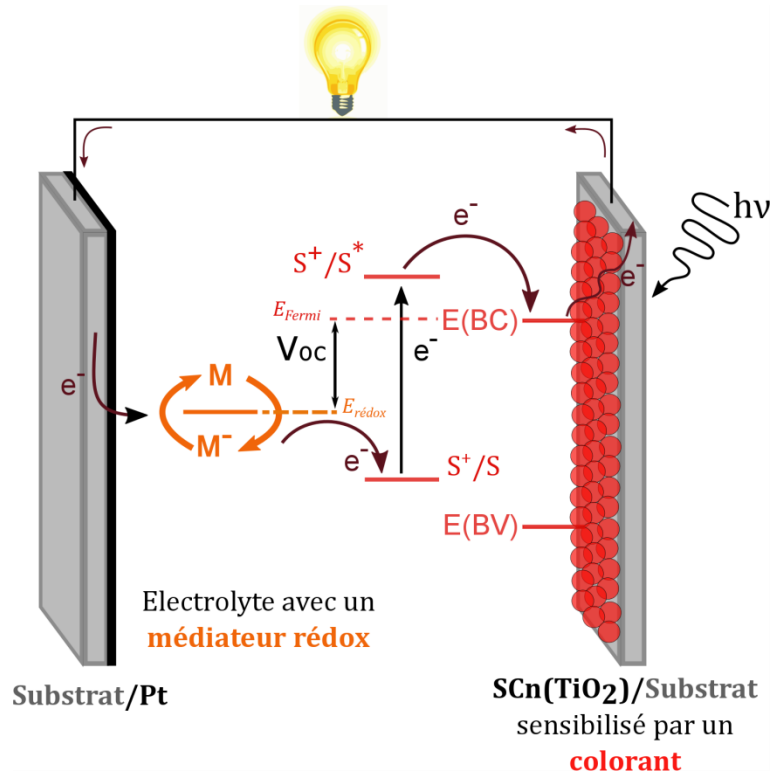


Figure I.7 : Représentation schématique d'une cellule à colorant de type n (DSSC-n)

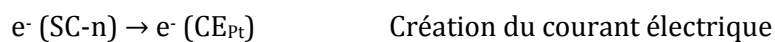
- (1) Sous un flux lumineux ($h\nu$), le colorant passe d'un état fondamental (S) à un état excité (S^*) par absorption d'un photon. Cette photo-excitation engendre la promotion d'un électron depuis l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) formant une paire électron/trou.



- (2) L'énergie de l'orbitale LUMO étant supérieure au bas de la bande de conduction (BC) du semi-conducteur de type n, le colorant injecte son électron dans le semi-conducteur passant ainsi d'un état excité (S^*) à un état oxydé (S^+).



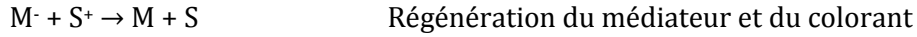
- (3) L'électron est ensuite transféré au substrat conducteur via le semi-conducteur de type n puis circule dans le circuit extérieur à la cellule pour être finalement recueilli par la contre-électrode en platine (CE_{Pt}).



- (4) Le médiateur rédox capte l'électron au contact de la contre électrode en platine qui catalyse la réaction de réduction du médiateur d'un état M à un état M⁻.



- (5) Le médiateur réduit (M⁻) régénère le colorant oxydé (S⁺) par un transfert électronique retrouvant ainsi leur état fondamental respectif (M et S).



Ce mécanisme photo-actif, par injection d'un électron dans la bande de conduction du SC-n depuis un colorant excité, permet la création d'un courant électrique sans consommation de matière. En effet, l'électron "mobile" généré lors de la première étape de photo-excitation du colorant se retrouve finalement à son point de départ, à savoir dans l'orbitale HOMO du colorant sans modification de l'un des constituants de la cellule. Ainsi la mobilité de cet électron au travers de la cellule solaire permet la formation d'un courant et d'une tension électrique nommée tension de circuit ouverte V_{OC} . La V_{OC} , étant directement reliée au rendement (cf. chapitre 2), est définie comme la différence d'énergie entre le niveau de Fermi (proche du bas de la BC) du semi-conducteur ($E_f(SC-n)$) et le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur ($E_{redox}(M/M^-)$) (Eq. I.1).

$$qV_{OC} = E_f(SC-n) - E_{redox}(M/M^-) \quad (\text{Eq. I.1})$$

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

I.3 Cellule à colorant de type p

I.3.a Historique des rendements

Depuis la conception de la première cellule photovoltaïque, fondée sur la sensibilisation de semi-conducteurs de type n par un colorant, une nouvelle génération de cellules solaires apparentées à celle de Grätzel a vu le jour. La différence majeure se situe au niveau du matériau inorganique puisque le semi-conducteur de type n est remplacé par un semi-conducteur de type p (SC-p). Ainsi, c'est en 1999 que la première cellule à colorant de type p (DSSC-p) fût montée dans l'équipe de S-E. Lindquist en Suède à base d'oxyde de nickel (NiO), intrinsèquement semi-conducteur de type p²⁰. Cependant, le rendement de conversion était loin d'atteindre celui de la

première DSSC-n (7,9%) et n'excédait pas 0,0076%. Depuis, la recherche autour des DSSCs-p s'est fortement intensifiée, en portant aujourd'hui le nombre de publications sur ce sujet à plus de 200. Ainsi, les rendements ont pu évoluer aux cours des années passant de 0,0076% en 1999, à 0,4% en 2012 puis 1,3% en 2013²⁰⁻²². Le record actuel en 2015 étant de 2,5%²³. Ce record a été obtenu par sensibilisation de d'oxyde de nickel par le colorant PMI-6T-TPA et par un médiateur rédox de fer(III/II) (Fig. I.8). Cette évolution des rendements est principalement due à l'optimisation des propriétés du colorant et du médiateur rédox et non pas à celle du semi-conducteur. NiO reste encore et toujours le matériau de référence dans les DSSCs-p.

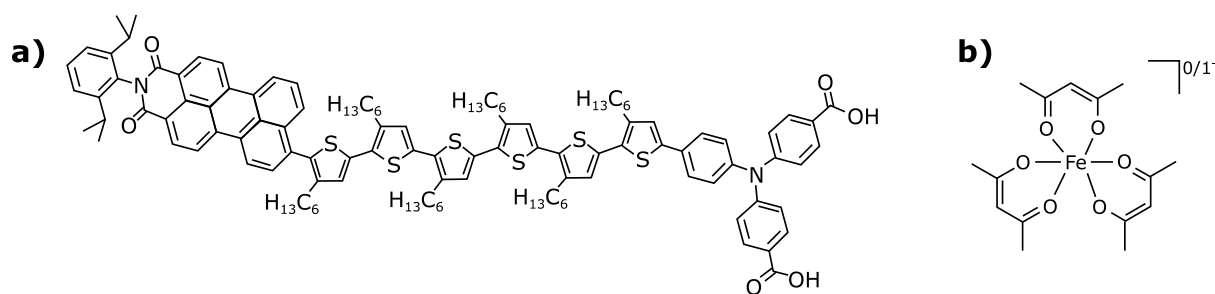


Figure I.8 : Structures moléculaires du a) colorant PMI-6T-TPA et b) tris-(acétylacétonato)fer(III)/(II)

I.3.b Principe de fonctionnement d'une DSSC-p

I.3.b.1 Composants d'une cellule

Les éléments constituant une DSSC-p sont en tous points similaires à ceux d'une DSSC-n, à savoir un dispositif photovoltaïque à deux électrodes séparées par un électrolyte liquide contenant le médiateur rédox. La cathode est constituée du semi-conducteur de type p (généralement du NiO) enrobé d'un colorant organique, le tout déposé sur un substrat conducteur tels que le FTO ou l'ITO. La cathode devient alors photo-active puisque le colorant photo-excité se trouve à son interface. Enfin l'anode devient photo-passive puisqu'elle se compose uniquement du platine déposé sur un substrat vitreux (Fig. I.9).

I.3.b.2 Mécanisme de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une DSSC-p repose sur le mécanisme inverse d'une DSSC-n. Après photo-excitation du colorant, celui-ci injecte un porteur de charge positive de type "trou" (= lacune électronique) vers le semi-conducteur de type p. Par analogie avec la DSSC-n, le processus peut être décrit de la manière suivante (Fig. I.9) :

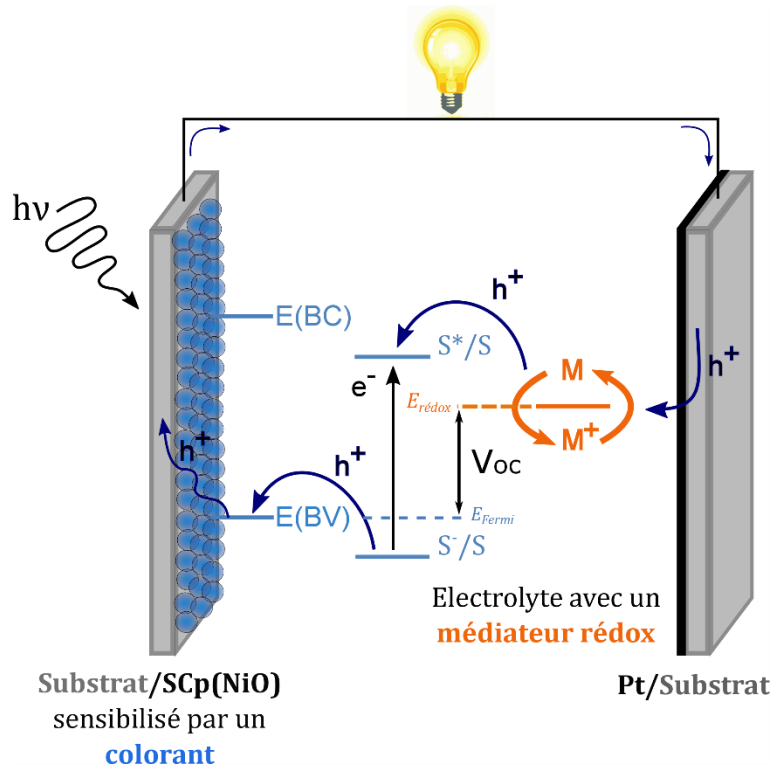


Figure I.9 : Représentation schématique d'une cellule à colorant de type p (DSSC-p)

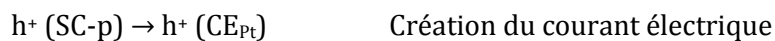
- (1) Sous un flux lumineux ($h\nu$), le colorant passe d'un état fondamental (S) à un état excité (S^*) par absorption d'un photon. Cette photo-excitation engendre la promotion d'un électron depuis l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO formant une paire électron/trou.



- (2) L'énergie de l'orbitale HOMO étant inférieure au sommet de la bande de valence (BV) du semi-conducteur de type p, le colorant injecte son trou dans le semi-conducteur passant ainsi d'un état excité (S^*) à un état réduit (S^-). Pour comprendre l'analogie avec les DSSCs-n, il est préférable de raisonner sur la mobilité du porteur de charge positive (h^+) au sein de la cellule.



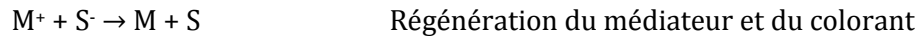
- (3) Le trou est ensuite transféré au substrat conducteur via le semi-conducteur de type p puis circule dans le circuit extérieur à la cellule pour être finalement recueilli par la contre-électrode en platine (CE_{Pt}).



- (4) Le médiateur rédox capte le trou au contact de la contre électrode en platine qui catalyse la réaction d'oxydation du médiateur d'un état M à un état M⁺.



- (5) Le médiateur oxydé (M⁺) régénère le colorant réduit (S⁻) par un transfert de trous retrouvant ainsi leur état fondamental respectif (M et S).



De la même manière que pour les DSSCs-n, ce mécanisme photo-actif par injection de trous dans la bande de valence du SC-p depuis un colorant excité, permet la création d'un courant électrique sans consommation de matière. La tension de circuit ouverte (V_{OC}), est ici égale à la différence d'énergie entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur rédox ($E_{redox}(M/M^+)$) et le niveau de Fermi du semi-conducteur ($E_f(SC-p)$), proche du sommet de la BV (Eq. I.2).

$$qV_{OC} = E_{redox}(M/M^+) - E_f(SC-p) \quad (\text{Eq. I.2})$$

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

I.3.c Intérêt de la cellule solaire type p : Cellule tandem

Le développement des DSSCs-p représente à ce jour un enjeu important. En effet, outre l'intérêt fondamental de ces recherches, les photocathodes à base de semi-conducteur de type p sensibilisé constituent un élément clé à la conception de cellules à colorant hybride de type tandem. Cette cellule représentée en figure I.10 n'est ni plus ni moins que la combinaison d'une photoanode active (DSSC-n) et d'une photocathode active (DSSC-p). Ainsi, les deux contre-électrodes photo-passives de chaque système indépendant sont supprimées. Le principe de fonctionnement est similaire aux cellules photovoltaïques multi-jonctions utilisant différents semi-conducteurs, avec des valeurs de band gap différentes, afin d'absorber différentes radiations du spectre solaire. Ici, ce sont les colorants utilisés pour sensibiliser les semi-conducteurs qui sont complémentaires. Dans le cas d'un SC-p sensibilisé, par exemple, par un colorant bleu (absorbant dans les basses énergies) et un le SC-n sensibilisé par un colorant rouge (absorbant dans les hautes énergies) sous flux solaire, chaque colorant sera ainsi excité par deux radiations différentes. Une fois excités, les colorants génèrent les paires électrons/trous qui sont dissociées et les porteurs de charge injectés dans les semi-conducteurs.

Le transit de ces charges au sein de la cellule engendre un courant électrique, régénère le médiateur puis neutralise les colorants.

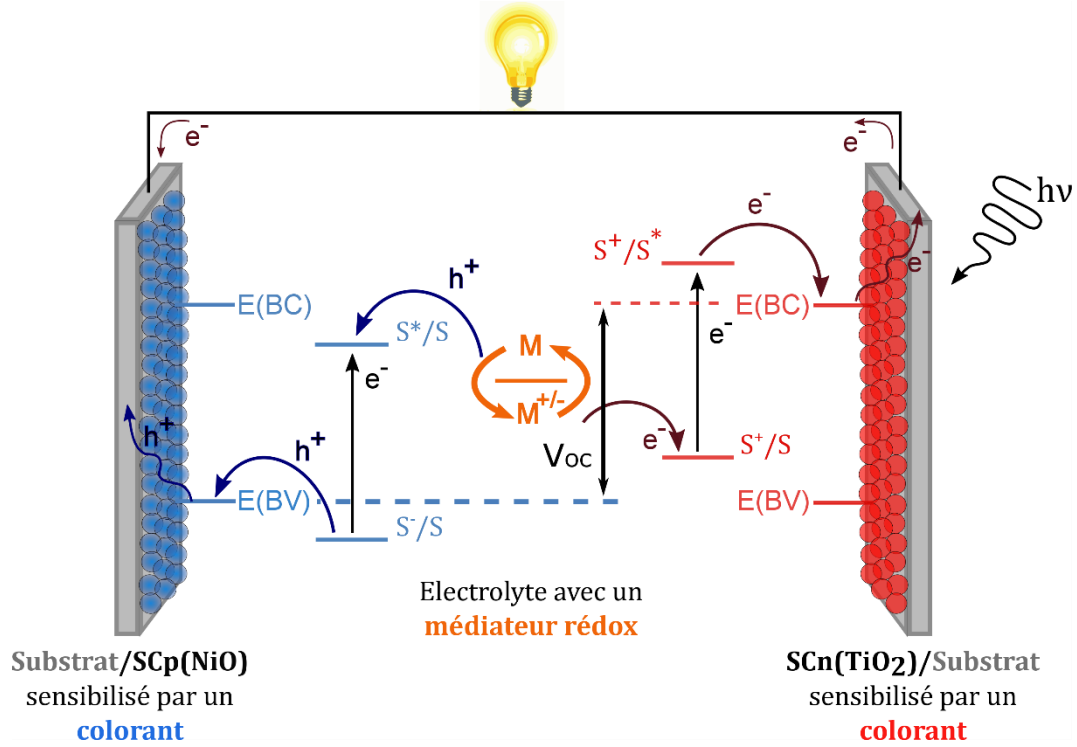


Figure I.10 : Représentation schématique d'une cellule tandem

Une telle cellule n'étant plus dépendante d'une contre-électrode passive, l'intérêt est de tirer bénéfice de chaque électrode photo-active pour augmenter l'énergie électrique et, de ce fait, les rendements de conversion. La tension de circuit ouverte V_{oc} n'est plus dépendante du potentiel d'oxydo-réduction du médiateur mais est directement reliée à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du semi-conducteur de type n (proche du bas de BC) et le semi-conducteur de type p (proche du sommet de BV) (Eq. I.3).

$$qV_{oc} = E_f(SC-n) - E_f(SC-p) \quad (\text{Eq. I.3})$$

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

Ainsi, en s'affranchissant du potentiel d'oxydoréduction du médiateur, la V_{oc} peut être en théorie fortement augmentée. Numériquement, le rendement de photo-conversion maximal pourrait passer, pour une DSSC standard, de 30% à 42% théorique pour une cellule tandem^{24,25}. Il est toutefois jugé faisable d'optimiser au-delà des 10% les rendements des DSSCs-p et supérieurs à 15% pour les cellules tandem selon Odobel *et al.*²⁶. Cependant, les résultats expérimentaux sont encore loin d'atteindre de tels rendements. En effet, la première cellule tandem a vu le jour très peu de temps après la première DSSC-p, toujours, dans l'équipe de S-E.

Lindquist²⁷. Ce dispositif monté à partir de TiO_2 sensibilisé par un complexe au ruthénium et de NiO sensibilisé par de l'érythrosine B a permis, comme attendu, d'augmenter la V_{oc} (comme étant la somme de la V_{oc} de la partie photoanode + la V_{oc} de la partie photocathode). Le rendement, très anecdotique, était de 0,39% bien en deçà de la première cellule de Grätzel. Les années de recherche qui suivirent n'ont toutefois pas permis de repousser les limites des rendements, inférieurs à 2%²⁸⁻³⁰. Cependant, la communauté s'accorde à dire que ces résultats sont clairement impactés par la photocathode. Cette seule électrode n'est pas assez performante et demeure le facteur limitant actuel des DSSCs tandem. Ainsi, dans l'optique d'aboutir à des DSSCs-p et DSSCs tandem performantes, cette thèse s'attachera à optimiser le matériau semi-conducteur de type p pour une insertion future au sein de ces deux systèmes.

I.4 Limitations théoriques liées aux DSSCs-p

Le principe de fonctionnement décrit au paragraphe I.3.b, apparemment d'une grande simplicité, recèle en réalité des mécanismes plus complexes à l'origine des faibles rendements des DSSCs-p. La différence entre cellule parfaite et cellule réelle, réside dans tous les phénomènes parasites empêchant la libre circulation des porteurs de charge, telles que les réactions chimiques internes, la stabilité chimique des constituants, les réactions d'interfaces.... La figure I.11 représente les processus électroniques majeurs limitant globalement les performances d'une DSSC-p. Les flèches noires décrivent les mécanismes générant le photocourant, alors que les flèches rouges décrivent les phénomènes parasites limitant le photocourant induit. Ceux-ci sont au minimum de trois, à savoir :

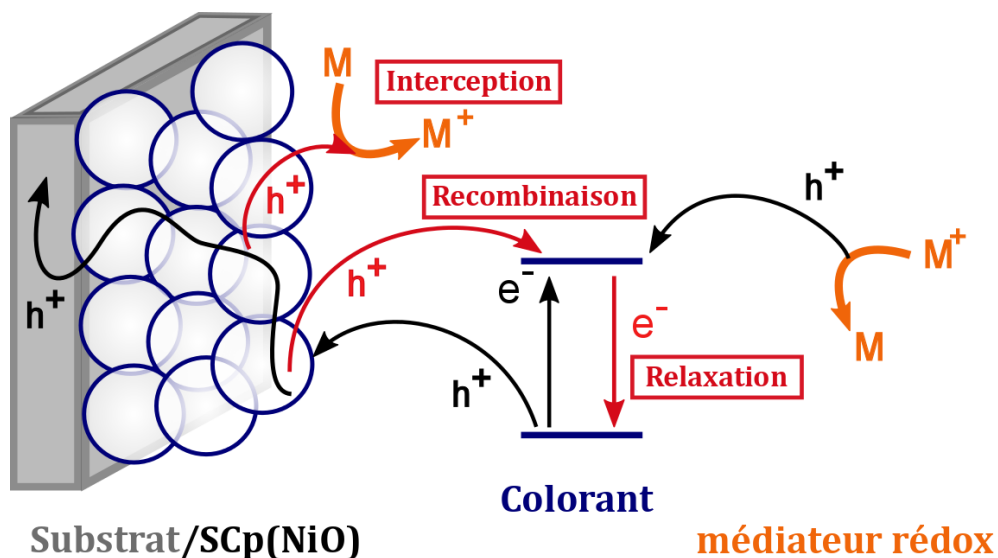


Figure I.11 : Phénomènes électroniques parasites limitant les rendements des DSSCs-p

- **Une relaxation du colorant** : Après photo-excitation du colorant, celui-ci se désexcite aussitôt, revenant à l'état fondamental avant injection de son trou dans la bande de valence du semi-conducteur. Cependant, le processus d'injection de porteur de charge est, *a priori*, nettement plus rapide (de 0,2-2 ps) que la relaxation du colorant (≈ 10 ns) ce qui doit se traduire par une bonne injection de trou dans le SC-p.



- **La recombinaison de charge électron/trou** : Le trou injecté dans le semi-conducteur de type p reste au contact de la surface SC/colorant. Une recombinaison de charge est alors possible entre le trou du SC-p et l'électron du colorant réduit (S^-) retrouvant son état neutre. Ce phénomène de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes est en compétition avec le processus d'injection de trou.



- **L'interception d'un trou par le médiateur** : De manière similaire à la recombinaison de charge, le trou injecté dans le SC-p est intercepté par le médiateur qui s'oxyde (M^+). Cette réaction est normalement prévue à la surface de la contre électrode, à l'interface Pt/médiateur avec circulation de la charge dans le circuit extérieur. La mauvaise mobilité du trou annihile la création du photo-courant. Cependant, cette réaction n'est possible que si l'interface SC-p/médiateur existe, donc si le SC-p n'est pas totalement enrobé par le colorant.



Ces réactions parasites au bon fonctionnement des DSSCs-p sont majoritairement dues à la partie organique de la cellule (colorant et médiateur). Le temps de vie de l'état excité du colorant, l'injection de trou au SC-p, les vitesses de recombinaison... sont des processus qui incombent plus à la chimie organique^{31,32}. Cependant, il est important de noter que chaque élément constituant cette cellule et chaque interface entre ces éléments, possèdent leurs propres limitations qui nécessiteraient encore des dizaines d'années de recherche. Du point de vue du chimiste du solide, le matériau SC-p possède intrinsèquement bon nombre de qualités à optimiser et de défauts à minimiser. Comme vu précédemment, les rendements n'atteignent pas encore les valeurs escomptées. En effet, malgré des inconvénients certains tels qu'une forte coloration (diminuant la sensibilisation du colorant), une faible conductivité (empêchant la bonne circulation des charges) et une bande de valence haute en énergie (limitant la V_{oc}), NiO a

toujours été le matériau de référence dans les DSSCs-p. Cependant, outre les propriétés intrinsèques, la morphologie de NiO joue également un rôle clé dans le rendement des DSSCs-p. Plus le SC-p sera de taille nanométrique et plus les échanges entre SC et colorant (transfert de trous) seront favorisés, limitant ainsi l'impact des phénomènes parasites. En ce sens, existe-t-il alors d'autres matériaux qui permettraient d'augmenter les rendements ? Si oui, quelles propriétés ou quel cahier des charges doit-il remplir pour y parvenir ? Les problématiques décrites ci-dessous exposeront les points clés à la réalisation de matériaux semi-conducteurs de type p performants pour les applications en DSSC-p.

I.5 Problématiques du projet

I.5.a Synthèse de nouveaux colorants organiques

La première thèse soutenue par Antoine Maufroy en octobre 2015¹, avait pour but de synthétiser des colorants organiques aux propriétés optimisées pour accéder à des performances photovoltaïques accrues. Deux familles de sensibilisateurs ont été testées : les colorants à base de porphyrine et ceux à base de phosphole. Bien que déjà connues dans les cellules de Grätzel¹⁰, les porphyrines se sont révélées être des sensibilisateurs peu performants. Le faible taux d'injection de trous dans la bande valence du SC-p (NiO) et la rapidité des recombinaisons de charges électron/trou en sont les principales causes. Les colorants à base de phosphole, jamais utilisés dans de telles applications, sont apparus très prometteurs. En effet, les résultats en cellules ont montré une forte densité de courant par sensibilisation de NiO. Un effet photovoltaïque a pu être observé en présence des médiateurs I^-/I_3^- et à base de Co(III/II), synonyme de compatibilité avec des applications en DSSC-p.

I.5.b Élaboration de semi-conducteurs de type p

Cette thèse, qui s'inscrit davantage en chimie du solide et des matériaux, se focalise sur la partie inorganique de la cellule à colorant de type p : le semi-conducteur. En ce sens, il s'agira d'optimiser ou substituer NiO, l'actuel matériau de référence dans les DSSCs-p. Cependant, pour intégrer parfaitement des semi-conducteurs de type p performants dans ces dispositifs, ils doivent répondre à un cahier des charges précis, afin de prétendre à l'augmentation des rendements de photo-conversion des cellules. La figure I.12 représente les 4 caractéristiques que doit atteindre un bon semi-conducteur de type p.

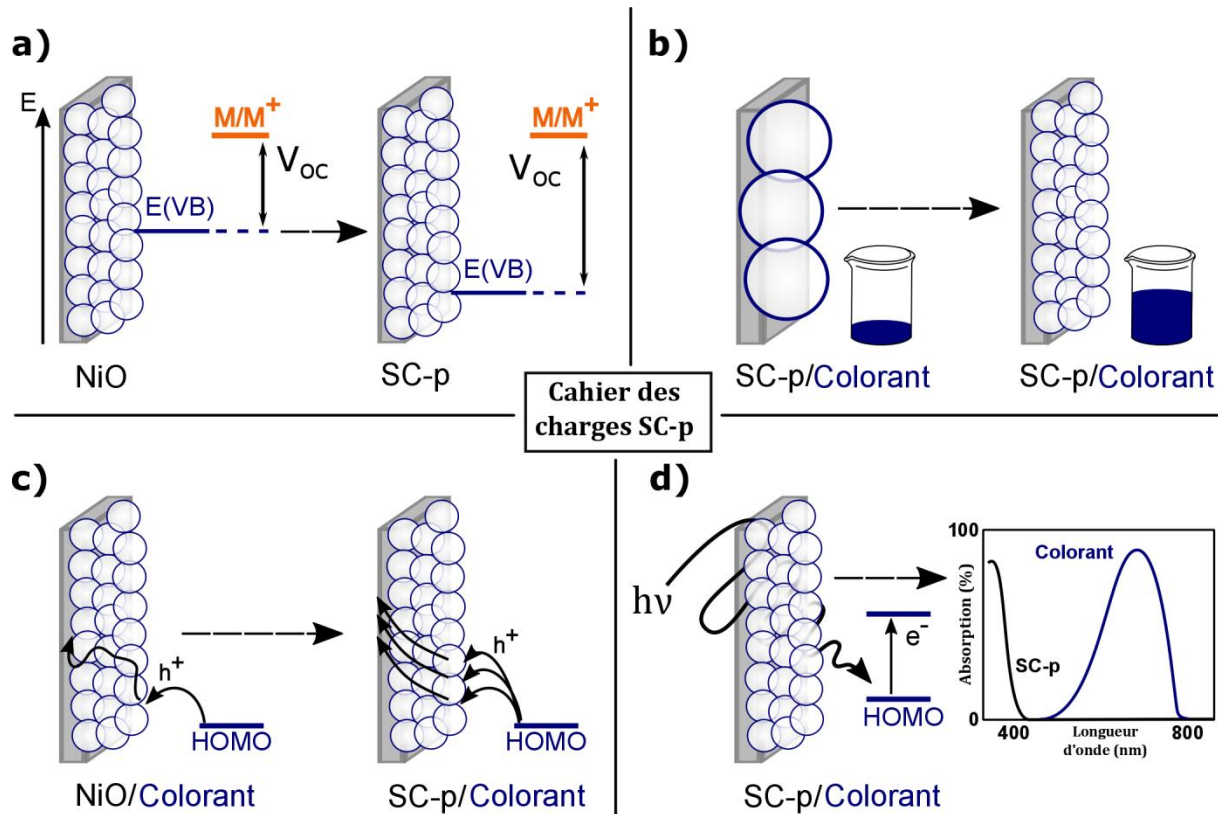


Figure I.12 : Cahier des charges des propriétés des SC-p pour des applications en DSSC-p

La figure I.12.a compare le niveau de Fermi (approximé au niveau du sommet de la bande de valence) de NiO avec un SC-p idéal. Ainsi, des performances accrues en DSSC-p passent par un abaissement énergétique de la bande de valence. La BV de NiO est insuffisamment basse en énergie, ce qui limite la tension de circuit ouvert. A contrario, si le SC-p idéal avait une BV plus profonde en énergie, le photo-potential généré serait plus important. Le deuxième paramètre clé, (Fig. I.12.b) concerne la morphologie du matériau et plus particulièrement sa nanostructuration. L'intérêt est de permettre une meilleure interaction SC-p/colorant. Plus cette surface de contact sera grande et plus les échanges électroniques seront importants. Ainsi, une poudre micrométrique n'a que peu d'intérêt, puisqu'elle ne possède pas une grande surface spécifique ; alors qu'une poudre nanométrique, de grande surface spécifique, fixera davantage de molécules organiques à sa surface permettant d'optimiser le contact SC-p/colorant. La quantité de colorant chimisorbé à la surface du matériau nanoparticulaire sera donc nettement supérieure à celle d'un matériau micrométrique pour ainsi obtenir des photocourants induits plus importants. De plus, une surface adaptée à l'ancrage du colorant au travers de différentes fonctions chimiques (carboxyliques par exemple) est également indispensable pour favoriser les échanges électroniques entre SC-p et colorant. Le troisième facteur, présenté figure I.12.c, concerne la conductivité du matériau ; plus le SC-p a une densité et surtout une mobilité de porteurs de charge élevées, plus celui-ci sera un bon conducteur (Eq. I.4) et plus l'écoulement

des charges sera favorisé (limitant la recombinaison e^-/h^+ à l'interface SC-colorant). Bien qu'intrinsèquement de type p, NiO ne possède pas une bonne conduction de trous, ce qui limite fortement le photo-courant de la DSSC-p.

$$\sigma_p \approx q.N.\mu_p \quad (\text{Eq. I.4})$$

avec σ_p la conductivité de trou, q la charge élémentaire, N la densité et μ_p la mobilité des porteurs de charge

Enfin, la dernière caractéristique concerne l'absorption optique du SC-p (Fig. I.12.d). Le matériau sensibilisé doit posséder une bonne transparence et donc absorber le moins possible dans le domaine du visible, pour ne pas nuire à la photo-sensibilisation du colorant par l'absorption des photons.

Néanmoins, le semi-conducteur de type p idéal qui rassemble la totalité de ces propriétés n'existe peut-être pas, ou n'a pas encore été découvert. Le SC-p réel, qui permettra l'optimisation des propriétés en DSSC-p, sera probablement un compromis entre ces quatre caractéristiques.

Le travail de thèse sera donc fortement axé sur la préparation de nanoparticules de matériaux semi-conducteurs de type p. A ce jour, le contrôle de la morphologie, de la composition chimique ou encore de l'état de surface (très sensible aux conditions de synthèse et à l'atmosphère ambiante) relève d'un grand challenge, notamment pour l'application visée où l'ensemble des caractéristiques jouent un rôle primordial.

Références du chapitre I

- (1) Maufroy, A. Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2015**.
- (2) Lavorel, J.; Mazliak, P.; Moyse, A. **2016**, *Encyclopædia Universalis*.
- (3) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- (4) Qin, Y.; Peng, Q. *International Journal of Photoenergy* **2012**, 2012, 1.
- (5) Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Moser, J.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Helvetica Chimica Acta* **1990**, 73, 1788.
- (6) Woodward, R. B.; Ayer, W. A.; Beaton, J. M.; Bickelhaupt, F.; Bonnett, R.; Buchschacher, P.; Closs, G. L.; Dutler, H.; Hannah, J.; Hauck, F. P.; Itô, S.; Langemann, A.; Le Goff, E.; Leimgruber, W.; Lwowski, W.; Sauer, J.; Valenta, Z.; Volz, H. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 3800.
- (7) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 6382.
- (8) Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chemical Communications* **1997**, 1705.
- (9) Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *Science* **2011**, 334, 629.
- (10) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Nature chemistry* **2014**, 6, 242.
- (11) Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.; Hanaya, M. *Chem Commun (Camb)* **2015**, 51, 15894.
- (12) Dyesol http://www.dyesol.com/media/wysiwyg/Documents/2015-asx-announcements/2015-12-08-DYE0397_-_EPFL_achieves_21_efficiency.pdf, **2015**.
- (13) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chemical reviews* **2010**, 110, 6595.
- (14) Girault, C.; James, E.; Monfort, A. Les cellules de Grätzel : L'avenir de la filière photovoltaïque ?, **2011**.
- (15) Lan, Z.; Wu, J.; Wang, D.; Hao, S.; Lin, J.; Huang, Y. *Solar Energy* **2006**, 80, 1483.
- (16) Tinguely, J.-C.; Solarska, R.; Braun, A.; Graule, T. *Semiconductor Science and Technology* **2011**, 26, 045007.
- (17) Parida, B.; Iniyar, S.; Goic, R. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15, 1625.
- (18) Cumberow, R. L. *Physical Review* **1954**, 95, 16.
- (19) Hall, R. N. *Solid-State Electronics* **1981**, 24, 595.
- (20) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 8940.

- (21) Zhang, X. L.; Zhang, Z.; Huang, F.; Bäuerle, P.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 7005.
- (22) Powar, S.; Daeneke, T.; Ma, M. T.; Fu, D.; Duffy, N. W.; Gotz, G.; Weidelener, M.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Spiccia, L.; Bach, U. *Angew Chem Int Ed Engl* **2013**, 52, 602.
- (23) Perera, I. R.; Daeneke, T.; Makuta, S.; Yu, Z.; Tachibana, Y.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Ohlin, C. A.; Bach, U.; Spiccia, L. *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, 54, 3758.
- (24) Bolton, J. R.; Strickler, S. J.; Connolly, J. S. *Nature* **1985**, 316, 495.
- (25) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Accounts of chemical research* **2010**, 43, 1063.
- (26) Odobel, F.; Pellegrin, Y. *The journal of physical chemistry letters* **2013**, 4, 2551.
- (27) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, 62, 265.
- (28) Nakasa, A.; Usami, H.; Sumikura, S.; Hasegawa, S.; Koyama, T.; Suzuki, E. *Chemistry Letters* **2005**, 34, 500.
- (29) Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Boschloo, G.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Hammarstrom, L. *Angew Chem Int Ed Engl* **2009**, 48, 4402.
- (30) Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U. *Nature materials* **2010**, 9, 31.
- (31) Gennari, M.; Legalite, F.; Zhang, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fortage, J.; Brown, A. M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N.; Boujtita, M.; Jacquemin, D.; Hammarstrom, L.; Odobel, F. *The journal of physical chemistry letters* **2014**, 5, 2254.
- (32) Odobel, F.; Pellegrin, Y.; Gibson, E. A.; Hagfeldt, A.; Smeigh, A. L.; Hammarström, L. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 2414.

Chapitre II

*Matériaux semi-
conducteurs de type p :
propriétés, synthèses
et caractérisations*

II.1 Les matériaux transparents conducteurs

Comme vu dans le chapitre I, les matériaux étudiés lors de cette thèse doivent répondre à quatre critères spécifiques (à savoir être nanostructurés, posséder une BV basse en énergie, une bonne conduction (notamment la mobilité) et une bonne transparence). Cependant, avant de faire l'état des lieux de tous les matériaux susceptibles de combiner une ou plusieurs des propriétés citées lors de la problématique, quelques rappels théoriques de chimie du solide sont proposés ci-dessous¹⁻⁴, notamment au niveau de la relation contradictoire reliant la transparence et la conductivité dans les semi-conducteurs. Ensuite, l'état de l'art sur les semi-conducteurs de type p permettra de s'interroger sur les matériaux référencés, ou non, candidats à la succession de NiO dans les cellules à colorant de type p. Enfin, les outils nécessaires à la synthèse et aux caractérisations physico-chimiques seront détaillés en fin de chapitre.

II.1.a Rappels de chimie du solide

II.1.a.1 Théorie des bandes

A un atome isolé, sont associés des niveaux d'énergie quantifiés auxquels correspondent des orbitales atomiques. Les électrons de l'atome considéré remplissent préférentiellement les niveaux de plus basses énergies en respectant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Puis, les différents niveaux disponibles sont remplis par énergie croissante. Une molécule à deux atomes est constituée d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) induisant une levée de dégénérescence de ces niveaux d'énergie. Lors de la formation d'un solide, les niveaux d'énergie de la molécule, encore discrets, se condensent pour former des bandes d'énergie séparées par des zones d'exclusions d'électrons. Ces zones sont appelées bandes interdites ou gaps. En chimie du solide, il est couramment représenté uniquement la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) séparées par le gap électronique (E_g). La BV représente la bande de plus haute énergie totalement ou partiellement occupée par les électrons de valence, alors que la BC correspond à la bande de plus haute énergie totalement vide ou également partiellement occupée par les électrons de valence (Fig. II.1).

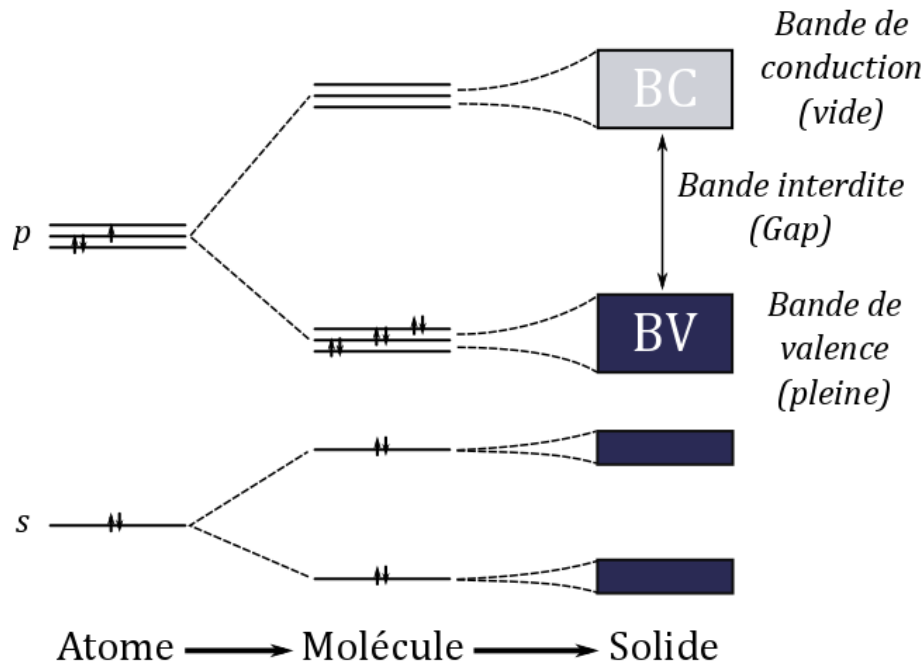


Figure II.1 : Représentation des structures électroniques de l'atome, de la molécule et du matériau solide

II.1.a.2 Les grandes familles de matériaux : métal/isolant/semi-conducteur

La théorie des bandes, décrite ci-dessus, permet de décrire les structures de bande de l'ensemble des solides. En effet, dans leur état énergétique le plus bas à $T = 0$ K, la répartition des électrons dans les différentes bandes du solide classe les matériaux en trois grandes familles : les métaux, les isolants et les semi-conducteurs (Fig. II.2).

- **Les métaux** : les électrons de valence n'occupent que partiellement la dernière bande d'énergie. Ces électrons restent délocalisés puisque, quelle que soit la température, ils sont libres de venir occuper le premier niveau d'énergie supérieur vacant depuis le dernier niveau rempli. Ces électrons "libres" peuvent alors également être considérés comme un gaz d'électrons. Ainsi, il n'existe pas de bande interdite, les bandes de valence et de conduction se chevauchent (Fig. II.2.a). Le niveau de Fermi (E_F), correspond au niveau d'énergie le plus haut occupé par les électrons (cette notion sera plus détaillée au paragraphe II.1.a.4). Cette configuration fait des métaux d'excellents conducteurs électriques même à 0 K. Les métaux les plus conducteurs comme l'argent, l'or ou le cuivre possèdent des conductivités électriques (σ) de plus de 10^7 S.m⁻¹. Cependant, lorsque la température augmente, la résistivité ($\rho = 1/\sigma$) des métaux augmente aussi. Cette évolution, plutôt contre intuitive, est due à la vibration des atomes du cristal. De ce fait, plus la température est élevée et plus les électrons excités sont susceptibles de rentrer en collision avec un phonon et de perdre leur énergie. Par conséquent, moins d'électrons libres participent à la conduction faisant ainsi augmenter la résistivité du métal.

- **Les isolants** : les électrons remplissent totalement la bande de valence mais la bande de conduction reste vide. L'énergie du gap dans un isolant est importante, au-delà des 4 eV (cette valeur est arbitraire) (Fig. II.2.c). Une telle configuration électronique ne permet pas à ces matériaux de conduire le courant. En effet, pour devenir conducteur, un solide non métallique doit absolument posséder des électrons mobiles au sein de la BC. Or, la barrière énergétique imposée par la bande interdite, ne permet pas aux électrons de se déplacer de la bande de valence à la bande de conduction. De même que sous l'action d'une énergie extérieure (thermique, électrique, lumineuse...), les électrons ne posséderont pas une énergie suffisante au franchissement de la bande interdite. Ce phénomène sera d'autant plus vrai que le gap sera élevé. Ces matériaux sont dit isolants électriques et possèdent une grande résistivité de l'ordre de 10^{14} - $10^{17} \Omega.m^{-1}$ comme pour la silice, le quartz ou le diamant.

- **Les semi-conducteurs** : le cas intermédiaire entre métal et isolant est donc le semi-conducteur (SC). En termes de remplissage électronique, aucune différence n'oppose le semi-conducteur et l'isolant : à $T = 0 \text{ K}$, la BV reste pleine, la BC vide et le niveau de Fermi situé au centre du gap (Fig. II.2.b). Isolant et semi-conducteur se différencient uniquement par la valeur du gap, beaucoup plus faible dans le cas du semi-conducteur (arbitrairement entre 1 et 3,3 eV). C'est pour cela que la frontière entre isolant et SC à grand gap (de 3,5-4 eV) est mince et mal définie. Néanmoins, de cette différence énergétique de gap, va naître un autre comportement des semi-conducteurs vis-à-vis de la température (ou sous apport d'une autre source d'énergie). En effet, à 0 K, aucune mobilité des électrons n'est permise par la bande interdite. Puis, quand la température augmente, un processus d'ionisation va permettre la promotion d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction formant ainsi une paire électron/trou. Ainsi, pour des SCs à faible gap, l'énergie apportée à température ambiante est suffisante pour les rendre conducteurs électriques. En fonction de la valeur du gap, la gamme des conductivités électriques des SCs (tels que l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou le silicium) est vaste, allant approximativement de 10^{-10} à 10^4 S.m^{-1} .

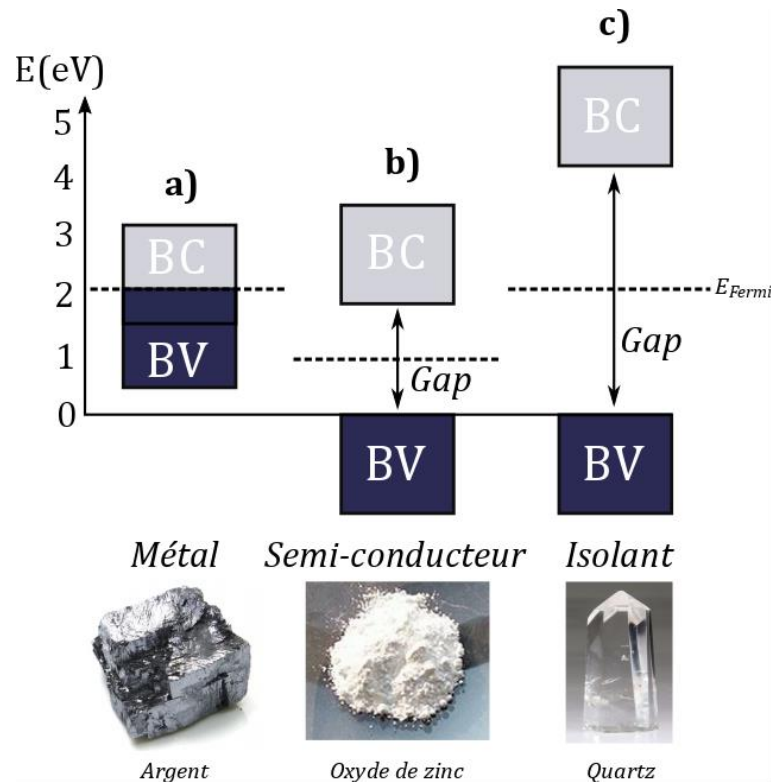


Figure II.2 : Représentation schématique des structures de bandes et illustration des trois grandes familles de matériaux pour a) le métal, b) le semi-conducteur et c) l'isolant

II.1.a.3 Dopages n et p des semi-conducteurs

Le cas du semi-conducteur présenté en figure II.2.b et figure II.3.b relève en réalité d'un semi-conducteur idéal ou parfait, sans aucune impureté ou défaut. En effet, sous l'apport d'une énergie extérieure supérieure ou égale à l'énergie du gap, un électron de la bande de valence peut-être promu à la bande de conduction. Le niveau de Fermi se situe alors au centre de la bande interdite. Ce matériau est alors appelé semi-conducteur intrinsèque. Cependant, dans des matériaux réels, de nombreux phénomènes entrent en jeu et modifient les caractéristiques et les propriétés des SCs due à la présence de défauts. Ceux-ci peuvent être naturels (existence de lacunes, d'atomes en position interstitielle...) ou volontaires (substitution d'un élément chimique par un autre avec un décompte électronique différent). Les dopages naturels concernent notamment les minerais, dont leurs couleurs variées dépendent majoritairement des impuretés qu'ils contiennent. Ces traces forment des états électroniques localisés dont les niveaux énergétiques sont modifiés par le champ cristallin dû à leur environnement.

Dans les semi-conducteurs, deux types de dopage volontaires peuvent être réalisés : les dopages n et p. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque M (tel que le silicium ou le germanium) dopé avec un élément possédant un électron supplémentaire N (Fig. II.3.a), la substitution de M par N impliquera l'ajout d'un électron dans la structure de bandes. Selon les

règles de remplissage, cet électron occupera le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction. Ce niveau désormais occupé sera stabilisé en énergie et localisé juste en dessous de la BC (niveau discret). Le niveau de Fermi du SC dopé est alors déplacé entre la BC et le niveau précité, dit niveau donneur. Sous apport d'une faible énergie, l'électron contenu dans ce niveau discret est excité et promu dans la bande de conduction. Cet électron "libre" devient mobile dans la bande et participe à la conduction. La conduction se faisant par les électrons dans la BC, le dopage est dit *n* formant ainsi un semi-conducteur de type *n*.

A l'inverse si le semi-conducteur *M* est dopé par un élément possédant un électron de moins *L*, le système global sera déficitaire en électrons. Ainsi, le dernier niveau occupé dans la bande de valence est donc désormais vacant. De ce fait, ce niveau est légèrement déstabilisé en énergie. Ce niveau discret se retrouve alors situé juste au-dessus de la BV. Le niveau de Fermi est donc positionné entre la BV et le niveau précité, dit niveau accepteur. Sous apport d'une faible énergie, un électron de la bande de valence est promu dans le niveau délocalisé. Le départ de l'électron forme un trou dans la BV qui devient "mobile" au sein de cette bande. Ainsi, la conduction se fait au sein de la bande de valence par les trous, le dopage est dit *p* formant un semi-conducteur de type *p*.

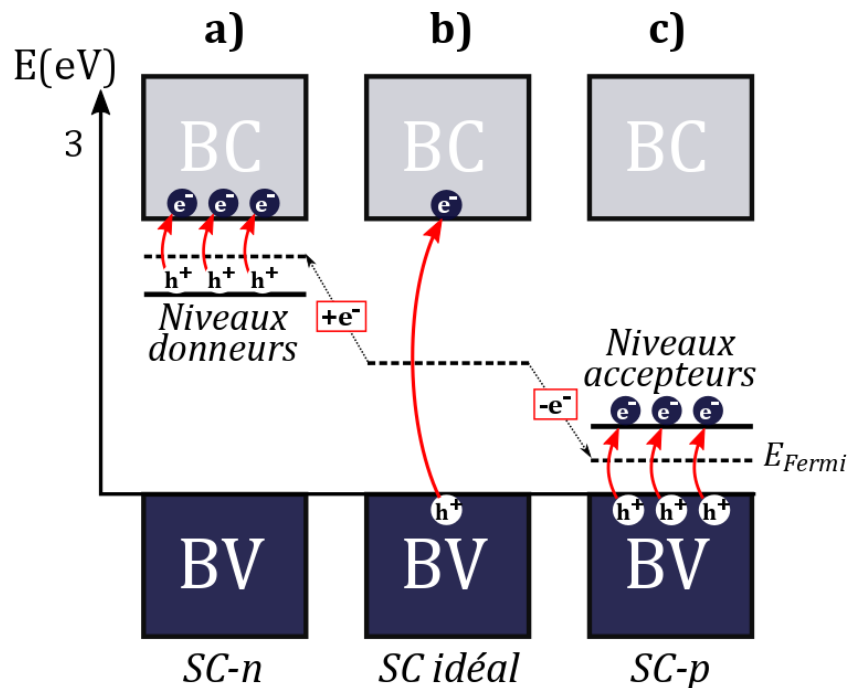


Figure II.3 : Représentation des structures de bandes à $T \neq 0 K$ a) d'un semi-conducteur de type *n*, b) d'un semi-conducteur intrinsèque (idéal sans défaut) et c) d'un semi-conducteur de type *p*

Il est à noter que les cas de dopage présentés ici ne prennent pas en compte de nombreux paramètres tels que les rayons ioniques, les électronégativités, les valences mixtes, les

non-stœchiométries, les impuretés... qui peuvent également entrer en jeu lors d'un dopage. De plus, ce raisonnement basé sur un seul élément semi-conducteur, peut devenir beaucoup plus complexe sur des matériaux binaires avec tous types de défauts associés (tels que TiO₂ ou NiO). Cependant, pour que les semi-conducteurs n ou p aient de réelles potentialités, il est nécessaire que les niveaux donneurs ou accepteurs créés soient respectivement peu profonds (< ≈1 eV) par rapport à la BC et la BV. En effet, si ces niveaux d'énergie sont trop éloignés en énergie de leur bande respective, ils agissent alors comme pièges à électrons dont la profondeur sera très fortement dépendante de la nature de l'élément substitué ou du dopant, de la structure hôte...

II.1.a.4 Niveau de Fermi

Comme rappelé dans le paragraphe II.1.a.2, le niveau de Fermi (E_F) est couramment approximé au niveau d'énergie le plus haut occupé par un électron dans la structure de bandes (équivalent au sommet de la BV pour les SCs-p et le bas de la BC pour les SCs-n). En réalité, le niveau de Fermi est un paramètre propre à un système qui traduit la répartition des électrons dans ce système en fonction de la température. Cette fonction $f(E)$ est la probabilité d'occupation, par les électrons, des niveaux d'énergie du solide à une température donnée. Ou, en d'autres termes, la probabilité qu'un niveau d'énergie occupable soit occupé, soit le rapport du nombre de places occupées (par 0, 1 ou 2 électrons) sur le nombre de places occupables (2). Cette fonction, tracée en rouge sur les figures II.4.a, b et c à une température $T \neq 0$ K, décrit la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}} \quad (\text{Eq. II.1})$$

avec la variable E le niveau d'énergie, E_F le niveau de Fermi, k_B la constante de Boltzman ($= 1,38.10^{-23}$ J.K⁻¹) et T la température donnée (K)

Cette statistique permet ainsi de décrire la répartition des électrons autour du niveau de Fermi, défini comme le niveau d'énergie auquel la probabilité d'occupation par un électron est $\frac{1}{2}$ à la température donnée (Fig. II.4). Cette notion est indispensable pour déterminer la répartition et la concentration des porteurs de charge majoritaires dans un semi-conducteur intrinsèque, n ou p. En effet, dans un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite. Après ionisation thermique (i. e. formation d'une paire e⁻/h⁺ à $T \neq 0$ K), le nombre d'électrons dans la BC sera égal au nombre de trous dans la BV. Ainsi, la densité de porteurs de charge (négative ou positive) dans ces deux bandes sera identique (Fig. II.4.a). Lors du dopage n, les niveaux donneurs fournissent des électrons à la BC, la probabilité de

remplissage des plus bas niveaux d'énergie de la BC augmente, le niveau de Fermi se déplace alors au voisinage de cette bande. Les électrons deviennent donc les porteurs de charge majoritaires dans le semi-conducteur de type n (DOS en bleu foncé, Fig. II.4.b). A l'inverse, dans le dopage p, les niveaux accepteurs dépeuplent en électrons les plus hauts niveaux d'énergie de la BV, de ce fait, la probabilité de remplissage de ces niveaux diminue. Le niveau de Fermi se rapproche alors du sommet de la BV. La densité de trous dans la BV croît et ceux-ci deviennent ainsi les porteurs de charge majoritaires dans le semi-conducteur de type p (DOS en blanc, Fig. II.4.c).

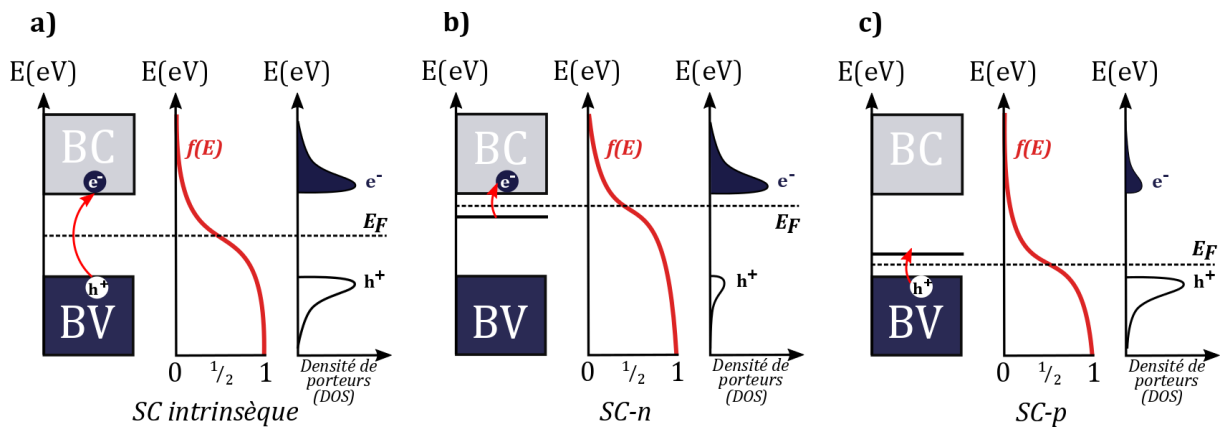


Figure II.4 : Représentation des structures de bandes, de la statistique de Fermi-Dirac et des densités de porteurs de charge thermogénérés à $T \neq 0$ K pour a) un semi-conducteur intrinsèque, b) un semi-conducteur de type n et c) un semi-conducteur de type p

II.1.b Relation transparence-conductivité dans les semi-conducteurs

II.1.b.1 La couleur dans les semi-conducteurs

La connaissance parfaite des structures de bandes est un atout majeur dans l'étude des semi-conducteurs. Outre le fait de pouvoir modifier, en fonction du dopage, le type de conductivité (n ou p), l'interaction avec la lumière dans le domaine du visible sera fortement dépendante de la largeur du gap (appelé également, de ce fait, gap optique). Cependant, comme vu précédemment, la conductivité électrique est également dépendante du gap. Ainsi, il existe au sein des semi-conducteurs, une réelle contradiction entre la conductivité électrique et la transparence optique^{5,6}. Pour des matériaux SCs à petit gap comme le silicium (Si) ou le germanium (Ge) (1,1 eV et 0,75 eV respectivement), la transparence dans le visible est de 0% et les conductivités (à 300K) de 10^{-3} S.m⁻¹ et 1 S.m⁻¹ respectivement. A contrario, pour un matériau à grand gap (>4 eV) tel que SiO₂ (considéré plutôt comme un isolant) la transparence dans le visible est de 100% mais la conductivité chute à 10^{-17} S.m⁻¹. Pour expliquer l'origine de ce

phénomène, une représentation schématique de l'évolution de la couleur chimique par absorption de photons dans les semi-conducteurs est présentée en figure II.5.

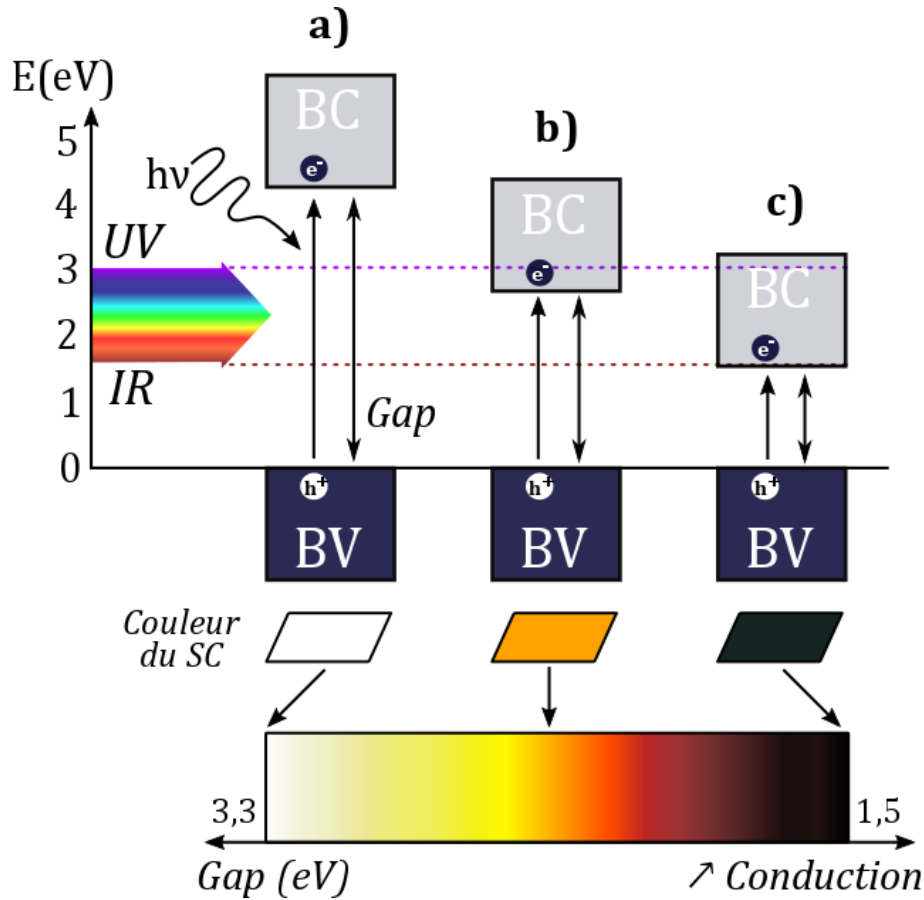


Figure II.5 : Evolution de la couleur dans les semi-conducteurs non dopés pour a) un SC à grand gap, b) un SC à gap intermédiaire et c) un SC à petit gap

Un matériau, dit transparent dans le domaine du visible, ne doit pas absorber la lumière dans une gamme de longueurs d'onde allant de 380 à 780 nm (du violet vers le rouge), celle-ci correspondant à l'ensemble du spectre visible. Il est également possible d'échelonner le domaine du visible en énergie par la relation (Eq. II.2) :

$$E(eV) = \frac{h \times C}{\lambda} \approx \frac{1239,9}{\lambda (nm)} \quad (\text{Eq. II.2})$$

avec la variable λ la longueur d'onde, h la constante de Planck ($= 4,13 \cdot 10^{-15} \text{ eV.s}$) et C la vitesse de la lumière ($= 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

Ainsi, l'énergie étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde, le spectre du visible s'étend de 3,3 à 1,5 eV (du violet vers le rouge). L'œil humain n'étant sensible qu'à cette gamme d'énergies (ou longueurs d'onde), un matériau non absorbant nous apparaîtra visuellement blanc ou transparent selon sa mise en forme (matériau pulvérulent ou

monocristallin). A l'inverse, un solide absorbant la totalité du spectre visible, nous apparaîtra noir. Dans le cas des semi-conducteurs, l'absorption de la lumière se fait au travers de son gap optique. En effet, pour qu'un photon puisse être absorbé par un matériau, son énergie (Eq. II.2) doit être supérieure ou égale à la différence d'énergie entre la BC et la BV, soit le gap. Un semi-conducteur à grand gap ($E_g > 3,5$ eV) (Fig. II.5.a) sera blanc (ou transparent) mais très mauvais conducteur. Un semi-conducteur à gap intermédiaire ($1,5 < E_g < 3$ eV) qui absorbe les hautes énergies du rayonnement visible sera jaune-rouge (mélange des couleurs transmises) et meilleur conducteur (Fig. II.5.b). Enfin un semi-conducteur à petit gap ($E_g < 1,5$ eV), absorbant la totalité du visible (voire le proche infra-rouge) sera noir mais bon conducteur (Fig. II.5.c).

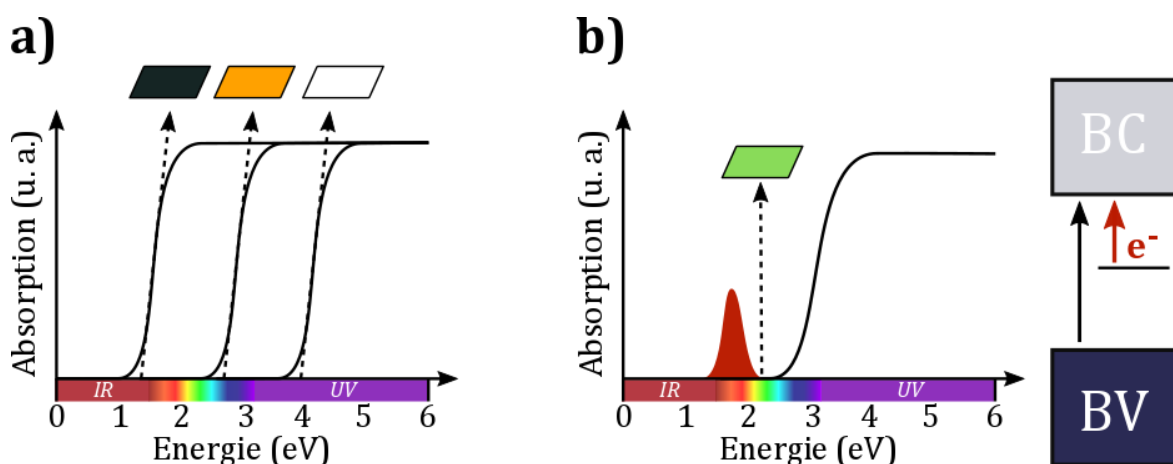


Figure II.6 : Spectres d'absorption caractéristiques pour a) un semi-conducteur à 1 gap et b) un semi-conducteur à 2 gaps

La figure II.6.a représente les spectres d'absorption typiques des semi-conducteurs à gap unique. Les semi-conducteurs blancs tels que ZnO, TiO₂, GaN, n'absorbent que les hautes énergies, dans l'ultra-violet. Les SCs colorés CdS (jaune), AlAs, GaP (orange), CdSe (rouge) absorbent toutes les énergies supérieures à $\approx 2,5$ eV, $\approx 2,2$ eV et $\approx 1,8$ eV respectivement. Enfin, les SCs comme Si, GaS ou InSb, qui absorbent jusqu'au proche infra-rouge, sont noirs. Cependant, d'autres couleurs peuvent être produites par les semi-conducteurs par absorption de photons. Pour ce faire, le matériau doit posséder plusieurs bandes d'absorption (autrement dit, plusieurs gaps optiques) pour générer diverses absorptions dans le visible. Dans le cas d'un matériau vert, un niveau rempli d'électrons peut se situer au milieu du gap (issu d'une impureté, un défaut...), induisant par exemple une transition électronique vers la BC de faible énergie en complément d'une transition à plus haute énergie. Cette transition responsable d'une absorption supplémentaire dans le rouge, rendra visuellement le matériau vert (Fig. II.6.b). Dans le cas de matériaux binaires ou ternaires à base de métaux de transition (allant du titane (Ti) au cuivre (Cu)), des transitions "d-d" dans leur sous-couche 3d incomplète peuvent également être à l'origine de colorations variées⁷. Ce cas s'applique parfaitement à l'oxyde de nickel (NiO) vert. La

coexistence entre une forte conduction et une bonne transparence semble donc être inenvisageable dans les matériaux inorganiques tels que les métaux, isolants et semi-conducteurs

II.1.b.2 Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Ainsi, pour concilier transparence et conductivité, il est nécessaire que le matériau n'absorbe pas dans le domaine du visible et que les transitions conduisant à une bonne conductivité se limitent au domaine IR. Une classe de matériau réunit ces deux propriétés : Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)⁸. Les TCOs sont des oxydes semi-conducteurs à grand gap ($> 3,1$ eV), naturellement ou volontairement dopés n ou p. Ces dopages sont généralement associés à des défauts structuraux ou à des éléments dopants induisant les niveaux accepteurs ou donneurs dans la structure de bandes (cf. II.1.a.3) en fonction du type de dopage. L'ajout de dopants a pour effet d'augmenter la densité de porteurs de charge et de ce fait, la conductivité (cf. Eq. I.4) même à température ambiante. Plus les TCOs sont fortement dopés et plus le niveau de Fermi se rapproche de la BC (SC-n) ou de la BV (SC-p), voire se déplace à l'intérieur de ces bandes. De plus, leur large gap leur confère une totale inertie vis-à-vis du spectre visible, en limitant l'absorbance de photons visibles. Ainsi, les TCOs rassemblent, *a priori*, deux propriétés opposées, idéales pour leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques DSSCs. Il est généralement admis qu'un bon TCO doit posséder une transparence dans le visible supérieure à 80% et une conduction de l'ordre de 10^3 S.cm⁻¹ [9,10].

II.1.b.3 Exemples de TCOs dopés n, propriétés et applications

Actuellement, les oxydes transparents conducteurs offrant les meilleures propriétés sont ceux dopés n (TCOs-n). Nous reviendrons en détail sur les TCOs dopés p (TCOs-p) au paragraphe II.1.c. Les TCOs-n sont bien connus dans la littérature depuis le milieu du XX^e siècle, mais c'est en 1907 que H. Bakeder, rapporte le premier TCO d'oxyde de cadmium¹¹. Depuis, de nombreux TCOs ont émergé tels que l'oxyde d'étain (SnO₂), l'oxyde d'indium (In₂O₃) ou ZnO non dopés^{12,13} ou dopés, généralement par le gallium (ZnO:Ga), l'aluminium (ZnO:Al), le fluor (SnO₂:F) ou l'étain (In₂O₃:Sn)^{14,15}. Les TCOs-n sont généralement composés de cations métalliques ayant une configuration d^{10} tels que Cd²⁺, Zn²⁺, Ga³⁺, In³⁺, et Sn⁴⁺ afin de s'affranchir de l'absorption optique due aux transitions $d-d$ au sein de ces éléments. Ainsi, la recherche autour de SnO₂, In₂O₃ ou ZnO est en constante augmentation dans l'optique d'accroître leurs caractéristiques, notamment sous forme de films minces. De plus, de nouveaux oxydes transparents, aux compositions plus complexes (à deux ou trois cations), ont vu le jour (Cd₂SnO₄, Zn₂SnO₄, In₄Sn₃O₁₂...) ¹⁶. Le tableau

II.1 récapitule les caractéristiques (composition, conductivité, transparence, gap) des principaux TCOs-n.

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des conductivités, transparences et gaps des principaux TCOs-n¹⁷⁻²³

Composition	Conductivité ($S.cm^{-1}$)	Transparence (%)	Gap (eV)
ZnO	8.10^3	80	3,35
ZnO:Ga	4.10^3	90	-
ZnO:Al	5.10^3	80	-
SnO₂	1.10^3	80	3,60
SnO₂:F	2.10^3	87	-
In₂O₃	1.10^4	80	3,75
In₂O₃:Sn	$1,2.10^4$	> 80	-

Il est à noter, que ces données indiquent un ordre d'idée sur les caractéristiques de quelques TCOs-n déposés par voie physique en couche mince (Sputtering, PLD, CVD, spray pyrolysis...). Néanmoins, les conditions de synthèse, l'épaisseur des films, le taux de dopage et la mise en forme du matériau sont susceptibles de modifier singulièrement ces valeurs.

Aujourd'hui, les oxydes transparents conducteurs trouvent de nombreuses applications dans le domaine de l'optoélectronique telles que les diodes électroluminescentes (LED ou OLED), les cellules photovoltaïques, le vitrage intelligent, les écrans plats ou la téléphonie mobile... (Fig. II.7)⁹.



Figure II.7 : Illustrations de diverses applications des TCOs (cellule photovoltaïque, OLED, écran plat et tactile)

II.1.c Semi-conducteurs de type p

Bien que les TCOs-n soient largement répandus actuellement dans le domaine de l'optoélectronique, le développement de dispositifs électroniques basés sur des jonctions SC-p/SC-n (p-n), voire des homo-jonctions, transparentes pour les applications nommées ci-dessus est encore en cours. Le facteur limitant à la fabrication de dispositif "tout inorganique" reste encore une fois les TCOs-p. Notons que dans la suite du manuscrit, TCO-p et SC-p seront approximés l'un à l'autre (une légère différence de gap (et donc de conductivité électrique) est généralement admise avec $E_{g(SC-p)} < E_{g(TCO-p)}$). Le problème majeur à l'élaboration de TCOs-p (ou SCs-p) performants est la difficulté de stabiliser des porteurs de charge positive au sommet de la bande de valence. En effet, dans les oxydes métalliques, la bande de valence est majoritairement à caractère $2p$ de l'oxygène²⁴. Lors d'un dopage p, les niveaux accepteurs auront donc plutôt tendance à se former sur l'oxygène. Cependant, le déficit d'électrons engendré par le dopage p est alors souvent naturellement compensé par auto-compensation de charge en créant une sous-stœchiométrie en oxygène. De plus, compte tenu de la forte ionicité de la liaison oxygène-métal, la faible hybridation entre les orbitales $3d$ du métal et $2p$ de l'oxygène ne permet pas (en général) aux trous une grande mobilité sur l'ensemble de la BV du solide. Pour ces raisons, les TCOs-p ne possèdent pas encore de conductivités semblables à celles des TCOs-n. Dans l'optique d'élaborer des semi-conducteurs de type p pour substituer NiO dans les DSSCs-p, un état des lieux des SCs-p répertoriés dans la littérature est nécessaire pour définir les candidats les plus appropriés à cette étude (ne se limitant pas uniquement aux TCOs-p).

C'est en 1993 que H. Sato, publie pour la première fois ses travaux basés sur la création d'une jonction p-n (NiO-p/ZnO-n)²⁵. Cependant, la faible transparence dans le domaine du visible ($\approx 40\%$), engendrée par NiO, n'a pas permis d'envisager des applications dans l'électronique. Toutefois, ces résultats marquent, pour la première fois, l'utilisation d'un semi-conducteur de type p. Mais ce n'est véritablement qu'en 1997 que la voie des SCs-p est ouverte avec les travaux de H. Kawazoe sur $CuAlO_2$ ²⁶. Ce TCO-p de haute transparence (80%), a rapidement trouvé son intérêt dans de nombreuses recherches, aussi bien fondamentales, qu'appliquées²⁷⁻³⁰ par la formation de jonctions p-n ($CuAlO_2$ -p/ZnO-n)^{31,32}. Ce matériau, qui présente une structure lamellaire de type delafossite $A^+B^{3+}O_2$, combine à la fois le large gap de Al_2O_3 (≈ 4 eV) conférant une forte transparence et la conduction de type p de Cu_2O . Cette conductivité est permise par la forte hybridation existant entre les orbitales $3d$ du cuivre (I) et les $2p$ de l'oxygène (au sommet de la BV), très proches en énergie, favorisant une bonne délocalisation électronique). Le dopage p est principalement attribué à deux phénomènes : la présence de lacunes de cuivre ou la présence d'atomes d'oxygène en site interstitiel, à l'origine

de la formation d'un trou au sommet de la bande de valence (cf. chapitre IV). Le trou ainsi créé dans la BV sera "libre" de se mouvoir et de provoquer la conductivité de type p³⁰. Malheureusement, la conductivité de CuAlO₂ de 9,5.10⁻¹ S.cm⁻¹ reste nettement inférieure à celle des TCOs-n habituels.

Depuis, la recherche autour des semi-conducteurs de type p s'est considérablement intensifiée. En effet, de nombreux SCs-p sont désormais répertoriés dans la littérature et notamment à base de cuivre monovalent (Cu(I)) à structure delafossite non dopés tels que CuGaO₂, CuCrO₂, CuScO₂... ou dopés (K, Ca, Mg, Fe...) ^{30,33-39}. Les dopages au magnésium sur ces delafossites se sont révélés être très prometteurs permettant d'augmenter significativement les conductivités (jusqu'à 2,2.10² S.cm⁻¹ pour CuCrO₂:Mg)³⁷. Des oxydes mixtes ont également été répertoriés de type p comme SrCu₂O₂, In₂O₃-Ag₂O^{30,35,40} ou encore NiCo₂O₄ à structure spinelle⁴¹. Des oxy-chalcogénures (LaOCuS, LaOCuSe, LaOCuTe)⁴²⁻⁴⁴, des sulfures et séléniures (Cu₃TaS₄, Cu₃TaSe₄, CuInS₂, BaCu₂S₂, CuS)^{45,46-48} ou encore un thiocyanate (CuSCN)⁴⁶ ont tous été référencés comme des SCs-p. De plus, les conductivités de type p ont été démontrées pour des (oxy)nitrures (SrMoO₂N...)⁴⁹ ou envisagées pour des nitrures à structure delafossite (CuTa₂N₂ et CuNb₂N₂)^{50,51}.

Ces matériaux sont pour la plupart des semi-conducteurs intrinsèquement de type p dont la conductivité peut être accentuée par un dopage approprié. Il est possible de modifier une conductivité de type n en p par un dopage ou co-dopage approprié. Le cas probablement le plus connu est celui du ZnO, SC-n dans son état naturel. De nombreux dopages soit sur le site du zinc (Li, Na, K, Cu, As, Sb...), soit sur le site de l'oxygène (N, P...)⁵² ont pour objectif de stabiliser le ZnO de type p. Cependant, la nature réelle des porteurs de charge majoritairement stables induits par ces dopages est encore sujet à controverse, notamment sur le niveau d'énergie des niveaux accepteurs créés par le dopage N, trop profond (1,3 eV) pour générer le type p⁵³.

L'ensemble des semi-conducteurs de type p nommés sont majoritairement des SCs à grand gap, leur conférant une bonne transparence dans le visible. Ces matériaux sont donc tous potentiellement intéressants pour remplacer NiO dans les DSSCs-p.

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des conductivités, transparences et gaps des principaux TCOs-p^{26,30,35,54-58}

Composition	Conductivité (S.cm⁻¹)	Transparence (%)	Gap (eV)
NiO	10 ⁻⁴ -7,1	40-80	3,6
CuAlO₂	9,5.10 ⁻¹	80	3,5
CuGaO₂	6,3.10 ⁻²	80	3,6
NiCo₂O₄	1.10 ⁻²	40	2,0-3,6
SrCu₂O₂	5,3.10 ⁻²	70	3,3
LaOCuS	1.10 ⁻¹	60	3,1

Le tableau II.2 présente un récapitulatif des propriétés des principaux TCOs-p. Cependant, comme pour les TCOs-n, ces valeurs sont susceptibles d'être fortement modifiées en fonction des références bibliographiques. Par exemple pour le cas de NiO, les conductivités varient de 10⁻⁴ jusqu'à 7,1 S.cm⁻¹ pour des films minces déposés par spray pyrolysis⁵⁴ et par magnetron sputtering²⁵ respectivement. De telles différences peuvent être attribuées à des ratios Ni³⁺/Ni²⁺ différents d'un matériau à l'autre, cette valence mixte étant nécessaire pour rendre compte de la conductivité de type p. Ce point sera abordé plus précisément dans le chapitre III.

Par ailleurs, dans l'optique de recherches menées pour substituer NiO dans les DSSCs-p, deux thèses précédemment réalisées à l'IMN de Nantes par Benoit Chavillon (2008-2011)⁵⁹ et Adèle Renaud (2010-2013)⁶⁰ ont eu pour objet la synthèse et la caractérisation d'oxydes semi-conducteurs de type p pour des applications en cellules à colorant. Les matériaux stabilisés sous forme de nanoparticules et testés en DSSC-p étaient CuGaO₂ non dopé et dopé Mg^{61,62}, LaOCuS^{63,64} et ZnO dopé N⁶⁵.

Ainsi, cette thèse se focalisera en premier lieu sur l'oxyde de nickel nanostructuré et riche en Ni³⁺ (Ni_{1-x}O et NiO dopé N) puis sur l'exploration de nouveaux matériaux potentiellement semi-conducteurs de type p tels que les carbodiimides de métaux de transition (MNCN avec M = Mn, Ni, Cu). Pour ce faire, les matériaux seront tout d'abord synthétisés au laboratoire par des voies de synthèse chimique adaptées puis analysés par des techniques de caractérisation physico-chimique décrites dans le paragraphe II.2.

II.2 Partie expérimentale : synthèses et caractérisations

Dans le cadre de cette thèse, le choix des méthodes de synthèse a été primordial. Celles-ci peuvent directement influencer différentes caractéristiques des poudres préparées comme l'état de cristallisation, la pureté de l'échantillon, la taille et la forme des particules ou encore les surfaces spécifiques... Dans l'optique d'accéder à des semi-conducteurs nanostructurés, des méthodes dites de "chimie douce", seront privilégiées permettant d'accéder à la synthèse directe, ou à un précurseur, du matériau souhaité. Ainsi, en fonction de la composition chimique et de la morphologie de la poudre, les propriétés physico-chimiques des matériaux sont susceptibles d'être modifiées ou altérées.

C'est pourquoi l'utilisation des techniques de caractérisations physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), les dosages élémentaires oxygène/azote, les analyses thermiques (ATD/ATG, spectroscopie de masse), la densité, la surface spécifique (BET), les spectroscopies (IR/UV-Vis), la microscopie électronique (MEB, MET), le magnétisme (SQUID) et la spectrométrie photoélectronique X (XPS) ont permis de mettre en évidence la relation structure/propriété indispensable à la science des matériaux.

Les mesures de capacitance pour déterminer la nature des porteurs de charge, ont quant à elles, été réalisées par méthode Mott-Schottky. Enfin, la fabrication d'une DSSC-p à base d'un semi-conducteur de type p et le principe des tests photovoltaïques seront détaillés en fin de chapitre.

II.2.a Synthèses chimiques

II.2.a.1 Réaction solide-solide

C'est la voie de synthèse la plus ancienne, et toujours la plus utilisée, pour obtenir des poudres (d'oxydes) mixtes. Elle consiste à mélanger, broyer et chauffer (généralement à haute température) des produits de départ jusqu'à obtention du composé recherché. Cette méthode de synthèse nécessite une énergie importante, donc des températures de réactions élevées, notamment pour favoriser les mécanismes de diffusion de la matière au sein du mélange. L'utilisation de telles températures entraîne souvent un frittage des poudres se traduisant par une augmentation de la taille des grains ($> 1 \mu\text{m}$) et une diminution de surface spécifique ($< 5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Les réactions solide-solide ne seront donc pas retenues pour la synthèse de matériaux visant des applications en DSSC puisque défavorables à la stabilisation de semi-conducteurs sous forme de nanoparticules, facteur essentiel au bon fonctionnement de ces cellules solaires.

II.2.a.2 Réactions par "chimie douce"

L'étude autour des nanoparticules s'étant aujourd'hui fortement intensifiée, il existe de très nombreuses méthodes de synthèse pour accéder à des composés chimiques nanostructurés. Parmi celles-ci, les réactions par "chimie douce" telles que la précipitation, la voie hydro ou solvothermale, la voie sol-gel... sont encore largement répandues pour l'élaboration de matériaux nanoparticulaires.

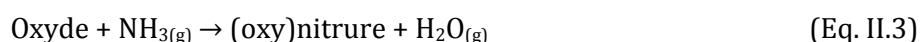
La première voie de synthèse, régulièrement utilisée au cours de cette thèse est la co-précipitation. Cette méthode consiste à faire précipiter un solide dans une solution (aqueuse, alcoolique...) contenant un (des) cation(s) métallique(s) par le biais d'un agent précipitant (généralement une base comme l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'ammoniaque (NH₄OH)). Ainsi, un précipité se forme dès lors que la limite de solubilité est atteinte suivant les domaines d'existence des différentes formes d'un élément selon les diagrammes de Pourbaix (E-pH). Ce type de procédé ne permet qu'un contrôle restreint de la forme et la taille des particules obtenues à cause d'un changement rapide de la concentration de la solution au moment de la précipitation, et de la nature localisée et discontinue de l'ajout de l'agent précipitant. Cette méthode de synthèse généralement rapide et reproductible permet d'obtenir des poudres homogènes de très faible granulométrie. Couramment, les phases solides obtenues sont des hydroxydes, oxyhydroxydes ou oxydes hydratés. Ainsi, une étape de calcination à une température donnée (à déterminer) sous l'atmosphère désirée (air, azote, oxygène...) est généralement nécessaire pour stabiliser le matériau et la composition souhaitée.

Une deuxième méthode de synthèse couramment utilisée dans l'élaboration de nanoparticules est la voie hydrothermale (si le solvant est l'eau) ou solvothermale (pour tout autre type de solvants comme les alcools, l'acétone...). Cette méthode consiste ici à faire réagir un (des) précurseur(s) de cation métallique dans des conditions de températures de synthèse (typiquement entre 100-200°C en fonction du solvant utilisé) et des pressions élevées, via l'utilisation d'un autoclave (ou bombe hydrothermale) scellé. Comme pour la co-précipitation, les phases solides couramment formées sont des hydroxydes, oxyhydroxydes ou oxydes hydratés. Dans ce cas, l'étape de calcination postsynthèse est également nécessaire. Cependant, cette méthode de synthèse permet d'accéder, comparée à la co-précipitation, à un contrôle accru de la morphologie de la poudre et à un meilleur état de cristallisation au détriment de tailles de particules plus élevées. En effet, de très nombreuses recherches évoquent l'influence des conditions de synthèse par voie hydrothermale (la nature des précurseurs, le solvant, le pH, la température ou encore l'ajout ou non d'un surfactant) pour l'obtention d'une large gamme de morphologies de poudre à l'échelle nanométrique (sphère, bâtonnet, tube, feuillet...). Ainsi, la

voie hydro-solvothermale permet de mettre en jeu des mécanismes de germination-croissance dans des conditions dites "douces", à l'origine des diverses morphologies nanométriques citées.

II.2.a.3 Nitruration sous ammoniac

La nitruration sous flux d'ammoniac est la voie de synthèse la plus utilisée au laboratoire pour élaboration d'(oxy)nitrures. Cette méthode met en jeu un précurseur sous forme solide et le gaz ammoniac (NH_3), qui joue le rôle d'agent nitrurant. D'une façon générale, la réaction est la suivante :



La figure II.8 représente un schéma du montage expérimental utilisé pour les réactions de nitruration. Celle-ci s'effectue dans un four tubulaire sous flux d'ammoniac dans lequel est placée une nacelle en alumine contenant le précurseur sous forme pulvérulente. L'ammoniac se dissocie généralement à partir de $500\text{-}550^\circ\text{C}$ ($2\text{NH}_{3(\text{g})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})}$). L'ammoniac joue un double rôle : oxydant et réducteur. En effet, les deux produits de sa dissociation possèdent des caractères opposés : l'hydrogène est le réducteur alors que l'azote est l'oxydant. En fonction de la température de réaction et du précurseur choisi, le caractère réducteur pourra ou non prédominer⁶⁶. Ce double rôle oxydant/réducteur de l'ammoniac est indispensable à la réaction de nitruration. En effet, d'une part l'hydrogène fixe l'oxygène de l'oxyde puis en élimine l'excès sous forme de vapeur d'eau (réduction) permettant l'insertion d'azote (oxydation).

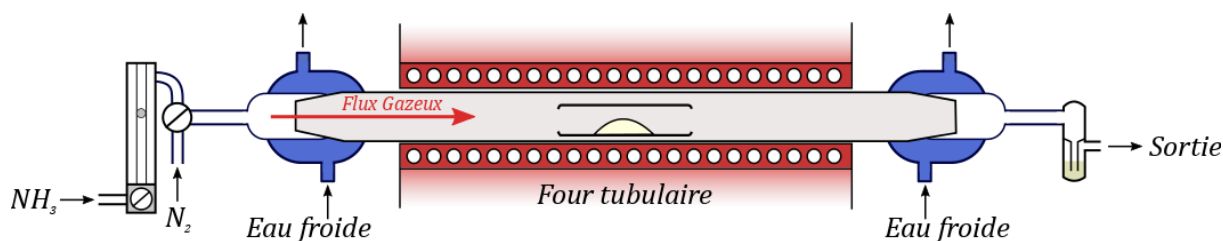


Figure II.8 : Montage expérimental d'un four de nitruration

De nombreux paramètres peuvent influencer la réaction de nitruration. Ceux-ci sont aussi bien liés à la méthode de synthèse (température, débit d'ammoniac, durée de palier...) qu'à la nature du précurseur choisi (morphologie, cristallinité, réactivité, stabilité chimique...).

Depuis la stabilisation d'un oxyde de zinc dopé azote sous flux d'ammoniac à basse température au laboratoire (2012), une quantité infime d'azote peut maintenant être insérée via cette voie de synthèse, notamment dans des oxydes. Pour ce faire, l'utilisation de précurseur

riche en oxygène, très réactif et sous forme nanométrique permet de préparer des matériaux dopés azote à des températures de synthèse inférieures à celle de dissociation de l'ammoniac (500-550°C). En effet, plus un matériau sera réactif et sous forme nanométrique, plus le contact intime entre le gaz et le solide sera favorisé et permettra les échanges d'anions entre oxygène et azote.

Notons qu'il existe dans la littérature d'autres voies de synthèse pour stabiliser des matériaux inorganiques dopés azote. En effet, l'ajout de composés riches en azote (tel que l'urée, la mélanine, la cyanamide... (Fig. II.9)) *in situ* lors de la synthèse chimique ou *ex situ* lors de l'étape de calcination du précurseur (sous air, NH₃...), permet également l'insertion d'azote dans les matériaux. Cependant, l'ajout de ces composés organiques, riches en carbone, nécessite des étapes de chauffage à haute température pour éliminer les espèces carbonées, défavorables à la stabilisation de nanoparticules.

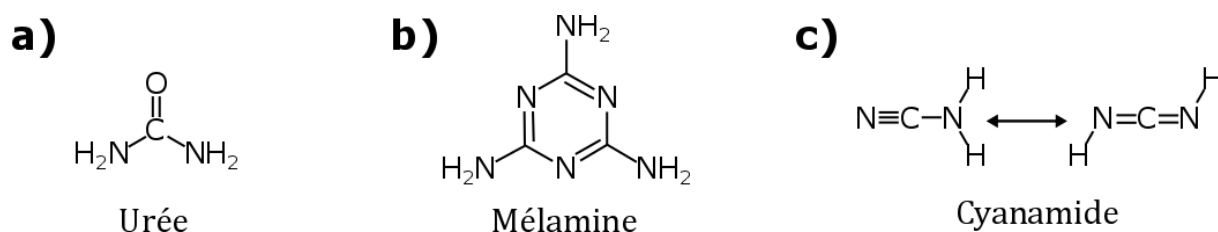


Figure II.9 : Représentation des structures moléculaires de a) l'urée, b) la mélamine et c) la cyanamide

II.2.b Caractérisations physico-chimiques

II.2.b.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une analyse physico-chimique basée sur la diffraction d'un rayonnement X ($0,5 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 2 \text{ \AA}$) par de la matière cristallisée selon la loi de Bragg (i.e. $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$). C'est aujourd'hui la méthode de caractérisation la plus couramment employée pour l'étude de solides polycristallins. Cette technique d'analyse rapide et non destructive, donne accès à de très nombreuses informations sur la pureté, la structure cristalline, la morphologie, la texture de l'échantillon analysé (voire sa composition), aussi bien sous forme pulvérulente (dite "diffraction X sur poudre") que sous forme de couche mince ou sur monocristaux.

L'ensemble des diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Powder équipé d'un système goniométrique à deux cercles en géométrie Bragg – Brentano θ - θ et muni d'un détecteur PIXcel 1D. La radiation émise correspond à un mélange de la raie $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) et la raie $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$) du cuivre dans un ratio d'intensité

$K\alpha_2/K\alpha_1 = 0,5$ ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le tube au cuivre, générateur des rayons X, est alimenté par une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Les logiciels Data Collector et HighScore Plus ont respectivement été utilisés pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction. En fonction des informations souhaitées sur un produit, deux types d'enregistrement ont été effectués :

- Un enregistrement rapide en routine pour une première identification de phase (5-90° (2 θ), un pas de 0,026°, temps de comptage par pas de 40 secondes)
- Un enregistrement en temps long pour la détermination éventuelle d'impuretés et pour des analyses structurales (5-120° (2 θ), un pas de 0,026°, temps de comptage par pas de 400 secondes).

Les affinements structuraux (paramètres de maille, taux d'occupation...) ont été effectués par affinement de type Rietveld à l'aide du logiciel FullProf suite. Une fonction pseudo-Voigt, définie comme une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne (L) et d'une fonction Gaussienne (G) de même largeur à mi-hauteur, sera utilisée. Les tailles de cristallites ont quant à elles été déterminées par l'intermédiaire de la formule de Sherrer qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des cristallites :

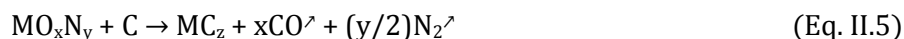
$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. II.4})$$

avec β , la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, t la taille des cristallites et K , une constante égale à 0,89

II.2.b.2 Dosage de l'oxygène et l'azote

Les dosages de l'oxygène et de l'azote sont réalisés à l'aide d'un analyseur LECO® TC-600 permettant d'atteindre la température de 3000°C en creuset de graphite sous atmosphère inerte (hélium). L'appareil est calibré grâce à des standards oxydes LECO® (ZrO₂) pour la mesure d'oxygène. Cependant, aucun échantillon standard contenant beaucoup d'azote n'est commercialisé par LECO®. Des feuilles de nitrure de niobium (NbN_{0,52} – TU Wien) seront utilisées afin de calibrer la mesure d'azote. L'erreur expérimentale sur la mesure est estimée inférieure à 5%.

Le principe de la mesure repose sur la fusion réductrice sous gaz inerte d'un composé MO_xN_y. En effet, les produits oxydés sont réduits à haute température par le carbone avec formation de monoxyde de carbone (CO) selon la réaction :



A l'entrée de l'analyseur, le monoxyde de carbone est totalement converti en CO_2 par réaction catalytique sur un oxyde de cuivre (CuO). Simultanément, l'azote est libéré sous forme de diazote (N_2) dans le four et entraîné par l'hélium. Le mélange gazeux traverse ensuite un détecteur infrarouge (détection du CO_2) et une cellule de conductivité thermique différentielle (détection N_2) qui délivrent chacun un signal proportionnel aux concentrations respectives en oxygène et en azote.

Expérimentalement, quelques milligrammes de poudre à doser (3-15 mg) sont déposés dans un creuset en étain, lui-même placé dans un panier en nickel. Ces matériaux sont destinés à abaisser les températures de fusion et à catalyser la réaction. L'ensemble est placé dans un dernier creuset en graphite puis soumis à une rampe linéaire de puissance électrique sous courant d'hélium. L'élément en graphite sert alors de résistance et de source de carbone. La température finale en fin de rampe atteint les 3000°C . Les cellules de mesures enregistrent un signal proportionnel aux quantités d'azote et d'oxygène détectées, qui est ensuite intégré et normalisé par rapport à la masse de poudre pesée. Les résultats sont donnés en pourcentage massique.

II.2.b.3 Mesure de la surface spécifique (méthode BET)

La méthode de mesure de surface spécifique est basée sur le phénomène d'adsorption physique. Celui-ci se produit toujours quand une surface solide est exposée à une vapeur susceptible de se condenser (donc en dessous de sa température critique). La quantité de vapeur adsorbée dépend de trois facteurs : la température (T), la pression (P) du gaz et le potentiel d'interaction (E) entre l'adsorbat (vapeur) et l'adsorbant (surface). Ainsi, pour une interface vapeur-solide donnée, à une température définie, la masse de gaz adsorbé V par unité de masse d'adsorbant n'est fonction que de la pression. La courbe déterminée $V=f(P)$ est appelée isotherme d'adsorption. La surface spécifique peut être mesurée à partir de cet isotherme d'adsorption (généralement de l'azote) par l'intermédiaire du calcul de la quantité de gaz adsorbé, sous forme d'une monocouche de gaz (V_m), décrit par le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Ainsi à partir de V_m , le volume d'une monocouche de molécules adsorbées sur la surface d'un matériau de masse connue ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) et en considérant A_N , l'aire d'occupation de la molécule d'azote ($= 16,2.10^{-20} \text{ m}^2$ à la température de l'azote liquide (77 K)), la surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), peut être calculée suivant la relation :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_N}{V_0} \quad (\text{Eq. II.6})$$

avec N_A , le nombre d'Avogadro ($= 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et V_0 , le volume molaire du gaz ($= 22,414.10^3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$) dans des conditions standards ($T = 273,15 \text{ K}$ et $P = 760 \text{ Torr}$)

Les mesures de surface spécifique sont réalisées sur appareil FlowSorbII 2300 de Micromeritics, déterminant la surface spécifique par la méthode du point unique. Celle-ci offre l'avantage d'une grande simplicité et de rapidité, sans perte de précision. Les échantillons sont préalablement dégazés entre 100 et 250 °C sous flux gazeux dynamique (30% N_2 , 70% He). Après dégazage, l'échantillon est immergé dans de l'azote liquide. Le phénomène d'adsorption se produit alors faisant diminuer la concentration d'azote dans le mélange de gaz arrivant. Après réchauffement de l'échantillon à température ambiante, l'azote adsorbé est désorbé, augmentant la concentration dans le gaz. Les processus d'adsorption et de désorption sont représentés par des pics sur l'enregistreur. Les surfaces de ces pics sont directement proportionnelles à la quantité d'azote adsorbée ou désorbée par l'échantillon. La détermination de la surface spécifique est réalisée à partir du pic de désorption, plus étroit et symétrique. Le circuit électronique interne calcule, suivant la méthode BET, le volume de gaz adsorbé puis la surface développée par l'échantillon. La surface spécifique est déterminée en divisant l'aire du pic de désorption par la masse de l'échantillon.

II.2.b.4 Mesure de la densité

Les mesures de densité sont couramment employées en chimie du solide pour évaluer un taux de densification (par exemple pour des céramiques frittées) ou pour déterminer la porosité de matériaux poreux. Les mesures de densité sont effectuées sur un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de Micromeritics. Celui-ci détermine les volumes et les densités réels (si la masse de l'échantillon est renseignée) d'objets solides de formes régulières ou irrégulières (poudres, pâtes, pièces...) par mesure d'une variation de pression d'hélium dans un volume calibré. Pour ce faire, plusieurs centaines de milligrammes (entre 500 mg et 1000 mg) de poudre préalablement séchée (après mesure de surface spécifique) sont déposés dans une nacelle d'1 cm^3 , tassés grossièrement, puis insérés dans l'enceinte du pycnomètre. Le volume de la cellule (V_{cell}) est alors chargé à une pression (P_1) supérieure à la pression ambiante (P_a). Puis la pression est libérée et diminuée à une valeur intermédiaire (P_2) dans un volume d'expansion (V_{exp}). Le volume de l'échantillon est alors calculé suivant l'équation :

$$V_{éch} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (\text{Eq. II.7})$$

avec $V_{éch}$, le volume de l'échantillon analysé

Le cycle de pressions P_1/P_2 est répété jusqu'à convergence, au millième près, des $V_{éch}$ calculés pour 5 mesures consécutives. L'appareillage est calibré avec une bille de volume exact connu de 0,718512 cm³. Les résultats sont également donnés au millième près, cependant, la densité étant fortement dépendante de la température d'analyse, les valeurs seront arrondies au dixième près.

II.2.b.5 Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) couplées à la spectroscopie de masse

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles permettent de mesurer des variations de masse et de température respectivement, en fonction de la température. Le principe de l'analyse consiste à mesurer la différence de masse et de température existant entre deux creusets (en platine). L'un contient quelques milligrammes (20-50 mg) de l'échantillon à analyser et l'autre, un creuset vide, jouant le rôle de référence. Cet ensemble est soumis à une variation de température. Les analyses thermiques sont souvent appliquées aux études de décomposition thermique des précurseurs. Ces derniers se décomposent généralement en oxydes (sous air ou oxygène) via des phénomènes exo ou endothermiques. Ainsi, ces deux techniques de caractérisation permettent de déterminer les domaines de stabilité thermique, sous différentes atmosphères, des produits analysés. L'appareil utilisé est un analyseur ATG/ATD TA instrument SDT 2960. Les analyses sont généralement réalisées sous atmosphère contrôlée (air, azote ou oxygène) dans une gamme de températures de 20-1000°C avec une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹.

Cette technique de caractérisation peut être couplée, en sortie de four, à un spectromètre de masse. Celui-ci permet de détecter et d'identifier les molécules éliminées par l'échantillon, sous forme de gaz en fonction de la température. Les gaz émis sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge, puis différenciés par leur masse molaire en g.mol⁻¹. L'appareil utilisé est un Omnistar™ de Pfeiffer Vacuum. Les conditions expérimentales sont identiques à celles des analyses ATG/ATD.

II.2.b.6 Spectroscopie Ultra-Violet/Visible (UV-Vis)

Les mesures d'absorption dans les domaines de l'ultra-violet et du visible sont effectuées par analyse en réflexion diffuse. Cette technique de mesure donne accès aux caractéristiques d'absorption des échantillons sous forme pulvérulente. Elle permet notamment d'évaluer le comportement de la poudre vis-à-vis du rayonnement incident (absorption ou transmission). Ainsi, la poudre est soumise à un rayonnement incident d'intensité I_0 . Celui-ci est partiellement absorbé et la partie réfléchi est recueillie et son intensité mesurée. La réflexion peut se faire de deux façons différentes, soit la réflexion est diffuse dans toutes les directions de l'espace, soit la réflexion est de type spéculaire (miroir) dans une seule direction selon la loi de Descartes. La disposition particulière du montage permet de mesurer uniquement la composante diffuse.

A partir des spectres de réflexion diffuse, il est également possible de déterminer la valeur du gap optique des matériaux via la théorie de Kubelka-Munk. Celle-ci fait appel à de nombreuses approximations compte tenu de la complexité des processus de diffusion qui prennent forme dans l'échantillon sondé. Ainsi, on considère que :

- La distribution de l'intensité de diffusion est isotrope, cela implique que la composante spéculaire de la réflexion soit éliminée.
- L'épaisseur de la couche est suffisante par rapport à la taille des particules, distribuée de façon aléatoire, pour qu'on puisse la considérer comme infinie.

L'intensité diffusée peut alors être exprimée selon la fonction de Kubelka-Munk :

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{R_\infty} \quad (\text{Eq. II.8})$$

avec R_∞ , la réflexion de l'échantillon d'épaisseur infinie à une longueur d'onde donnée, K le coefficient d'absorption et S , le coefficient de diffusion

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre VARIAN Cary 100 Scan équipé du logiciel Varian WinUV et d'une sphère intégrante LABSPHERE (DRC-CA-30I) de 70 mm de diamètre permettant des mesures en réflexion diffuse dans une gamme de 200 à 800 nm. La réflexion diffuse d'un échantillon n'est jamais mesurée de façon absolue. Le flux réfléchi est rapporté à celui d'un étalon réfléchissant dans la totalité de la gamme de longueur d'onde définie (BaSO_4).

II.2.b.7 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de

composés ou d'impuretés. En effet, cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres d'absorption dans lesquels la position des bandes est caractéristique des liaisons chimiques. Pour générer un spectre IR, l'échantillon est soumis à un faisceau de lumière IR traversant ce dernier. Ainsi, lorsque la longueur d'onde du faisceau est proche de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci absorbe le rayonnement diminuant l'intensité de l'énergie transmise. De ce fait, après interaction avec l'échantillon, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à la longueur d'onde donnée. Le spectre IR représente, pour chaque longueur d'onde λ , le rapport des intensités transmises avec (I) et sans échantillon (I_0). Ce rapport appelé transmittance ($T = I/I_0$) représente la fraction de l'intensité lumineuse traversant le matériau.

Les spectres IR sont réalisés à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet 380 FT-IR de la marque Thermo Electron Corporation. Les données sont traitées sur le logiciel OMIC. Afin de limiter la saturation du signal, les poudres sont "diluées" dans du KBr anhydre, transparent au rayonnement IR. Typiquement, 200 mg de KBr et 1-2 mg de poudre à analyser sont mélangés puis pressés sous forme de pastille (13 mm, 5 tonnes). Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

II.2.b.8 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

La microscopie électronique à balayage ou à transmission est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'une poudre ou d'un film. Ces techniques de caractérisation apportent de nombreuses informations sur la microstructure, la texture, la taille et la forme des particules, la porosité, l'agglomération, l'état de cristallisation... En fonction du type d'analyse souhaitée, le MEB ou le MET sera privilégié.

Pour des analyses en routine de la morphologie des poudres (sphère, tube, feuillet...), le MEB sera choisi. En effet, les analyses par MEB sont rapides, non destructives, et ne nécessitent que très peu d'échantillonnage ou de quantité de matière. Le principe repose sur le balayage de la surface d'un échantillon par un faisceau très fin d'électron monocinétique. Ainsi, les interactions électron-matière sont détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électron. Après interaction, deux types d'électrons sont principalement détectés : les électrons secondaires, plus sensibles à l'état de surface de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés qui sont plus sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus le numéro atomique moyen des éléments constituant cette région est élevé). Les clichés MEB ont principalement été collectés

sur un microscope à balayage à effet de champ JOEL JSM 6301 F au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) de l'Université de Rennes 1.

Pour des analyses plus fines, notamment sur la taille des nanoparticules et l'état de cristallisation, le MET sera privilégié. En effet, cette technique de caractérisation permet d'étudier les structures ou les microstructures des matériaux à des échelles pouvant aller jusqu'à quelques angströms. Pour ce faire, un faisceau d'électrons traverse l'échantillon sous forme de lame mince (pour une poudre, sous forme de petits agglomérats avec une épaisseur moyenne inférieure à environ 1000 Å). Ainsi, le matériau d'une épaisseur suffisamment faible, est traversé par le faisceau d'électron qui interagit avec la matière irradiée, formant les électrons transmis à l'origine des clichés MET. L'ensemble des images MET ont été enregistrées sur un microscope à transmission Hitachi H-9000 NAR (300 kV, Scherzer résolution 0,18 nm) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

Les clichés MET seront également utilisés pour déterminer la distribution des tailles de particule d'un échantillon. Pour cela, le diamètre des particules est mesuré manuellement sur plusieurs clichés MET, de grossissements différents, à l'aide d'un logiciel de traitement d'images (ImageJ). Afin d'obtenir une bonne statistique, les mesures sont réalisées sur le plus grand nombre possible de particules (typiquement au-delà des 100 particules). Les valeurs sont ensuite arrondies à la dizaine, à l'unité ou au dixième près en fonction de la gamme de tailles mesurées. Le nombre de particules appartenant à une population de taille est compté et divisé par le nombre total de particules pour définir une intensité d'apparition (%). La distribution des tailles de particule est alors représentée sous forme d'histogramme avec la courbe de loi normale associée. De plus, une taille moyenne de particule, noté $\langle D \rangle$, est également calculée à partir de l'ensemble des tailles exactes mesurées.

II.2.b.9 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X est une technique de mesure qui est largement utilisée pour l'étude physico-chimique des surfaces, ainsi que l'analyse des compositions chimiques des matériaux. A partir de la mesure de l'énergie des électrons émis de la surface d'un échantillon soumis à un rayonnement X, cette technique de caractérisation donne accès aux valeurs en énergie des différents niveaux électroniques de cœur. La position de ces niveaux est directement reliée à l'environnement de l'atome émetteur et notamment à son état de liaison (degré d'oxydation, environnement...). Cependant, cette méthode ne permet de sonder la matière que seulement sur quelques dizaines d'angströms à la surface.

Le principe du XPS repose sur la production de photoélectrons lors de l'interaction rayons X/matière. Pour ce faire, l'échantillon est soumis à un rayonnement X monochromatique d'énergie $h\nu$ voisine de 1 keV. On mesure ainsi l'énergie cinétique (E_c) des photoélectrons éjectés de la surface à la suite de ce choc inélastique qui, par conservation de l'énergie, donne accès à leur énergie de liaison initiale (E_l) avec leur atome émetteur :

$$h\nu = E_l + \Phi_e + E_c \text{ soit } E_l = h\nu - (\Phi_e + E_c) \quad (\text{Eq. II.9})$$

avec Φ_e , travail de sortie d'un matériau (typiquement compris entre 4 et 5 eV)

Les spectres XPS sont collectés à l'IMN de Nantes sur un spectromètre Kratos NOVA avec un faisceau incident de rayon X monochromatique produit par une anode en magnésium ($Mg_{K\alpha} = 1253,6$ eV). Tous les spectres ont été calibrés en prenant pour référence le pic du carbone de contamination (C 1s) à 284,7 eV. Le traitement des données et la déconvolution des spectres XPS ont été réalisés à l'aide du programme CasaXPS.

II.2.b.10 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques permettent de mettre en évidence les comportements magnétiques macroscopiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme...), les températures de mise en ordre magnétique ainsi que les moments magnétiques effectifs des solides analysés. Deux types de mesure ont été effectués : la mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique, à température constante ($M=f(H)$), et la mesure de l'aimantation en fonction de la température, à champ magnétique constant ($M=f(T)$). Cette dernière est réalisée suivant deux méthodes de mesure différentes :

- **Zero Field Cooled (ZFC)** : L'échantillon est refroidi sous champ magnétique nul jusqu'à 2 K. La mesure $M=f(T)$ (de 2 à 300 K) est ensuite effectuée sous champ magnétique appliqué constant.
- **Field Cooled (FC)** : Cette mesure suit directement la ZFC. La mesure $M=f(T)$ se fait alors en refroidissant l'échantillon, sous champ appliqué, de 300 à 2K.

Les mesures magnétiques sont réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID Quantum Design (MPMS XLS 5). Cet appareil permet des analyses d'aimantation entre 2 et 400 K sous des champs magnétiques appliqués compris entre 0 et 5 Tesla. L'échantillon est placé, sous forme pulvérulente, à l'extrémité d'une canne rigide, puis soumis à un gradient de champ magnétique produit par un aimant supraconducteur. L'échantillon est alors libre de se déplacer le long de l'axe du circuit de détection qui l'entoure. En réalité, c'est la variation de flux du champ

magnétique dans le circuit de détection, pendant le déplacement de l'échantillon, qui est mesurée. Cette grandeur est directement proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Un cryostat à circulation d'hélium liquide permet les mesures de 2 à 300K.

II.2.c Détermination du type de conductivité par méthode Mott-Schottky

II.2.c.1 Fabrication de l'électrode de travail

La détermination du type de conductivité des semi-conducteurs nécessite la fabrication d'une électrode de travail à base d'un échantillon pulvérulent (Fig. II.10). Pour ce faire, le matériau à caractériser sous forme de poudre, est préalablement pastillé (8 mm, 1 tonne). L'épaisseur sera réduite au minimum pour limiter la résistance induite par la faible conductivité. Puis, la pastille est chauffée afin de la densifier et créer des chemins de percolation entre grains (pour limiter la résistance due aux joints de grain). En fonction des matériaux étudiés et de leur stabilité, cette étape thermique a été adaptée en température ($250 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$) sous diverses atmosphères (air, N_2 ou NH_3). La pastille est ensuite mise en contact sur la face arrière par un fil de cuivre via une "colle" conductrice (typiquement de la laque d'argent ou de carbone). Le contact pastille/fil est encapsulé dans une résine de type époxy (par coulage dans un moule adapté). La surface de la pastille est finalement arasée par polissages successifs à l'aide de papiers à poncer de granulométrie décroissante (de 500 à 4000) afin d'obtenir une surface la plus plane possible.

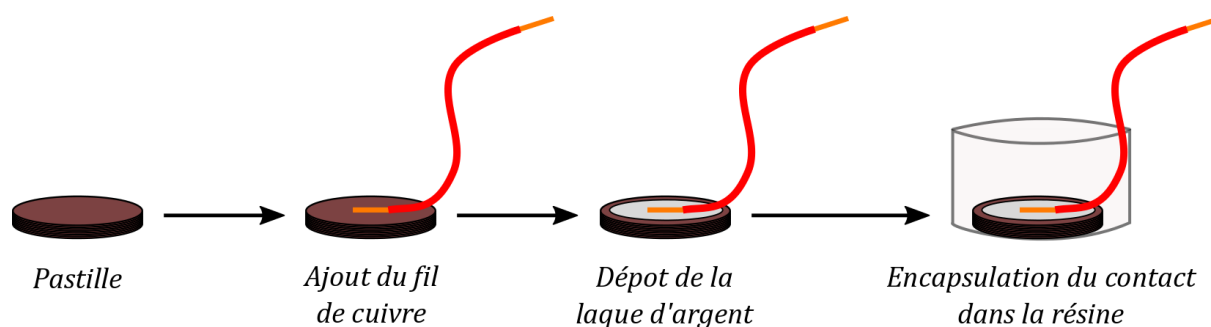


Figure II.10 : Etapes de fabrication d'une électrode de travail à base d'un semi-conducteur

II.2.c.2 Interface semi-conducteur/électrolyte

La détermination du type de conductivité des semi-conducteurs est réalisée dans un circuit électrochimique classique comportant trois électrodes immergées dans un bain électrolytique (perchlorate de lithium, LiClO_4) et à pH contrôlé (Fig. II.11) :

- L'électrode de travail, précédemment préparée à base du semi-conducteur.
- Une électrode de référence (typiquement une électrode au calomel saturée (ECS) $E_{\text{rédox}} = -4,74 \text{ eV}$).
- Une contre-électrode généralement de platine.

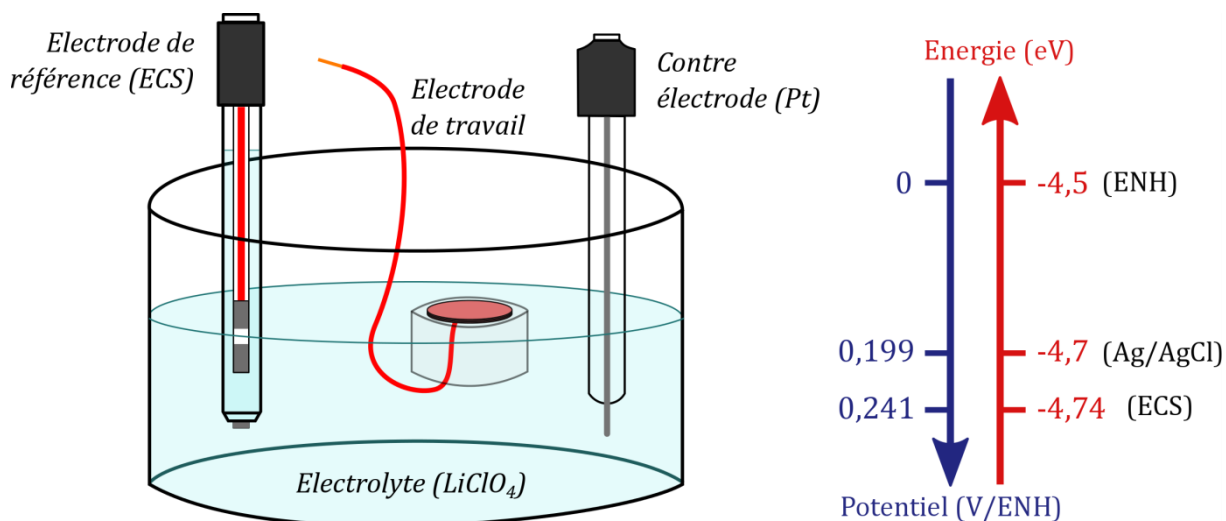


Fig II.11 : Montage expérimental électrochimique à trois électrodes et l'échelle des potentiels et énergies des différentes électrodes de référence

Lorsque l'électrode semi-conductrice est plongée dans un électrolyte liquide (non réactif vis-à-vis du SC), un équilibre électrochimique tend à se produire. Le niveau de Fermi du SC et le potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte tendent à s'égaliser par le transfert de porteurs de charge majoritaires du SC vers l'électrolyte (transfert de trou pour SC-p et d'électron pour un SC-n). Cette égalisation se traduit alors par une différence de potentiel interne entre les deux composés ($\vec{E}$, Fig. II.12), induisant la formation d'une courbure de bande dans le solide. Les énergies au bord des bandes BV ou BC restent inchangées, on parle dans ce cas d'ancrage de bords. Ainsi, les charges mobiles (électrons ou trous) vont pouvoir migrer en surface ou au cœur du matériau selon la courbure. Cette zone dépeuplée de charge est appelée zone de charge d'espace (ZCE) (Fig. II.12).

L'électrolyte quant à lui, n'est constitué que de charges mobiles. Deux types de couches sont définis à l'interface SC/électrolyte selon le modèle de Helmholtz. Une première couche à la surface du SC (plan interne de Helmholtz (PIH)) et une seconde couche entre le PIH et le reste de l'électrolyte (plan externe de Helmholtz (PEH)) avec une dispersion normale des ions. Ces deux couches permettent de compenser la zone de charge d'espace par une accumulation d'ions à l'interface (Fig. II.12).

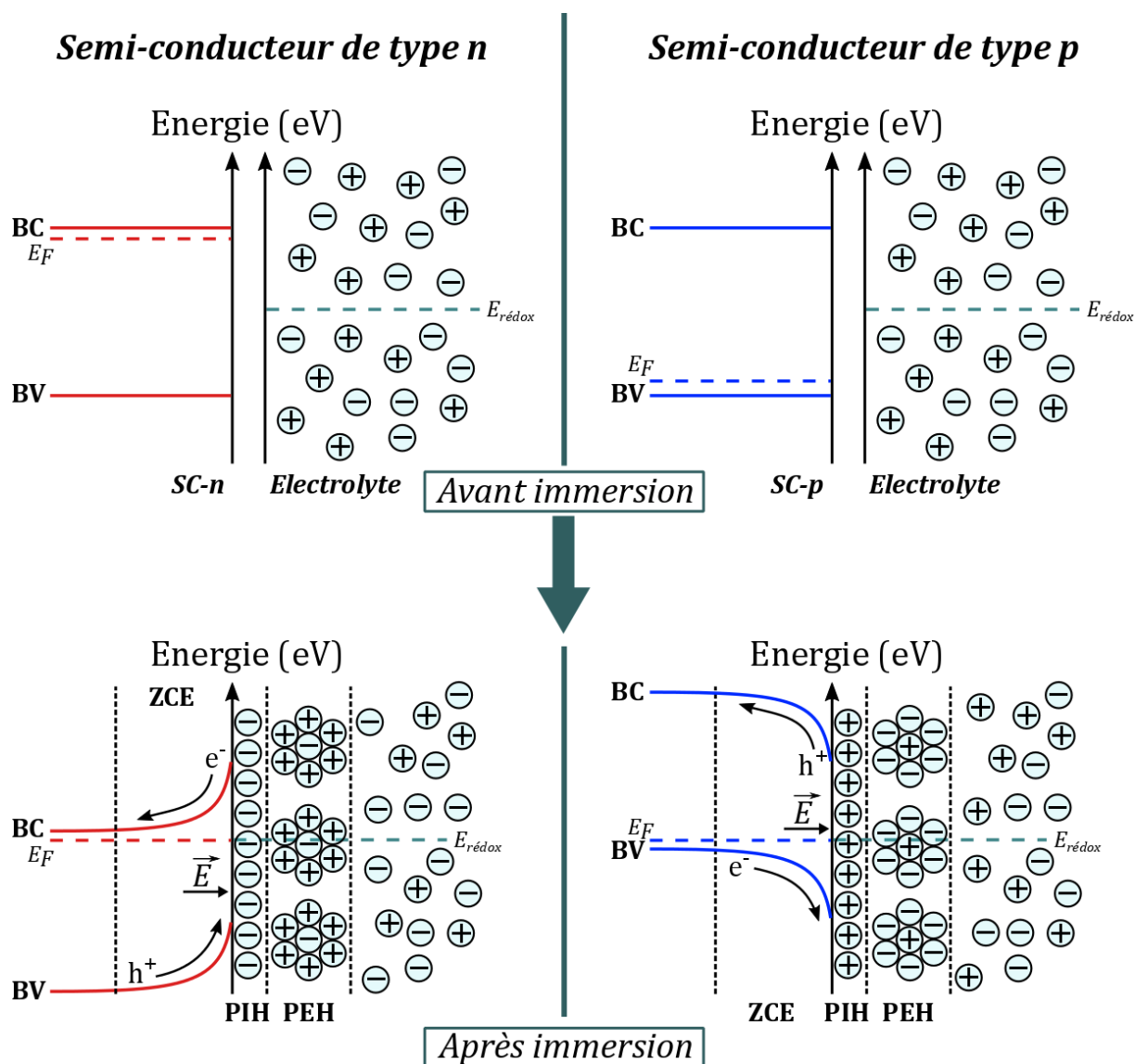


Figure II.12 : Représentation de la jonction SC/électrolyte avant et après immersion

Puisque les couches ZCE et de Helmholtz correspondent à un gradient de charges, elles peuvent être assimilées à des capacités distinctes (C_{SC} et C_H respectivement) de charges opposées. L'interface peut donc être elle-même décrite comme une capacité (C) égale à la somme de C_{SC} et C_H .

II.2.c.3 Principe de la méthode Mott-Schottky

Dans l'optique de déterminer le type de semi-conductivité (n ou p) des matériaux synthétisés, une technique électrochimique par méthode Mott-Schottky a donc été utilisée. Celle-ci permet de caractériser, sans ambiguïté, la nature des porteurs de charge majoritaires (électrons ou trous) ainsi que le positionnement du niveau de Fermi du semi-conducteur. Ainsi, après immersion du SC dans l'électrolyte avec les phénomènes associés, l'objectif est d'appliquer

un potentiel (E) au SC permettant de faire varier la courbure de bande et de revenir dans son état initial (avant immersion). Ce potentiel est appelé potentiel de bande plate (E_{bp}) correspondant, dans un matériau, au potentiel du niveau de Fermi. Ainsi, par tracé de C^{-2} en fonction du potentiel imposé (graphe de Mott-Schottky), le potentiel du niveau de Fermi peut être déterminé par extrapolation du potentiel à abscisses nulles. De plus, en fonction de la pente de la droite, le type de porteurs de charge majoritaires peut être déterminé sans ambiguïté avec, suivant la relation de Mott-Schottky⁶⁷ (Eq. II.10), une pente négative pour un SC-p et une pente positive pour un SC-n (Fig. II.13) :

$$\frac{1}{C^2} \approx \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e N} \left| E - E_{bp} + \frac{k_B T}{e} \right| \quad (\text{Eq. II.10})$$

avec N, les densités de porteurs de charge, ε et ε_0 la permittivité du matériau et du vide respectivement, A la surface de contact SC/électrolyte, k_B la constante de Boltzmann, T la température, e la charge élémentaire, E le potentiel appliqué et E_{bp} le potentiel de bande plate ($k_B T/e \approx 25$ mV, généralement négligeable)

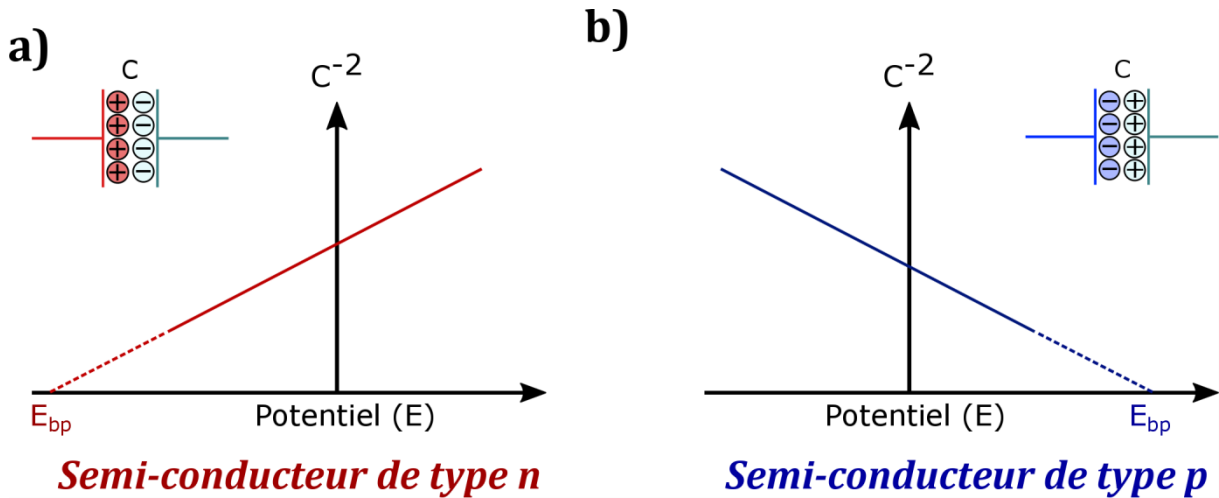


Figure II.13 : Graphes de Mott-Schottky en fonction du potentiel appliqué pour a) un SC-n et b) un SC-p

Il est important de noter que les espèces présentes dans l'électrolyte peuvent s'adsorber en surface du semi-conducteur entraînant une chute du potentiel dans la couche de Helmholtz et une modification du potentiel de bande plate. Ainsi, celui-ci est dépendant du pH de la solution aqueuse. Une diminution théorique de $0,059 \cdot \text{pH}$ est alors admise (dans le cas des oxydes).

II.2.d Tests photovoltaïques des DSSCs-p

II.2.d.1 Montage d'une cellule

La fabrication d'une cellule à colorant de type p requiert un protocole expérimental extrêmement précis pour permettre le fonctionnement optimal de cette dernière. En effet, la nature des différents constituants (semi-conducteur, colorant, électrolyte ou médiateur rédox) ne contrôle pas seule les performances d'une cellule. Le montage de cette dernière est donc un exercice difficile qui nécessite une disposition et un agencement précis des constituants afin de contrôler l'ensemble des interfaces au sein de la cellule. Les DSSCs-p ont été montées en collaboration et avec le savoir-faire du laboratoire CEISAM à Nantes.

Le mode opératoire à la fabrication d'une cellule à colorant de type p est détaillé en figure II.14. Chaque étape du montage sera plus longuement discutée en dessous de cette figure. Ainsi, la première étape consiste à préparer une "pâte" organique/inorganique à base du matériau à analyser. Celle-ci est ensuite déposée par sérigraphie sous forme de carré de 5 x 5 mm sur une plaque de FTO (Solaronix, TC022-15) de 1,5 x 2 cm (la photocathode). Le film ainsi déposé est recuit (à température et temps variables en fonction du matériau) sous air afin de créer des chemins de percolation et d'éliminer les composés organiques. Le film est ensuite enrobé de colorant (le DPP-NDI). Puis, la photocathode et la contre-électrode en platine sont scellées à l'aide d'un polymère (le surlyn) par chauffage sous pression. L'électrolyte et le médiateur rédox sont insérés par dépression par un trou préalablement percé dans la contre-électrode. Ce trou est finalement fermé à l'aide d'une plaque de verre scellée avec du surlyn. Finalement des contacts à l'étain sont réalisés sur chaque électrode afin de permettre une meilleure collection des charges.

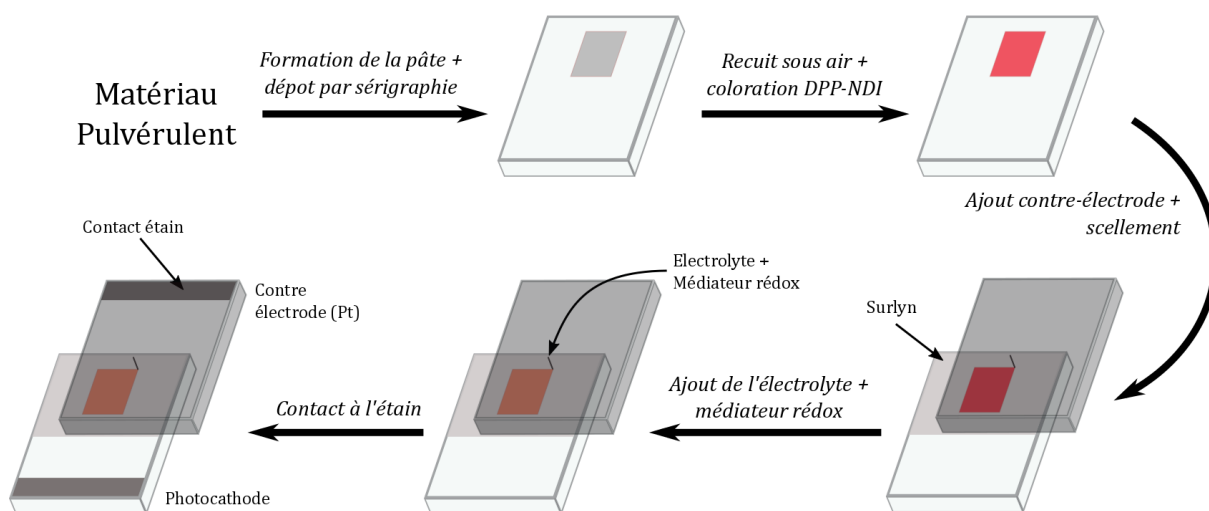


Figure II.14 : Mode opératoire schématique de la fabrication d'une DSSC-p

- **La pâte** : 500 mg du matériau à analyser sont mélangés par broyage manuel dans de l'éthanol absolu pendant plusieurs minutes pour homogénéiser le mélange. La solution est ensuite ajoutée au goutte à goutte dans un mélange de 3,32 ml de terpinéol ($C_{10}H_{18}O$, Aldrich) et 1,66 mL d'éthyl cellulose (dérivé de la cellulose) dissous dans de l'éthanol (à 10 % volumique). L'éthanol est ensuite éliminé à l'évaporateur rotatif pour obtenir la pâte du matériau souhaité.
- **La sérigraphie** : Ce mode de dépôt, couramment utilisé dans l'industrie du papier, du textile, de l'électronique..., utilise un d'écran grillagé en guise de masque. Ainsi la pâte est déposée sur l'écran puis raclée afin de la faire pénétrer dans le maillage pour former un film sur le substrat de FTO. Cette technique permet ainsi d'obtenir des films homogènes d'une épaisseur de l'ordre de 1 à 2 μm . L'épaisseur des films est idéale pour les DSSCs-p et ne doit pas dépasser ces valeurs. Dans le cas de films plus épais, et au vu de la faible mobilité des trous, ces derniers mettraient plus de temps à traverser le matériau pour rejoindre le circuit extérieur, augmentant ainsi les chances d'interception et de recombinaison de charges e^-/h^+ .
- **Le colorant** : Le DPP-NDI (diketopyrrolopyrrole monoimide) (Fig. II.15.a) est chimisorbé à la surface du matériau par simple immersion du film pendant 24 h dans ce colorant sous forme liquide. La fonction d'ancrage du colorant sur le semi-conducteur est généralement une fonction acide carboxylique.
- **La contre-électrode** : Celle-ci est préparée en déposant deux gouttes d'une solution de $HPTl_6$ (concentrée à 2 $g.L^{-1}$ dans de l'isopropanol) sur une plaque de FTO puis chauffée à 375 $^{\circ}C$ pendant 20 min.
- **L'électrolyte et le médiateur rédox** : L'électrolyte se compose d'une solution 0,1 M de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) dans du carbonate de propylène. Le médiateur est un couple rédox $Co(II/III)$, le tris(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine) cobalt (II/III) (ou autrement dit le $[Co(dtb-bpy)_3]^{2+/3+}$) (Fig. II.15.b).

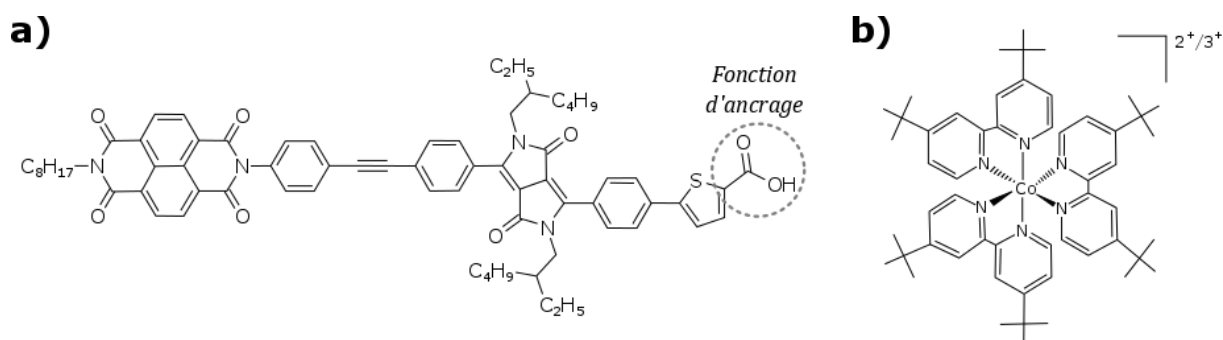


Figure II.15 : Structures moléculaires de a) le DPP-NDI et b) le médiateur rédox à base $Co(II/III)$

II.2.d.2 Principe de la mesure

Les tests photovoltaïques des DSSCs-p préalablement fabriquées sont réalisés sous un simulateur solaire AM1.5G décrivant le rayonnement du flux solaire. Des pinces crocodiles, branchées sur les contacts en étain, viennent connecter la cellule à un potentiomètre. Deux mesures sous illumination et dans le noir sont alors effectuées. Dans le noir, aucun photocourant n'est généré. Sous illumination, la courbe $I=f(V)$ obtenue a typiquement une allure proche de celle présentée en figure II.16. Ainsi, le photocourant de circuit ouvert (appelé précédemment la tension de circuit ouvert V_{oc}), le photocourant de circuit court (J_{sc}) et le facteur de forme (FF) associé, peuvent être extraits de cette courbe.

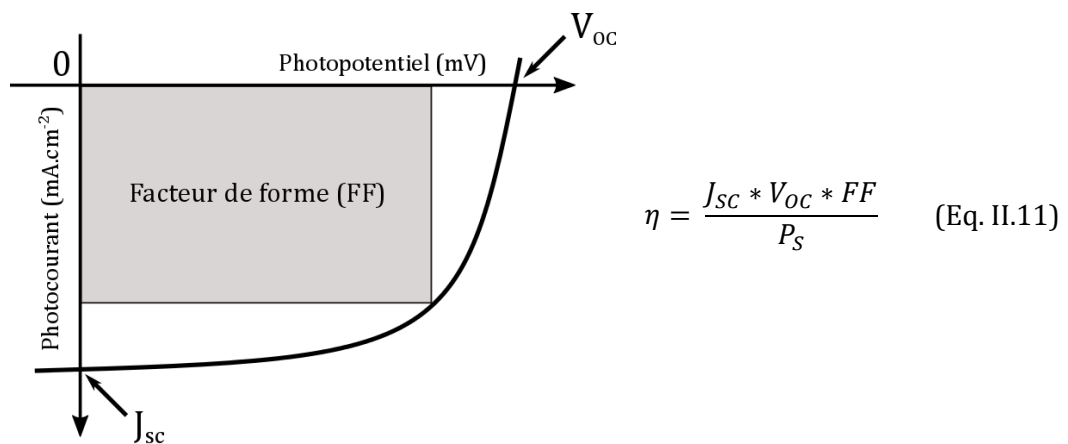


Figure II.16 : Courbe théorique courant/tension d'une cellule solaire

Des trois grandeurs définies précédemment, le rendement de conversion (η) de la cellule solaire peut alors être calculé suivant l'équation II.11, où P_s est la puissance de l'excitation lumineuse ($\approx 1000 \text{ W.m}^{-2}$ pour un simulateur solaire AM1.5G).

Références du chapitre II

- (1) Kittel, C. *Physique de l'état solide*; 7ème ed., **1998**.
- (2) Mercier, J. P.; Zambeli, G.; Kurz, W. *Introduction à la science des matériaux*; 3ème ed., **2002**.
- (3) Cheetham, A. K.; Day, P. *Solid State Chemistry Compounds*, **1992**.
- (4) Elias, M.; Lafait, J. *La couleur : Lumière, vision et matériaux*, **2006**.
- (5) Rocquefelte, X. In *Ecole "Galerie 2011" Couleurs et matériaux pour l'optique Roscoff*, **2011**.
- (6) Nassau, K. *Color for Science, Art and Technology*, **1998**.
- (7) Valeur, B. In *Ecole "Galerie 2011" Couleurs et matériaux pour l'optique Roscoff*, **2011**.
- (8) Barnabé, A. In *Ecole "Galerie 2011" Couleurs et matériaux pour l'optique Roscoff*, **2011**.
- (9) Lewis, B. G.; Paine, D. C. *MRS Bulletin* **2000**, 25, 22.
- (10) Coutts, T. J.; Mason, T. O.; Perkins, J. D.; Ginley, D. S. *Conference paper NREL/CP-520-26640* **1999**.
- (11) Badeker, K. *Annals of Physics* **1907**, 22, 749.
- (12) Edwards, P. P.; Porch, A.; Jones, M. O.; Morgan, D. V.; Perks, R. M. *Dalton Trans* **2004**, 2995.
- (13) Coutts, T. J.; Young, D. L.; Li, X. *MRS Bulletin* **2000**, 25, 58.
- (14) Freeman, A. J.; Poeppelmeier, K. R.; Mason, T. O.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. *MRS Bulletin* **2011**, 25, 45.
- (15) Chopra, K. L.; Paulson, P. D.; Dutta, V. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2004**, 12, 69.
- (16) Coutts, T. J.; Young, D. L.; Li, X.; Mulligan, W. P.; Wu, X. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2000**, 18, 2646.
- (17) Luque, A.; Hegedus, S. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*; 2ème ed., **2011**.
- (18) Wager, J. F.; Keszler, D. A.; Presley, R. E. *Transparent Electronics*, **2007**.
- (19) Minami, T.; Nanto, H.; Takata, S. *Japanese Journal of Applied Physics* **1984**, 23, L280.
- (20) Kim, H.; Auyeung, R. C. Y.; Piqué, A. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 5052.
- (21) Assunção, V.; Fortunato, E.; Marques, A.; Águas, H.; Ferreira, I.; Costa, M. E. V.; Martins, R. *Thin Solid Films* **2003**, 427, 401.
- (22) Suzuki, A.; Matsushita, T.; Aoki, T.; Mori, A.; Okuda, M. *Thin Solid Films* **2002**, 411, 23.
- (23) Minami, T. *MRS Bulletin* **2000**, 25, 38.
- (24) Robertson, J.; Falabretti, B. In *Handbook of Transparent Conductors* **2011**, p 27.

- (25) Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. *Thin Solid Films* **1993**, 236, 27.
- (26) Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. *Nature* **1997**, 389, 939.
- (27) Ahmed, J.; Blakely, C. K.; Prakash, J.; Bruno, S. R.; Yu, M.; Wu, Y.; Poltavets, V. V. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 591, 275.
- (28) Xiong, D.; Zeng, X.; Zhang, W.; Wang, H.; Zhao, X.; Chen, W.; Cheng, Y. B. *Inorganic chemistry* **2014**, 53, 4106.
- (29) Mudenda, S.; Kale, G. M.; Hara, Y. R. S. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 9233.
- (30) Kawazoe, H.; Yanagi, H.; Ueda, K.; Hosono, H. *MRS Bulletin* **2000**, 25, 28.
- (31) Tonooka, K.; Bando, H.; Aiura, Y. *Thin Solid Films* **2003**, 445, 327.
- (32) Kim, D.-S.; Park, T.-J.; Kim, D.-H.; Choi, S.-Y. *physica status solidi (a)* **2006**, 203, R51.
- (33) Xiong, D.; Xu, Z.; Zeng, X.; Zhang, W.; Chen, W.; Xu, X.; Wang, M.; Cheng, Y.-B. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 24760.
- (34) Duan, N.; Sleight, A. W.; Jayaraj, M. K.; Tate, J. *Applied Physics Letters* **2000**, 77, 1325.
- (35) Kudo, A.; Yanagi, H.; Hosono, H.; Kawazoe, H. *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 220.
- (36) Yanagi, H.; Hase, T.; Ibuki, S.; Ueda, K.; Hosono, H. *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 1583.
- (37) Nagarajan, R.; Draeseke, A. D.; Sleight, A. W.; Tate, J. *Journal of Applied Physics* **2001**, 89, 8022.
- (38) Tate, J.; Jayaraj, M. K.; Draeseke, A. D.; Ulbrich, T.; Sleight, A. W.; Vanaja, K. A.; Nagarajan, R.; Wager, J. F.; Hoffman, R. L. *Thin Solid Films* **2002**, 411, 119.
- (39) Yu, M.; Natu, G.; Ji, Z.; Wu, Y. *The journal of physical chemistry letters* **2012**, 3, 1074.
- (40) Minami, T.; Shimokawa, K.; Miyata, T. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1998**, 16, 1218.
- (41) Shi, Z.; Lu, H.; Liu, Q.; Cao, F.; Guo, J.; Deng, K.; Li, L. *Nanoscale research letters* **2014**, 9, 608.
- (42) Ueda, K.; Takafuji, K.; Hiramatsu, H.; Ohta, H.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3692.
- (43) Tate, J.; Newhouse, P. F.; Kykyneshi, R.; Hersh, P. A.; Kinney, J.; McIntyre, D. H.; Keszler, D. A. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 5795.
- (44) Kamiya, T.; Hosono, H. *Semiconductor Science and Technology* **2005**, 20, S92.
- (45) Newhouse, P. F.; Hersh, P. A.; Zakutayev, A.; Richard, A.; Platt, H. A. S.; Keszler, D. A.; Tate, J. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2473.
- (46) Kaiser, I.; Ernst, K.; Fischer, C. H.; Könenkamp, R.; Rost, C.; Sieber, I.; Lux-Steiner, M. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, 67, 89.
- (47) Wang, Y.; Liu, M.; Huang, F.; Chen, L.; Li, H.; Lin, X.; Wang, W.; Xia, Y. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 3102.
- (48) Yuan, K. D.; Wu, J. J.; Liu, M. L.; Zhang, L. L.; Xu, F. F.; Chen, L. D.; Huang, F. Q. *Applied Physics Letters* **2008**, 93, 132106.

- (49) Logvinovich, D.; Hejtmánek, J.; Knižek, K.; Maryško, M.; Homazava, N.; Tomeš, P.; Aguiar, R.; Ebbinghaus, S. G.; Reller, A.; Weidenkaff, A. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 023522.
- (50) Yang, M.; Zakutayev, A.; Vidal, J.; Zhang, X.; Ginley, D. S.; DiSalvo, F. J. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2994.
- (51) Zakutayev, A.; Allen, A. J.; Zhang, X.; Vidal, J.; Cui, Z.; Lany, S.; Yang, M.; DiSalvo, F. J.; Ginley, D. S. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 4970.
- (52) von Wenckstern, H.; Schmidt, H.; Brandt, M.; Lajn, A.; Pickenhain, R.; Lorenz, M.; Grundmann, M.; Hofmann, D. M.; Polity, A.; Meyer, B. K.; Saal, H.; Binnewies, M.; Börger, A.; Becker, K. D.; Tikhomirov, V. A.; Jug, K. *Progress in Solid State Chemistry* **2009**, *37*, 153.
- (53) Lyons, J. L.; Janotti, A.; Van de Walle, C. G. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 252105.
- (54) Patil, P. S.; Kadam, L. D. *Applied Surface Science* **2002**, *199*, 211.
- (55) Yanagi, H.; Ueda, K.; Ibuki, S.; Hase, T.; Hosono, H.; Kawazoe, H. *MRS Proceedings* **2000**, 623.
- (56) Cui, B.; Lin, H.; Liu, Y.-z.; Li, J.-b.; Sun, P.; Zhao, X.-c.; Liu, C.-j. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 14083.
- (57) Windisch, C. F.; Ferris, K. F.; Exarhos, G. J. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2001**, *19*, 1647.
- (58) Hiramatsu, H.; Ueda, K.; Ohta, H.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 1048.
- (59) Chavillon, B. Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2011**.
- (60) Renaud, A. Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2013**.
- (61) Renaud, A.; Chavillon, B.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Pauporté, T.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 14353.
- (62) Renaud, A.; Cario, L.; Deniard, P.; Gautron, E.; Rocquefelte, X.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Jobic, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 54.
- (63) Doussier-Brochard, C.; Chavillon, B.; Cario, L.; Jobic, S. *Inorganic chemistry* **2010**, *49*, 3074.
- (64) Renaud, A.; Cario, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Odobel, F.; Jobic, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 60148.
- (65) Chavillon, B.; Cario, L.; Renaud, A.; Tessier, F.; Chevire, F.; Boujtita, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Smeigh, A.; Hammarstrom, L.; Odobel, F.; Jobic, S. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 464.
- (66) Tessier, F.; Marchand, R. *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *171*, 143.
- (67) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. *Journal of Chemical Education* **2007**, *84*, 685.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de NiO et NiO:N

III.1 Introduction

III.1.a Etat de l'art

Le premier matériau étudié lors de cette thèse est l'oxyde de nickel, le matériau de référence dans les DSSCs-p. NiO est un semi-conducteur de type p connu dans la littérature pour de nombreuses applications telles que les supercondensateurs, les détecteurs de gaz, le photovoltaïque, la production d'hydrogène¹⁻⁴ et ses propriétés antioxydantes, catalytiques et antiferromagnétiques⁵⁻⁷. Cet oxyde binaire peut être obtenu sous diverses formes telles des couches minces déposées par magnetron sputtering, spray pyrolysis, PLD (Pulsed Laser Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition)...⁸⁻¹¹. Il peut également être synthétisé sous forme de poudre "bulk" par voie céramique¹², avec des tailles de particules au-delà du micron, ou sous forme de nanoparticules préparées par chimie douce (voies solvothermale, sol-gel...)^{13,14} avec diverses morphologies (nano-sphères, nano-bâtonnets, nano-feuillets, nano-plaquettes, micro-billes ou films mésoporeux...)¹⁵⁻²⁰.

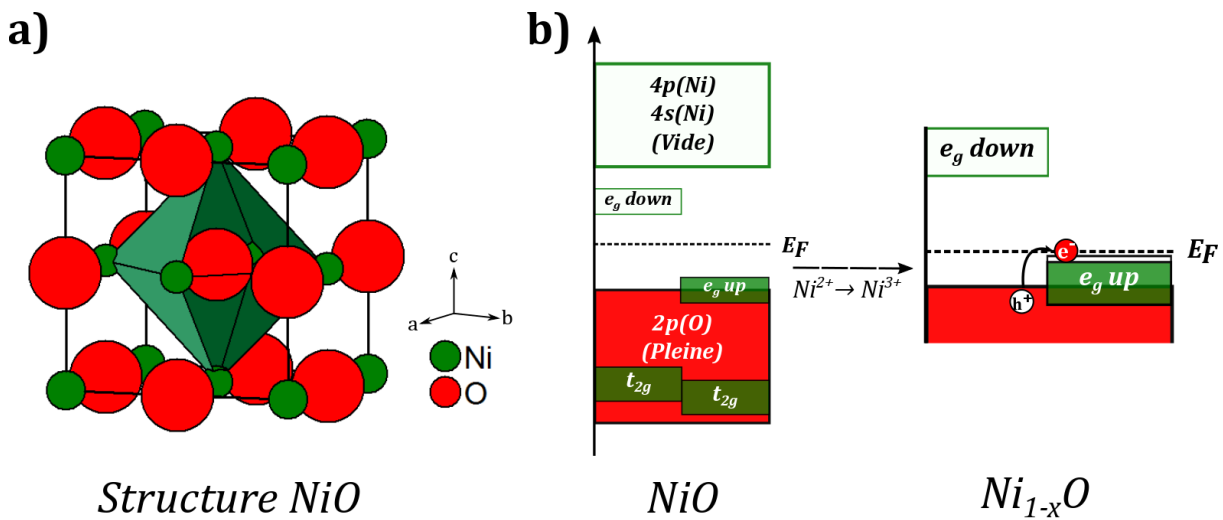


Figure III.1 : Représentation de a) la structure cristallographique de NiO et b) la structure de bandes de NiO et $Ni_{1-x}O$

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique de type NaCl²¹ dans le groupe d'espace Fm-3m. Chaque atome de nickel et d'oxygène adopte une coordinence 6 dans un site octaédrique régulier (Fig. III.1.a). Le paramètre de maille a est égal au double de la distance $Ni^{2+}-O^{2-}$ soit 4,18 Å. Ce matériau est connu pour être un semi-conducteur à grand gap (de l'ordre de 3,6 eV) et de type p. Malgré ce grand gap énergétique, l'oxyde de nickel à l'état "bulk" ou stoechiométrique est vert²². En effet, cette couleur est généralement associée à des transitions énergétiques $d-d$ du nickel au degré d'oxydation (II). Cependant, il est souvent répertorié que

NiO sous forme de nanoparticules est noir. Ceci est naturellement associé à une valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, induisant un transfert électronique entre les deux formes oxydées du nickel²³. La non-stœchiométrie Ni_{1-x}O , à l'origine de la valence mixte serait donc, *a priori*, favorisée pour les petites particules. Cependant, A. Renaud *et al.* ont récemment démontré que la présence de nickel métallique (Ni^0) allait souvent de pair avec la stabilisation de nanoparticules de NiO²².

NiO est expérimentalement considéré comme un semi-conducteur à large gap (3,6 eV) et de type p. Cependant, l'origine de la semi-conductivité de type p est quant à elle, beaucoup plus compliquée à déterminer. Il est couramment admis qu'elle serait due à la légère non-stœchiométrie en nickel dans le matériau bulk conduisant à la formulation Ni_{1-x}O avec coexistence de cations Ni^{2+} et Ni^{3+} . Sous sa forme stœchiométrique NiO, le nickel est à l'état d'oxydation (II), sa bande 4s est totalement vide (d^8 haut spin). La configuration de NiO peut alors s'écrire $\text{Ni } 3d^8 \text{ O } 2p^6$. La bande $2p(\text{O})$ totalement occupée est stabilisée en énergie. Cependant, le positionnement des orbitales $3d(\text{Ni})$ donne encore lieu à controverse^{21,24,25}. Dans un environnement octaédrique (Oh), les orbitales d du Ni^{2+} éclatent en bloc t_{2g} (6 e⁻) et e_g (2 e⁻). Le bloc e_g est lui-même divisé en deux blocs e_g up et e_g down pouvant contenir 2 électrons. Cependant, le transfert électronique d'un atome de nickel à l'autre est très coûteux en énergie, et doit être supérieur à l'énergie de répulsion entre deux électrons (U) pour conduire l'électricité. Compte tenu de la forte localisation des orbitales d et des fortes interactions électron-électron, NiO stœchiométrique est donc isolant (dit de type Mott-Hubbard²⁶) (Fig. III.1.b). Dans Ni_{1-x}O , une petite partie de Ni^{2+} est oxydée en Ni^{3+} de configuration d^7 . La bande e_g up ne sera donc que partiellement remplie et jouera le rôle de niveau accepteur pour créer la conduction de type p (niveau de Fermi déplacé dans la bande e_g up) (Fig. III.1.b). Ainsi, l'énergie (Δ) nécessaire pour promouvoir un électron de la BV ($2p(\text{O})$) vers la bande e_g up, est très inférieure à U . Ni_{1-x}O est appelé isolant à transfert de charge. Si cette représentation ne prend probablement pas en compte la totalité des phénomènes existant dans Ni_{1-x}O , elle peut, *a priori*, rendre compte d'une possible réalité.

Comme vu très brièvement lors de l'état de l'art des matériaux semi-conducteurs de type p (cf. chapitre II), les propriétés de NiO pour des applications en DSSC-p (conduction, transparence, densité de porteurs de charge...) varient énormément en fonction des conditions de synthèse et des références bibliographiques. Toujours est-il que les études menées prouvent que la conduction de NiO est dépendante de la valence mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Plus la concentration en Ni^{3+} est importante et plus NiO sera conducteur^{25,27,28}. Ceci est en accord avec la structure de bandes, puisque le transfert de charge entre Ni^{2+} et Ni^{3+} va permettre la formation de trous au sommet de la BV. Plus la concentration en Ni^{3+} est forte, plus le nombre de trous créés sera important et plus le matériau sera conducteur (le type p étant ainsi favorisé). Cependant, la

valence mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ implique un noircissement de NiO sous forme pulvérulente se traduisant par une chute de la transparence sur les films de NiO. Ainsi, certains films de NiO peuvent atteindre de bonnes conductivités ($7,1 \text{ S.cm}^{-1}$) avec de faibles transparences (40%)¹¹ ou de faibles conductivités ($3.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) avec des bonne transparences (80%)²⁹. Encore une fois, l'oxyde de nickel idéal est probablement un compromis entre conduction et transparence. Quant à la densité de porteurs de charge, elle se situe aux alentours de $10^{17}\text{-}10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [30,31].

Depuis maintenant quelques années, de nombreuses études visent à augmenter la conductivité et la transparence de NiO par l'intermédiaire de différents dopages cationiques ou anioniques. Ainsi des dopages au lithium (Li), au potassium (K), au cuivre (Cu), au cobalt (Co) ou encore au magnésium (Mg) ont permis d'optimiser les propriétés de NiO³²⁻³⁶. Par exemple le dopage au lithium permet d'augmenter la conductivité à $1,42 \text{ S.cm}^{-1}$ et la transparence de 80% (contre $3.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ pour un film de NiO avec une transparence identique). En effet, la substitution d'un Ni^{2+} par un Li^+ , favorise la formation de Ni^{3+} d'où une augmentation du ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. C'est pour ces fortes augmentations que, notamment, le NiO:Li a déjà fait l'objet d'études en vue de son intégration dans les DSSCs-p^{37,38}. D'autres dopages, notamment au fer (Fe) ou au manganèse (Mn), sont également très étudiés pour des propriétés magnétiques et la stabilisation de ferromagnétisme à température ambiante³⁹. Etonnamment, contrairement à ZnO ou TiO_2 , très peu d'études portent sur le dopage azote (N). Pourtant certains calculs théoriques sur les structures électroniques de NiO dopé N montrent l'insertion de niveaux d'énergie de l'élément dopant ($2p(\text{N})$) proche de la bande de valence conduisant au rétrécissement du gap^{40,41}. Ainsi, le dopage à l'azote serait également un bon moyen pour améliorer la conduction de type p dans NiO.

III.1.b Objectifs visés

L'objectif principal dans ce chapitre sera d'optimiser les propriétés de NiO (surface spécifique, ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, profondeur de bande de valence... suivant le cahier des charges des SC-p énoncé au chapitre I) pour améliorer les rendements des cellules solaires.

Pour ce faire, le premier objectif est de synthétiser NiO sous forme de nanoparticules de grande surface spécifique. Il existe de très nombreuses voies de synthèse déjà répertoriées dans la littérature permettant de préparer des nanoparticules de NiO. Les techniques les plus couramment employées sont la décomposition thermique de précurseurs à base de nickel tels que l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[15,42-45] ou d'autres types de précurseur^{25,46,47}. Des voies de chimie douce (sol-gel, solvothermale, ultrason, micro-ondes ou micro-emulsion...) ^{14,48-51} sont également répertoriées pour synthétiser des nanoparticules de NiO.

La nanostructuration va procurer, d'un point de vue composition chimique, un deuxième avantage à NiO notamment pour l'application visée. En effet, comme rappelé dans le chapitre II, la semi-conductivité de type p de l'oxyde de nickel est communément attribuée à une légère valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ dans le matériau vert bulk. Or dans le cas d'une nanoparticule, l'oxyde de nickel est répertorié comme noir, attribuée à une valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ beaucoup plus importante que dans NiO bulk. Ainsi pour des raisons de passivation de surface dans les nanoparticules, la surface sera riche en oxygène induisant une sur-stœchiométrie en oxygène. Cet excès d'oxygène, par équilibre des charges, favorise alors la formation de Ni^{3+} et, de ce fait, renforce la valence $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ améliorant ainsi la conduction de type p. D'un point de vue localisé dans NiO bulk, en substituant deux Ni^{2+} par un Ni^{3+} avec formation de lacune associée ($2\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} + V_{\text{Ni}} + 1h^+$), le porteur de charge positive généré est favorable à la stabilisation de la conductivité de type p. On peut alors, *a priori*, supposer que : plus une particule est petite, plus la sur-stœchiométrie en oxygène est forte, plus la concentration en Ni^{3+} et le ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ sont grands, plus le nombre de porteurs de type p créés est important et plus la conductivité de type p sera favorisée. Ainsi, un matériau NiO nanostructuré et lacunaire en nickel sera donc un bon candidat pour une application en DSSC-p (augmentation de la surface spécifique favorisant l'interaction SC/colorant, et de la conductivité).

Le deuxième objectif pour optimiser les propriétés de NiO dans les DSSCs-p est de synthétiser l'oxyde de nickel, sous forme de nanoparticules, et dopé azote. La substitution de l'oxygène par l'azote est très bien connue dans les oxydes binaires tels que ZnO et TiO_2 qui sont largement répertoriés dans la littérature notamment pour des applications en photocatalyse. En effet, l'oxygène et l'azote étant voisins dans le tableau périodique, leurs rayons ioniques et leurs électronégativités sont très proches, ce qui permet d'effectuer des dopages azote relativement facilement. De plus, le niveau des orbitales $2p$ de l'azote étant légèrement supérieur à celui de l'oxygène, le dopage azote permet donc de créer des niveaux d'énergie au-dessus de la bande de valence majoritairement à caractère $2p(\text{O})$ dans les oxydes. Ainsi, un rétrécissement du "band gap" est généralement associé à ce type de dopage (cf. annexe II). Dans ce cas, la substitution O/N se fait préférentiellement en substituant trois atomes d'oxygène par deux atomes d'azote par auto-compensation de charge avec création d'une lacune associée ($3\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{N}^{3-} + V_{\text{O}}$). Dans le cas de l'oxyde NiO, cette réaction peut également être envisagée mais non désiré dans notre étude. En effet, le dopage azote révèle tout son intérêt, notamment pour améliorer la semi-conductivité de type p, en substituant un atome d'oxygène par un atome d'azote avec création d'un porteur de charge positive ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{N}^{3-} + h^+$). De plus, l'insertion d'un niveau accepteur localisé au-dessus de la BV permettrait, *a priori*, de favoriser la conduction de type p. Par ailleurs, l'ajout d'un anion N^{3-} en lieu et place d'un anion O^{2-} permet, là aussi, de favoriser la formation de Ni^{3+} et

de renforcer le ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Puis, combiner la non-stœchiométrie dans Ni_{1-x}O nanoparticulaire avec le dopage azote ($\text{NiO}_{1-y}\text{N}_y$) permettrait donc d'ajouter deux paramètres bénéfiques à l'augmentation des propriétés de NiO. Cependant, à notre connaissance, trop peu de données sont répertoriées dans la littérature sur NiO dopé N. Seules quelques études sur des calculs de structure électronique^{40,41}, des dopages de films de NiO (déposé par voie physique)^{52,53} ou sur poudre⁵⁴ ont pu être référencées.

Dans le but de synthétiser NiO lacunaire en nickel ainsi que NiO dopé N sous forme de nanoparticules, nous avons procédé de façon similaire à l'oxyde de zinc fortement lacunaire (Zn_{1-x}O) et dopé azote (ZnO:N) préparé à partir du peroxyde de zinc (ZnO_2)^{55,56}. Pour ce faire, la première étape a été la recherche d'un précurseur de nickel aux caractéristiques suivantes :

- Un précurseur riche en oxygène (condition oxydante favorisant la formation de Ni^{3+})
- Un précurseur se décomposant en NiO à basse température (favorable à la nanostructuration).
- Un précurseur réactif en température et sous débit d'ammoniac permettant de doper l'oxyde de nickel résultant à l'azote.

Nous nous sommes alors tournés vers l'étude de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Toutefois, comme il sera expliqué au paragraphe III.6.b.2, les nitrations sous ammoniac se sont révélées infructueuses dans l'optique de synthétiser NiO dopé N. Ainsi, après une étude bibliographique des divers précurseurs utilisés pour préparer des nanoparticules de NiO, nous avons orienté notre recherche vers l'étude d'un oxyhydroxyde de nickel $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$. En effet, les composés (oxy)hydroxyde de nickel ($\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_x\text{O}_x(\text{OH})_{2-x}$ avec $0 \leq x \leq 1$) sont des précurseurs riches en oxygène et connus pour se décomposer, sous air, en NiO à des températures inférieures à 350 °C. De plus, la décomposition thermique d'un précurseur riche en Ni^{3+} comme $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ pourrait alors favoriser la présence de Ni^{3+} et donc des lacunes de nickel dans l'oxyde simple résultant.

Dans ce cadre, nous développerons en début de chapitre la synthèse et la caractérisation du précurseur de nickel $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$. Puis, sa décomposition thermique sous air et sous ammoniac sera minutieusement étudiée pour mettre en évidence l'oxyde de nickel déficitaire en nickel (Ni_{1-x}O) et dopé azote (NiO:N) sous forme de nanoparticules. Enfin, les propriétés associées à ces nanoparticules de "NiO" seront décrites en fin de chapitre.

III.2 Synthèse et caractérisations du précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

III.2.a Préparation de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

La synthèse des oxyhydroxydes de nickel (deux formulations différentes sont généralement répertoriées NiOOH ou $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ avec des structures propres mais mal définies (cf. III.2.b)) est proche de la synthèse de l'hydroxyde de nickel classique $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le principe, déjà répertorié dans la littérature, consiste à faire réagir un sel de Ni^{2+} dissous dans de l'eau tel que $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou NiCl_2 avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH et d'hypochlorite de sodium NaClO (Na^+ , ClO^-), puissant oxydant⁵⁷ qui a pour rôle d'oxyder Ni^{2+} en Ni^{3+} .

La synthèse de l'oxyhydroxyde de nickel $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ est réalisée selon le mode opératoire proposé par Nakagawa *et al.*⁵⁸ (Fig. III.2). Pour ce faire, une solution alcaline fortement concentrée est préparée en dissolvant 14 g d'hydroxyde de sodium (NaOH , 98 %, Sigma-Aldrich) dans 100 mL d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium (NaClO , 5% en chlore actif, Acros). Une deuxième solution est préparée en dissolvant 43,33 g de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Acros) dans 100 mL d'eau distillée. La formation de l'oxyhydroxyde de nickel est réalisée par addition de la solution alcaline à la solution aqueuse de nickel, au goutte à goutte et sous vive agitation, selon la réaction chimique suivante :

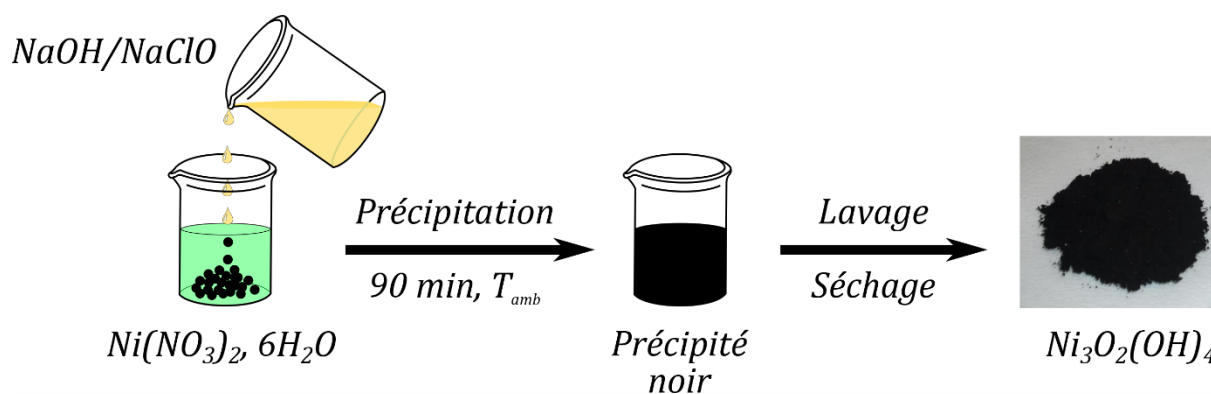
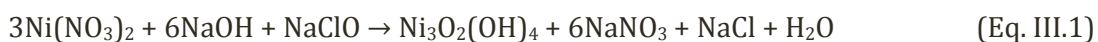


Figure III.2 : Protocole expérimental de la synthèse de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ par précipitation

Pour compléter la réaction de précipitation, la solution est laissée sous agitation pendant 90 minutes. Le précipité noir ainsi formé est ensuite séparé de la solution par centrifugation (2500 rpm pendant 5 min). Puis, le solide est de nouveau dispersé dans 100 mL d'eau distillée et séparé par centrifugation. Ces cycles de dispersions/séparations sont répétés 8 fois en augmentant progressivement les quantités d'eau distillée (de 100 mL jusqu'à 250 mL). La

quantité d'eau de lavage est estimée entre 1,5 et 2 L, dans le but d'éliminer tous les produits secondaires formés lors de la réaction (NaNO_3 et NaCl). La poudre encore humide est récupérée puis séchée à l'étuve à 70 °C pendant une nuit. Après séchage, le solide se présente sous forme de petits blocs (poudre agglomérée) noirs qui sont directement stockés dans un dessiccateur en présence de pastilles de KOH. KOH a pour rôle d'éliminer le carbone de l'air ambiant en se carbonatant préférentiellement sous forme de K_2CO_3 . Afin de prévenir toute hydratation ou carbonatation de surface, ces blocs de poudre ne sont pas broyés. Ce point sera discuté en détail dans le paragraphe III.2.d.

III.2.b Caractérisations physico-chimiques

III.2.b.1 Analyse structurale par DRX

Le diagramme DRX de l'oxyhydroxyde de nickel préparé par précipitation est présenté en figure III.3.a. Celui-ci met en évidence des pics de diffraction très larges, attestant d'un faible état de cristallisation ou d'un aspect nanoparticulaire, de la phase $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ (fiche JCPDS 06-0144). Cependant, une autre phase NiOOH au diagramme RX très proche (fiche JCPDS 06-0141), permet de s'interroger sur la formulation réelle de l'oxyhydroxyde de nickel préparé. Cette ambiguïté sera rapidement levée au travers de mesures XPS et magnétiques (cf. III.2.c), confirmant la formation de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$. Hormis la fiche JCPDS de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ qui renseigne quelques données cristallographiques (système hexagonal, $a = 3,04 \text{ \AA}$ et $c = 14,6 \text{ \AA}$), il n'existe aucune donnée dans la littérature précisant sa structure exacte (groupe d'espace et positions atomiques inconnus). Cependant, les diagrammes de diffraction propres à $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ et à $\text{Ni}(\text{OH})_2$ étant très proches, ceux-ci doivent cristalliser dans des structures similaires. Pour rappel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cristallise dans une structure de type CdI_2 (groupe d'espace $P-3m1$, $a = 3,13 \text{ \AA}$ et $c = 4,61 \text{ \AA}$)⁵⁹, à savoir une structure 2D formée de couches d'octaèdres $[\text{NiO}_6]$ empilées selon l'axe c et séparées par des couches d'hydrogène. Toutefois, le paramètre de maille c est, *a priori*, trois fois plus grand pour l'oxyhydroxyde. Ceci implique probablement des défauts d'empilement (par retrait de deux atomes d'hydrogène), abaissant de ce fait la symétrie et changeant le groupe d'espace.

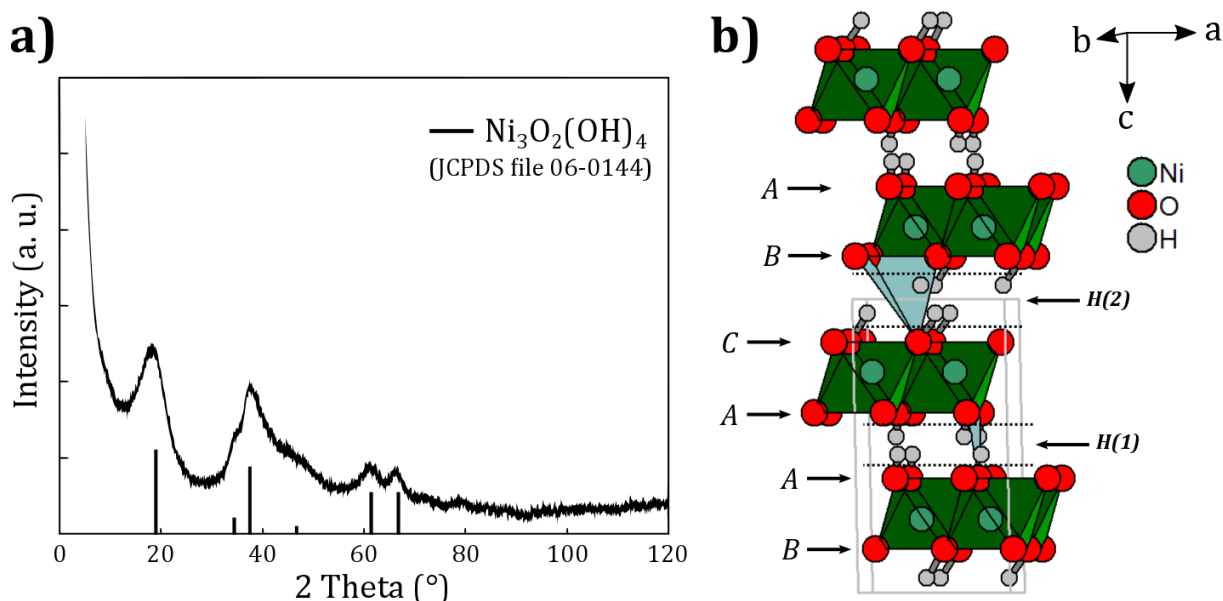


Figure III.3 : a) Diagramme DRX de l'oxyhydroxyde de nickel $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, et b) structure cristallographique de NiOOH^{60} (C2/m, $a = 4,88 \text{ \AA}$, $b = 2,92 \text{ \AA}$, $c = 9,24 \text{ \AA}$ et $\beta = 88,8^\circ$)

M. Casas-Cabanas *et al.* propose un affinement structural de l'autre oxyhydroxyde de nickel NiOOH précédemment cité. Celui-ci cristallise dans le groupe d'espace C2/m, avec doublement du paramètre c (Fig. III.3.b, la maille élémentaire est représentée en gris clair)⁶⁰. Cette structure se décrit comme un empilement d'octaèdres $[\text{NiO}_6]$, selon l'axe c, avec des plans d'oxygène empilés dans une séquence ABCA-ABCA. Les atomes d'hydrogène occupent deux sites cristallographiques H(1) et H(2) remplis à 90 et 10 % respectivement. La structure de NiOOH se différencie donc de la structure de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui elle présente une séquence d'empilement des anions O^{2-} de type AB-AB^[60]. Des affinements Le Bail sur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, dans la même symétrie n'ont pas permis d'aboutir à des résultats convenables. Nous pouvons tout de même conclure que $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ doit se trouver dans un cas similaire à NiOOH , mais non encore totalement élucidé.

III.2.b.2 Analyses microstructurales

Afin d'étudier la microstructure de l'oxyhydroxyde de nickel, des analyses par microscopies électroniques MEB et TEM ont été réalisées (Fig. III.4.a et b). Celles-ci révèlent la présence de nanoparticules sphériques agglomérées et bien cristallisées.

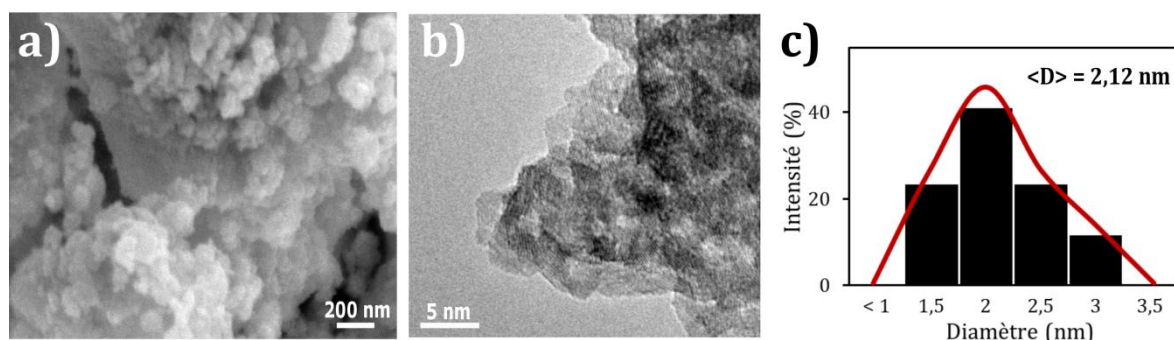


Figure III.4 : a) Image MEB, b) image TEM et c) distribution des tailles de particule pour $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

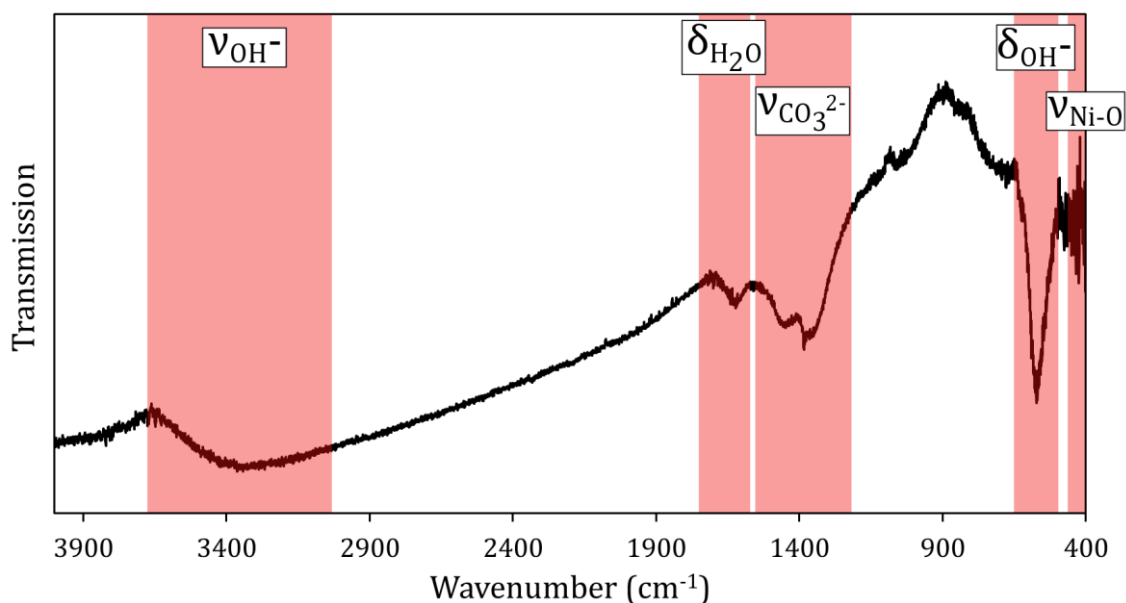
Par ailleurs, une étude menée sur plusieurs clichés MET sur la distribution des tailles de particule montre une répartition homogène des tailles comprise entre 1,5 et 3 nm de diamètre. Ces très faibles tailles sont en accord avec la très grande surface spécifique mesurée de $250 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Ainsi, la préparation d'un précurseur de nickel déjà nanostructuré et de grande surface spécifique est un atout, si le même type de morphologie pouvait être conservé pour la synthèse de nanoparticules de NiO.

III.2.b.3 Analyses de la composition chimique

La composition chimique et la présence d'éventuelles impuretés ont été caractérisées par mesure de densité, dosage O/N, et IR. Concernant la densité expérimentale de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, celle-ci est mesurée à 3,9. Suivant les données de la fiche JCPDS 06-0144, la densité mentionnée vaudrait 3,924. Ceci montre qu'aucune phase secondaire, avec une densité significativement différente, n'est décelée dans l'échantillon.

Par ailleurs, les dosages élémentaires en oxygène et en azote sont respectivement de 37,5 % et 0,1 % massique (%wt.). L'origine de l'azote est difficile à déterminer, notamment dans des nanoparticules. De l'air adsorbé en surface ou une quantité infime de nitrate (NO_3^-) peuvent être la source d'azote résiduel. Cependant, ce très faible taux d'azote est couramment mesuré pour tous types d'échantillon préparés à l'air. Ceci démontre l'absence de groupements NO_3^- issus du précurseur de type nitrate comme constituant du matériau. Néanmoins, le calcul théorique du taux massique d'oxygène dans $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ est de 34,76 %, valeur légèrement inférieure à la valeur expérimentale. L'excès d'oxygène peut-être attribué à deux phénomènes : l'hydratation (groupements H_2O) ou la carbonatation (groupements CO_3^{2-}) en surface des nanoparticules de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$.

Ainsi, dans le but de déterminer le type de groupements résiduels présents dans l'échantillon d'oxyhydroxyde de nickel, des analyses IR ont été menées. Elles sont présentées en figure III.5.

Figure III.5 : Spectre IR de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

Plusieurs bandes de vibrations distinctes sont observables. La large bande caractéristique de l'échantillon située entre 3300 et 3600 cm^{-1} est associée à la vibration d'élongation de la liaison O-H des groupements hydroxyle de la particule (ν_{OH^-})⁶¹⁻⁶³. Deux autres signaux sont également observables. Une bande située à 1600 cm^{-1} caractéristique des vibrations de flexion des molécules d'eau ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$), puis une bande entre 1200 et 1600 cm^{-1} attribuée aux groupements carbonate CO_3^{2-} facilement identifiables par leur double bosse caractéristique ($\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$)^{62,64,65}. A l'échelle nanométrique des particules, une hydratation ou une carbonatation de surface est alors possible pouvant expliquer l'origine de ces deux bandes vibrationnelles, confirmant les dosages élémentaires O/N. Par ailleurs, il a déjà été rapporté que l'adsorption d'anions CO_3^{2-} était nettement plus favorable que pour d'autres types de groupements (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-)^{62,65}. L'analyse par IR étant plus qualitative que quantitative, il est difficile d'évaluer la quantité de H_2O ou CO_3^{2-} adsorbée en surface de la nanoparticule. Néanmoins, la bande des carbonates étant beaucoup plus prononcée que celle de l'eau, nous supposons que l'excès d'oxygène, détecté par dosage, dans le matériau serait majoritairement dû aux groupements CO_3^{2-} . Malgré des bonnes conditions de stockage (poudre non broyée, stockée au dessiccateur en présence de KOH), il est difficile de s'affranchir d'une petite quantité de carbonate. A contrario, ce mode de stockage permet, *a priori*, de limiter l'adsorption d'eau dans le matériau. Ce point sera détaillé plus précisément par analyse ATG au paragraphe III.2.d. Enfin, la bande très intense localisée à 560 cm^{-1} correspond à la vibration de flexion des groupements hydroxyle de structure (δ_{OH^-}). Le positionnement exact de cette bande varie de 520 cm^{-1} pour l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[62] à 580 cm^{-1} pour l'oxyhydroxyde de nickel NiOOH ⁶⁶. Cependant,

la vibration d'élongation de la liaison Ni-O de structure $(\nu_{\text{Ni-O}})^{[62,63,65]}$ à 460 cm^{-1} n'est pas visible sur ce spectre dû à un bruit de fond beaucoup trop intense.

III.2.c Détermination du ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$

III.2.c.1 Analyse XPS

La première technique permettant la détermination du ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ dans $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ est l'analyse XPS. En effet, l'XPS n'est, de prime abord, qu'une technique de caractérisation de surface, elle permet néanmoins de sonder la matière sur quelques nanomètres. Or les particules analysées étant inférieures à 3 nanomètres, il est alors permis de supposer que le signal XPS rassemble à la fois les données de surface et de cœur de la nanoparticule. Ainsi, les différents degrés d'oxydation du nickel ont été déterminés à partir du signal de l'état $\text{Ni } 2p_{3/2}$ dans la région 850-870 eV (Fig. III.6). A savoir, en fonction des énergies de liaison BE (Binding Energy) associées aux espèces Ni^0 , Ni^{2+} et Ni^{3+} à 852,6, 854,6 et 856,1 eV respectivement⁶⁷. Notons ici que l'attribution d'un degré d'oxydation précis du nickel à une énergie de liaison donnée se révèle être très compliquée. De multiples interprétations existent, parfois contradictoires, qui donnent encore lieu à débat.

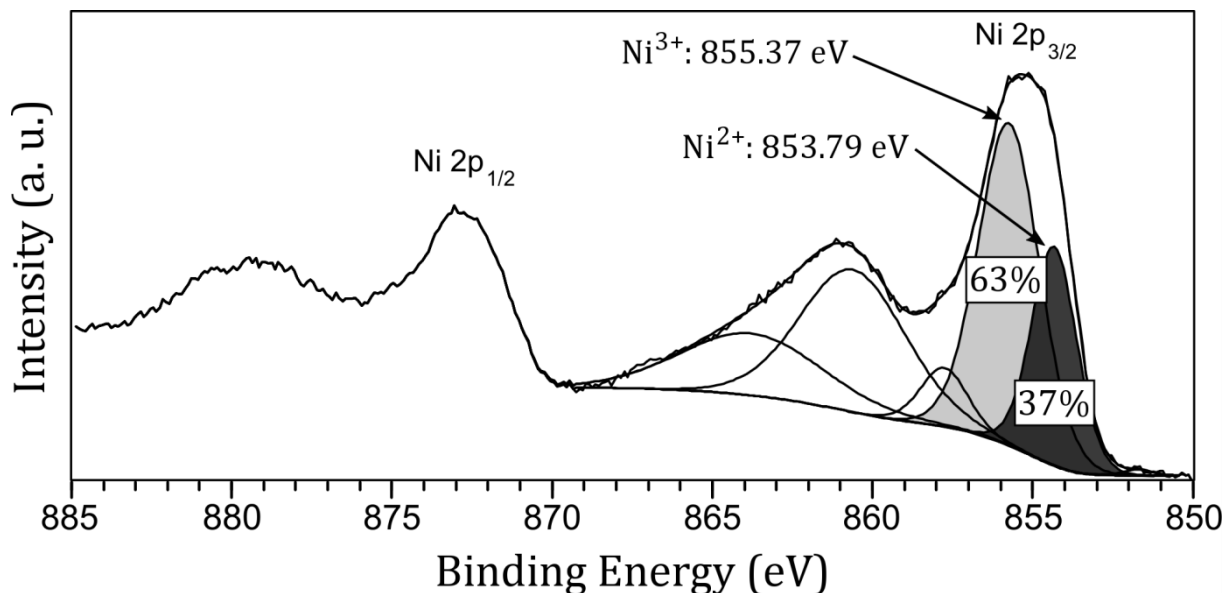


Figure III.6 : Spectre XPS de l'état Ni 2p de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

Quoiqu'il en soit, en 2006, A. P. Grosvenor *et al.* proposent une interprétation des spectres XPS des (oxy)hydroxydes de nickel⁶⁷, basée sur la déconvolution du signal de l'état Ni 2p. Celle-ci est réalisée à l'aide de multiplets décrivant une enveloppe propre aux Ni(II) et au Ni(III). Dans notre cas, une première déconvolution du pic de l'état $\text{Ni } 2p_{3/2}$ basée uniquement

sur un pic propre à ces deux degrés d'oxydation indique clairement la présence des deux états d'oxydation du nickel (Ni(II) et Ni(III)) (les pics non intégrés correspondent à des pics satellites). Dans une première approximation, le pic à 855,37 eV est associé à la BE du Ni(III) avec une surface intégrée de 63 %, alors que le pic à 853,79 eV est associé au Ni(II) avec une surface intégrée de 37 %. Ainsi, le ratio de la surface des pics entre Ni(III) et Ni(II) nous donne accès au ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, égal dans le cas présent à 1,70 soit proche de 2. Ce résultat est en bon accord avec la formulation brute $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ ($\text{Ni}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}_1\text{O}_2(\text{OH})_4$) déterminée par DRX, et non pas avec la formulation NiOOH (Ni^{3+}OOH) qui est "purement" Ni^{3+} (cf. III.2.b). A noter également qu'aucun pic significatif de Ni^0 n'est observable sur ce spectre (vers 852,6 eV). Ceci confirme l'absence de nickel métallique²².

III.2.c.2 Mesure Magnétique

Afin de confirmer le ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ déterminé par XPS, deux mesures magnétiques complémentaires ont été effectuées. La première (Fig. III.7.a) est une mesure d'aimantation en fonction du champ à 300 K ($M=f(H)$). Cette dernière permet de confirmer que le matériau est bien dans un domaine paramagnétique à température ambiante. En effet, une droite passant par l'origine est caractéristique d'un matériau paramagnétique (i. e. matériau sans aimantation spontanée à champ nul). Ainsi, la loi de Curie (Eq. III.2) peut être utilisée sur l'ensemble du domaine paramagnétique.

$$\chi(T) = \frac{C}{T} \quad (\text{Eq. III.2})$$

avec χ la susceptibilité magnétique molaire ($\text{emu.mol}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$), C la constante de Curie paramagnétique et T la température

Pour ce faire, l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température ($1/\chi=f(T)$) est représentée en figure III.7.b selon l'équation :

$$\chi = \frac{M * M_{\text{Mol}}}{H * m} \quad (\text{Eq. III.3})$$

avec M l'aimantation, M_{Mol} la masse molaire de l'échantillon non hydraté ($= 99,24 \text{ g.mol}^{-1}$), H le champ magnétique ($= 5000 \text{ Oe}$) et m la masse de l'échantillon analysé

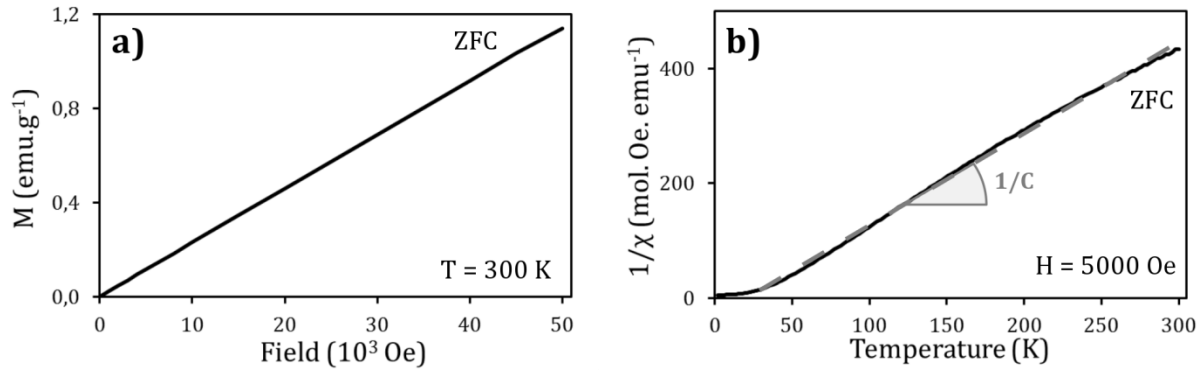


Figure III.7 : Mesures magnétiques en ZFC pour a) l'aimantation en fonction du champ et b) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

Celle-ci nous montre un comportement linéaire allant de 50 à 300 K. Sachant qu'à 300 K, le matériau est paramagnétique, nous pouvons conclure que le domaine paramagnétique de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ s'étend de 50 à 300 K. Ainsi, la constante de Curie paramagnétique (C) peut être calculée à partir du coefficient directeur de la loi de Curie représenté en tiret gris sur la figure III.7.b. Celle-ci est déterminée à 0,63 (SI).

La constante de Curie permet de déterminer le moment effectif (μ_{eff}) du composé par la relation :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A \mu_0 \mu_B^2}} \approx \sqrt{8C} \quad (\text{Eq. III.4})$$

avec k_B la constante de Boltzman, μ_0 la permittivité du vide, μ_B le magnétron de Bohr et N_A le nombre d'Avogadro

Le moment magnétique calculé pour $C = 0,63$ est donc de $\mu_{\text{eff}} = 2,24 \mu_B$. En considérant que l'atome magnétique de nickel est dans un environnement octaédrique à champ faible avec les configurations électroniques suivantes $[\text{Ar}]d^8$ et $[\text{Ar}]d^7$ pour Ni^{2+} et Ni^{3+} respectivement, leurs structures électroniques sont alors :

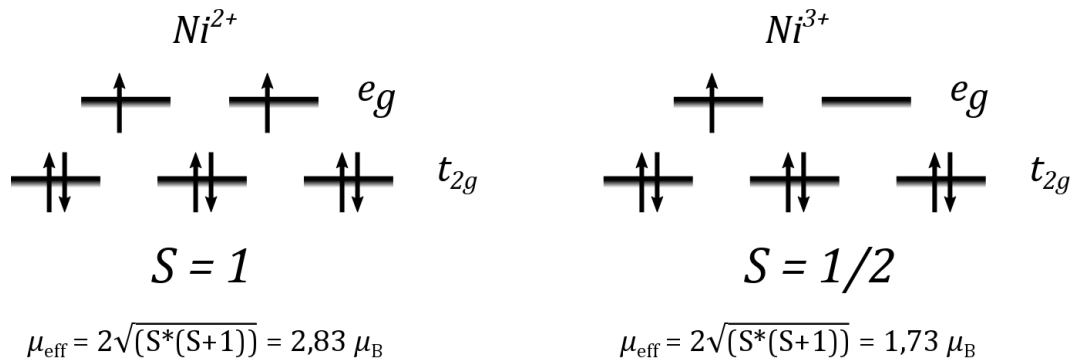


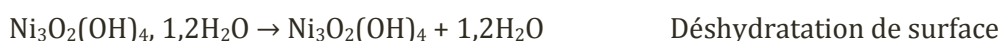
Figure III.8 : Structures électroniques pour a) Ni^{2+} et b) Ni^{3+} et leurs moments effectifs calculés

Pour Ni^{2+} , les niveaux e_g sont partiellement remplis induisant un $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \mu_B$. (Fig. III.8) Expérimentalement, le moment effectif du Ni^{2+} est généralement mesuré à $3,20 \mu_B$. Concernant le Ni^{3+} , un seul électron est présent sur les niveaux e_g conduisant à un $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu_B$ (Fig. III.8). Ainsi, en considérant les moments effectifs des deux degrés d'oxydation du nickel $\mu_{\text{eff}}(\text{Ni}^{2+}) = 3,20 \mu_B$ et $\mu_{\text{eff}}(\text{Ni}^{3+}) = 1,73 \mu_B$ et le moment effectif du composé $\mu_{\text{eff}} = 2,24 \mu_B$, le ratio calculé $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 1,85$ soit presque 2. Les mesures magnétiques confirment les analyses DRX et surtout l'analyse XPS basée une approximation de la déconvolution de l'état $\text{Ni } 2p_{3/2}$. La formulation $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ (2Ni^{3+} pour 1Ni^{2+}) est une nouvelle fois obtenue au détriment de la formulation "purement" Ni^{3+} NiOOH .

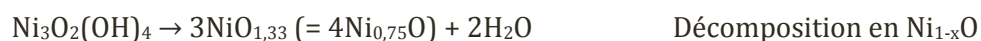
III.2.d Mécanisme de décomposition sous air

L'étude du mécanisme de décomposition de l'oxyhydroxyde de nickel $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ sous air est réalisée à l'aide des analyses ATG/ATD couplées à la spectroscopie de masse de 20 à 800 °C (Fig. III.9.a et b). Afin de bien délimiter les zones de perte massique, les analyses sont menées sur un échantillon sous forme pulvérulente.

- **Zone I :** Cette zone, s'étendant de 20 à 110°C environ, est attribuée à la déshydratation de surface de l'échantillon caractérisé par un pic intense endothermique en ATD. Cette perte massique équivaut à 7,5 % de la masse initiale, soit 1,2 moles d'eau pour 1 mole de produit ($\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, $1,2\text{H}_2\text{O}$). Cependant, cette caractérisation étant réalisée sur poudre, le taux d'hydratation peut-être très nettement diminué (< 3 %) pour un échantillon sous forme de poudre agglomérée (petit bloc) et stocké au dessiccateur.

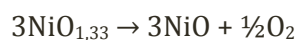


- **Zone II :** La deuxième perte massique située entre approximativement 110 et 230 °C correspond à la perte des groupements OH^- sous forme d'eau avec changement de type structural. Ceci est donc l'étape de décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ en "NiO" type NaCl (Ce "NiO" sera plus longuement caractérisé au paragraphe III.3, et se révélera être, par mesure de densité, un Ni_{1-x}O fortement lacunaire en nickel).



- **Zone III :** Cette troisième zone, entre 230 et 600 °C, est caractérisée par un pic associé au départ de groupements O_2 visible en spectroscopie de masse (Fig. III.9.b). Ainsi, l'oxygène

excédentaire compris dans $\text{NiO}_{1,33}$ va être éliminé progressivement jusqu'à tendre vers NiO stœchiométrique (probablement dû à l'augmentation de la taille des particules ; ce point sera discuté plus en détail lors du paragraphe III.3).



Evolution vers NiO

- **Zone IV** : A partir de 600 °C, plus aucune perte n'est visible jusqu'aux plus hautes températures confirmant la formation de NiO stœchiométrique.

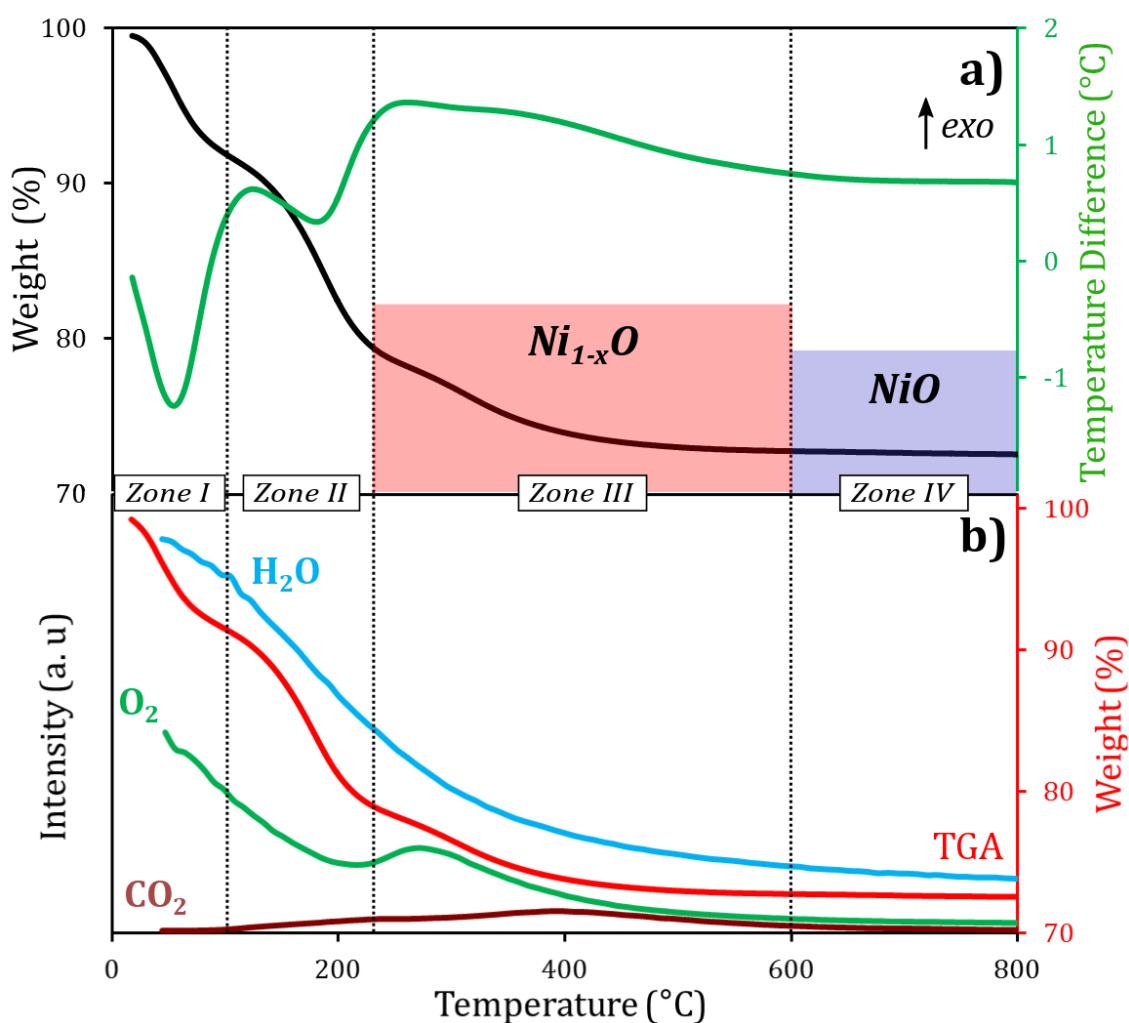


Figure III.9 : a) analyses ATG/ATD et b) analyse en spectroscopie de masse pour $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

Afin de confirmer ce mécanisme de décomposition (notamment la température de décomposition, la mise en évidence de Ni_{1-x}O ...), des analyses complémentaires telles que la DRX, le dosage d'oxygène, IR... seront menées au paragraphe III.3. De plus, un signal visible en spectroscopie de masse n'entre pas dans le mécanisme de décomposition. Cette perte, majoritairement en zone III, est représenté en marron et correspond à une molécule de CO_2 . Ceci confirme la présence d'une très faible quantité de carbonate dans le matériau, également détecté

par IR. Notons qu'il existe dans la littérature des analyses ATG sur la décomposition de l'oxyhydroxyde NiOOH ^{50,68,69}. Si la courbe ATG est très similaire à celle de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, la température de décomposition en NiO varie selon les références (de 200 à 350°C).

III.3 Etude de "NiO" non-stœchiométrique

III.3.a Synthèse de "NiO"

Afin d'étudier le matériau "NiO" issu de la zone III de l'analyse ATG, une série d'échantillons ont été synthétisés à différentes températures de décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$. Pour ce faire, entre 600 mg et 1 g de précurseur de nickel sont placés dans un creuset en alumine puis décomposés dans un four à moufle, sous air, dans une gamme de températures allant de 250 à 900 °C. Les températures sont maintenues pendant 2h avec une montée en température de 10 °C.min⁻¹ (Fig. III.10). Les échantillons sont ensuite refroidis jusqu'à température ambiante par arrêt du four, puis stockés au dessiccateur en présence de KOH. Les échantillons synthétisés à une température XX °C sont nommés NiO-XX.

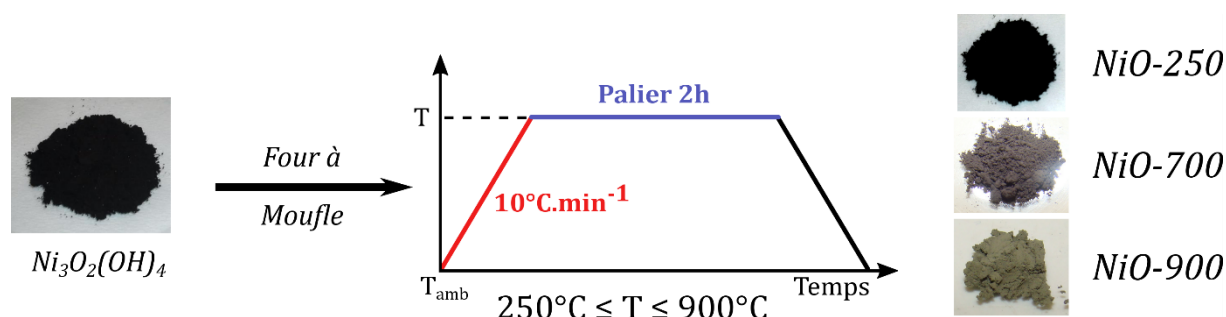


Figure III.10 : Protocole expérimental de la synthèse de NiO par décomposition thermique de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ sous air

Les matériaux issus de la gamme de températures de la zone III (250-500°C) sont noirs, puis deviennent gris de 600 à 800 °C (zone IV). Au-delà de 900°C, les échantillons sont verts comme attendu pour NiO stœchiométrique²² (Fig. III.10).

III.3.b Mise en évidence de Ni_{1-x}O

III.3.b.1 Analyses structurales DRX vs température in situ

Afin de mettre en évidence la température de formation de NiO de type structural NaCl, un enregistrement DRX *in situ* de la décomposition du précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ a été effectué et

est présenté en figure III.11. La gamme de températures analysée s'étend de la température ambiante jusqu'à 700 °C (limitation de la chambre en température). L'intervalle de température entre chaque diagramme est de 50 °C avec une montée en température de 10°C.min⁻¹ et un temps d'enregistrement de 8 min par diagramme DRX.

De T_{amb} à 100 °C, aucune évolution structurale n'est observée. Le changement de phase entre la structure lamellaire de Ni₃O₂(OH)₄ et la structure NiO commence à être visible à 150 °C. Cependant ce n'est qu'à partir de 200 °C qu'une phase pure de type NiO est obtenue et pouvant s'indexer dans le groupe d'espace Fm-3m par les raies de diffraction (111), (200), (220), (311), (222) (Fiche JCPDS 47-1049). De 200 à 700 °C, la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction diminue pouvant attester de l'augmentation de la taille des cristallites avec la température. Ces résultats sont en très bon accord avec les analyses ATG puisque la décomposition de Ni₃O₂(OH)₄ en NiO se produit approximativement entre 110 et 230 °C (Zone II, Fig. III.9), contre 150-200 °C pour l'analyse DRX. La phase cubique NiO est purement obtenue au-delà des 200°C par DRX ou 230 °C par ATG (Zone III et IV, Fig. III.9).

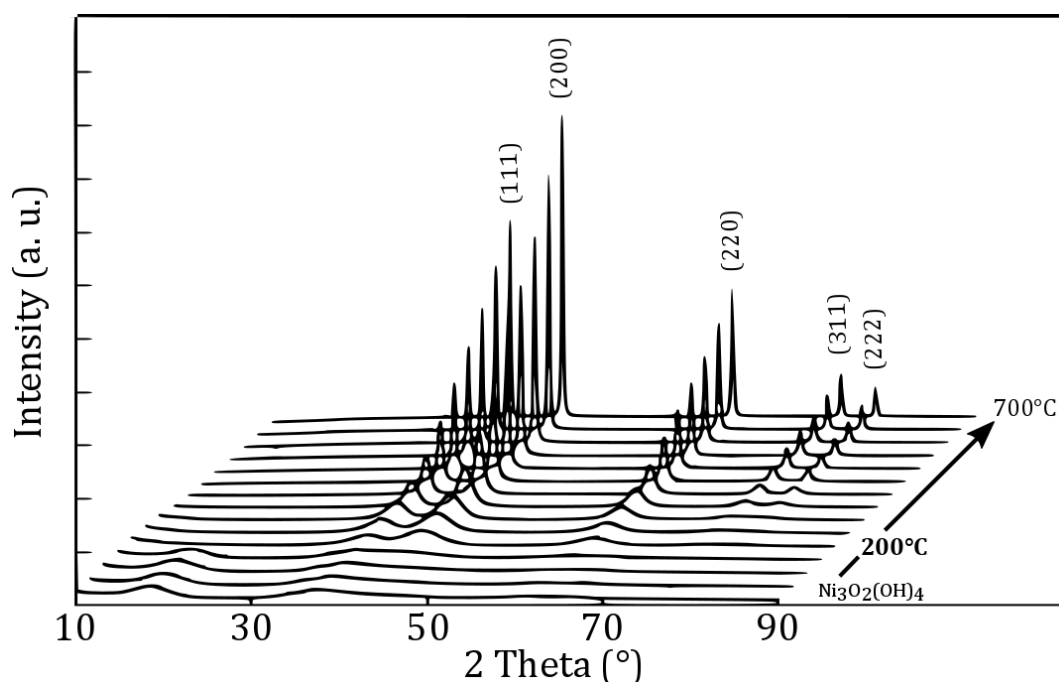


Figure III.11 : Diagrammes DRX in situ de la décomposition de Ni₃O₂(OH)₄ sous air en fonction de la température

Par la suite, des affinements de type Rietveld ont été réalisés sur l'ensemble des enregistrements en temps long pour les échantillons de NiO-250 à NiO-800. Deux exemples d'affinements (NiO-250 et NiO-600) sont par ailleurs présentés en figure III.12. Ceux-ci montrent un très bon accord entre les diagrammes observés (en rouge) et les diagrammes calculés (en noir), même pour les diagrammes présentant des pics de diffraction très larges.

Cependant la présence de quelques résidus sur la courbe différence (en bleu) pour l'échantillon NiO-250 atteste que l'affinement n'est pas totalement satisfaisant. En effet, les pics de diffraction très larges confirment soit une faible cristallinité (avec beaucoup de désordre associé), soit la formation de particules relativement petites. Dans ce dernier cas, le modèle du cristal infini pourrait atteindre ses limites et expliquer les problèmes rencontrés sur l'affinement des phases "NiO" synthétisées à basse température.

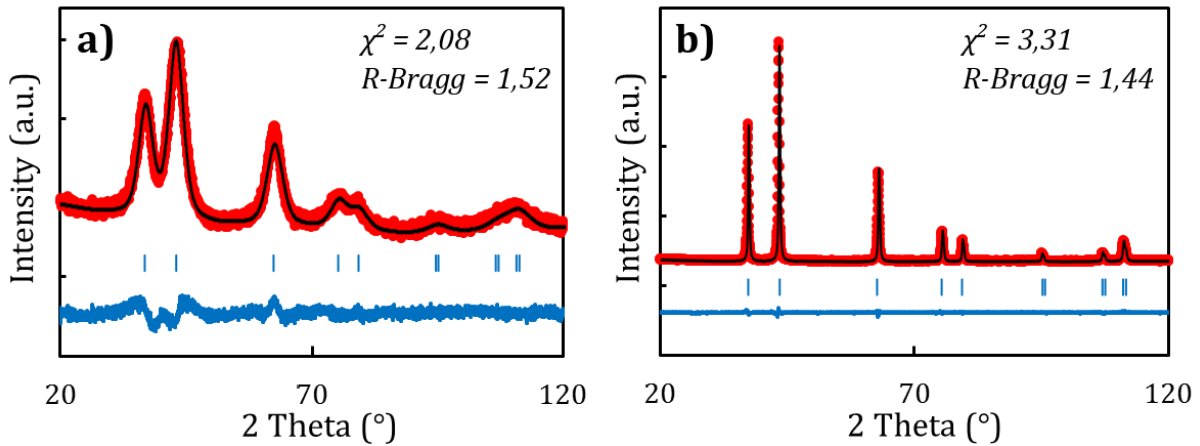


Figure III.12 : Exemples d'affinements Rietveld réalisés sur deux diagrammes DRX pour a) NiO-250 et b) NiO-600

III.3.b.2 Analyses microstructurales

Afin d'avoir une première idée sur la microstructure des NiO-XX synthétisés par décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, les tailles de cristallites ont été calculées par l'intermédiaire des affinements Rietveld dans un modèle isotrope (Fig. III.13.a). En toute rigueur, la taille calculée d'une cristallite correspond généralement à une valeur minimale puisque les micro-contraintes augmentent légèrement la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Notons que des affinements Rietveld ont été effectués en prenant en compte le paramètre des micro-contraintes. Pour les matériaux les mieux cristallisés, les résultats sont très proches. Cependant pour les matériaux les moins bien cristallisés, l'élargissement des pics étant très important, les micro-contraintes n'ont pas pu être déterminées. Pour les échantillons préparés à basse température avec des pics de diffraction très larges, les tailles calculées sont extrêmement petites (de l'ordre de quelques nanomètres). Celles-ci évoluent ensuite progressivement jusqu'à la centaine de nanomètres pour les plus hautes températures de synthèse ($> 800^\circ\text{C}$).

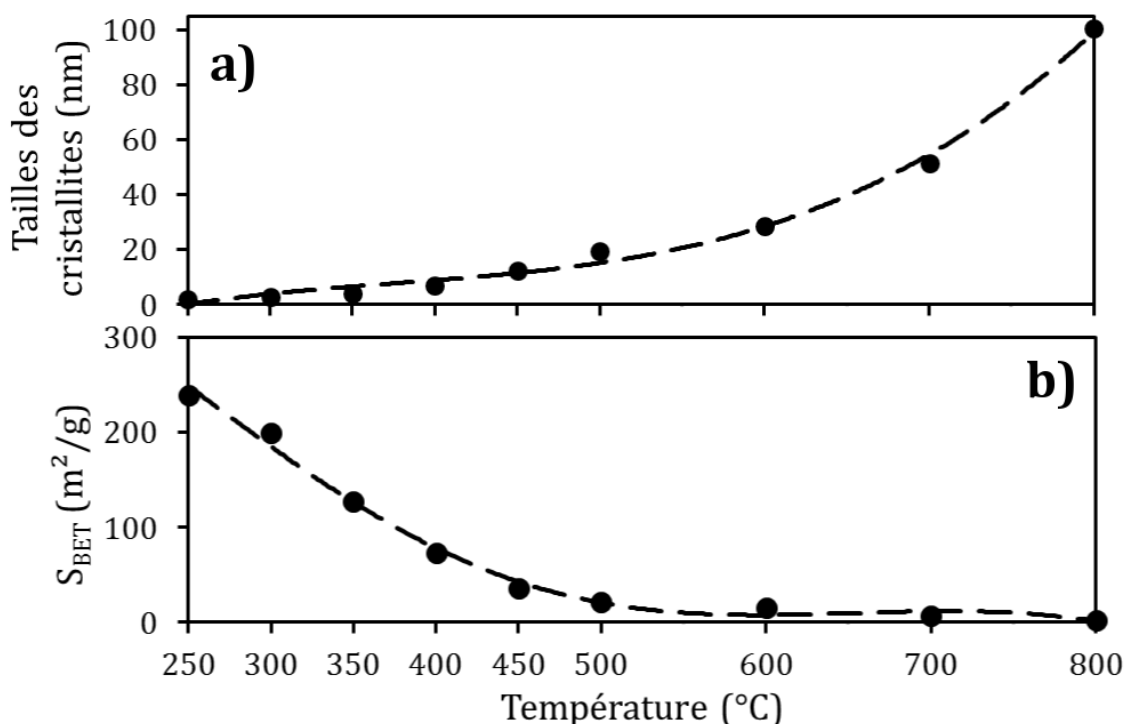
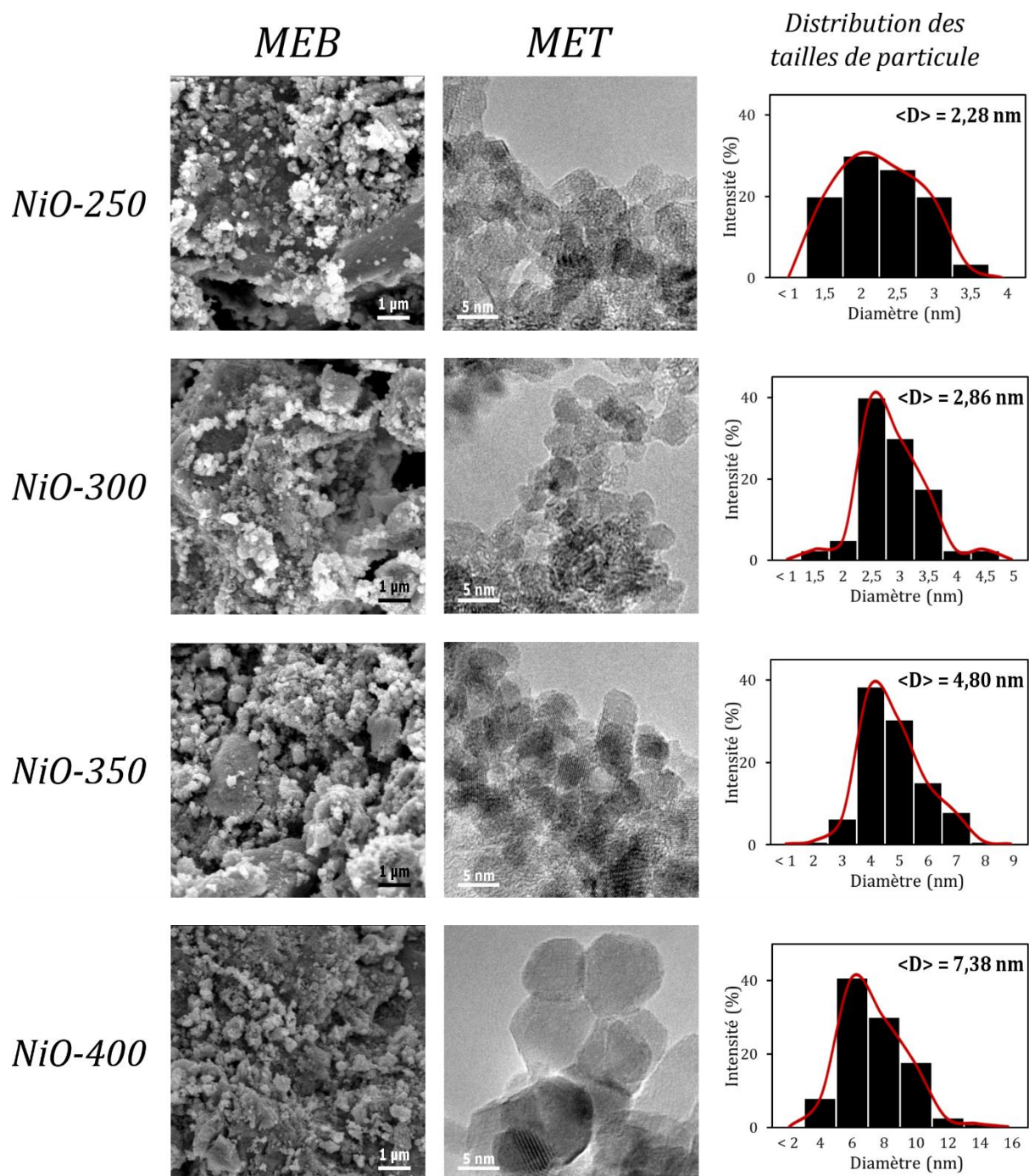


Figure III.13 : Evolution de a) les tailles des cristallites et b) la surface spécifique en fonction de la température de décomposition de $Ni_3O_2(OH)_4$ sous air.

Les mesures de surfaces spécifiques effectuées sur les échantillons NiO révèlent de très grandes valeurs, jusqu'à $240 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, pour les faibles températures de synthèse ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) (Fig. III.13.b). Le traitement thermique à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ permet ainsi de conserver la très grande surface spécifique du précurseur (i. e. $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) tout en changeant le type structural de $Ni_3O_2(OH)_4$ à NiO. Dans l'optique d'une utilisation en cellule solaire, ces résultats sont très intéressants puisque ces surfaces spécifiques sont 2 à 3 fois supérieures à celle de NiO Inframat, généralement utilisé comme référence dans les DSSCs-p (mesurée à $80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Lorsque la température de synthèse augmente, les valeurs de surface diminuent progressivement, en accord avec l'augmentation de la taille des cristallites (Tab. III.1).

Afin de confirmer si les tailles de cristallites calculées sont en accord avec les tailles de particules, les analyses par microscopies électroniques ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons (Fig. III.14). Celles-ci montrent, dans le cas des clichés MEB, une morphologie similaire à celle du précurseur. A savoir des petits amas de très petites particules agglomérées. Cependant, ce n'est qu'à partir des hautes températures de décomposition ($\geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$) que les particules commencent à être visibles distinctement. Les analyses MET permettent, quant à elles, d'identifier parfaitement les dimensions des particules des différents NiO-XX. De plus, à partir de plusieurs clichés MET, il est possible de mesurer de très nombreuses particules et de remonter ainsi à la distribution des tailles de particules au sein d'un échantillon (cf. chapitre II).

Concernant les images MET, celles-ci révèlent des très petites particules sphériques agglomérées (≤ 5 nm) et bien cristallisées, notamment pour les températures inférieures à 350 °C. Les pics larges observés en DRX pour ces matériaux relèvent donc plus des petites tailles de particules plutôt qu'un désordre structural occasionnant des contraintes. Puis, les tailles augmentent progressivement suivant la température au-delà des 100 nm pour NiO-800.



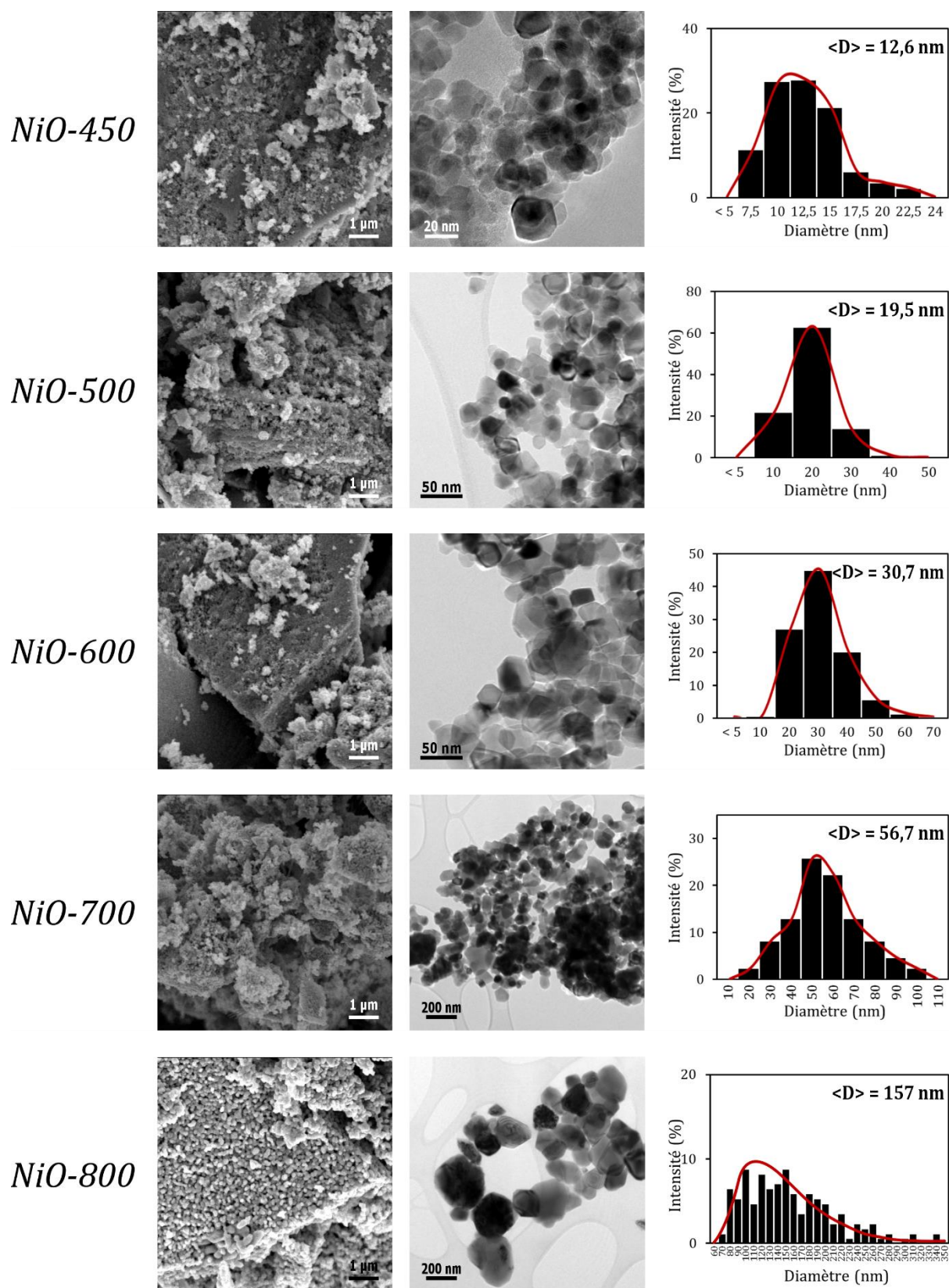


Figure III.14 : Clichés MEB et TEM pour les échantillons NiO-XX préparés de 250 à 800 °C et les distributions des tailles de particules associées. Le grossissement des clichés MEB est identique alors que celui des clichés MET diminue à mesure que les tailles de particules augmentent.

Tableau III.1 : Récapitulatif des températures de synthèse, des surfaces spécifiques, des tailles de cristallite et de particule pour les échantillons NiO-XX

Température (°C)	Surface Spécifique (m².g⁻¹)	Tailles des cristallites (nm)	Tailles des particules (nm)
250	239,6	2,18	2,28
300	200,2	2,68	2,86
350	127,5	4,17	4,80
400	73,2	7,07	7,38
450	36,5	12,60	12,56
500	21,6	19,61	19,45
600	15,5	28,46	30,69
700	6,9	51,40	56,70
800	2,6	100,7	157,1

Le fait important à cette étude est la distribution des tailles des particules. Pour tous les échantillons hormis NiO-800, la distribution des tailles est relativement peu dispersée et homogène. De plus, les tailles moyennes ($\langle D \rangle$) déterminées à partir de cette distribution sont en parfait accord avec les tailles de cristallite déterminées par DRX. Une comparaison directe peut être effectuée à l'aide du tableau récapitulatif des données (Tab. III.1). Nous pouvons ainsi confirmer que pour des particules de tailles nanométriques inférieures approximativement à 50 nm, celles-ci sont égales aux tailles de cristallites calculées par DRX. Habituellement, des agglomérats sont constitués de particules (ou cristaux), elles-mêmes constituées de cristallites. C'est pourquoi, dans la suite de cette thèse, les tailles de particules seront approximées aux tailles de cristallites et inversement. Notons tout de même que cette approximation a ses limites. En effet, pour NiO-800, les clichés MET révèlent des particules à la morphologie très variée et ayant perdu majoritairement leur caractère sphérique. Il en résulte une distribution des tailles de particules très dispersées et inhomogènes (s'étalant de 60 à 350 nm). De plus, la taille des particules moyenne calculée (157,1 nm) est en désaccord avec la taille des cristallites calculée (100,7 nm), prouvant que l'approximation tailles de particule = tailles de cristallite n'est plus possible à partir de dimensions trop élevées (typiquement au-delà des 100 nm). Ceci serait plutôt attribué aux calculs de la taille des cristallites par la formule de Scherrer. En effet, pour des pics de diffraction très fins, le faible élargissement des pics est majoritairement dû à la fonction instrumentale de l'appareillage. Ainsi, après soustraction de la résolution instrumentale, l'erreur du calcul devient très importante sachant que la largeur à mi-hauteur (propre à l'échantillon) intervient au dénominateur de la formule (cf. chapitre II). Un élargissement de raie significatif est donc nécessaire pour appliquer la formulation de Scherrer.

Il est ainsi communément admis que l'équation de Scherrer ne peut s'appliquer que sur des pics de diffraction correspondant à des particules nanométriques dans un domaine de 2 à 100 nm.

Des essais portant sur la détermination des tailles de particule ont également été tentés par spectrométrie en diffusion dynamique de la lumière (DLS). Cette technique (non présentée dans ce manuscrit) permet généralement de déterminer la taille d'une particule (ou d'un polymère, d'une micelle...) en suspension dans un liquide. Cependant, elle nécessite une dispersion totale des particules dans le liquide (particule libre sans agglomérat). Cependant, disperser correctement une poudre de "NiO" dans un solvant (eau, éthanol...), s'est révélé être impossible. Les mesures réalisées, toutes au-delà des 100 nm, correspondaient donc à des agglomérats de particules non dispersées.

III.3.b.3 Analyses IR

A l'instar du précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, les échantillons NiO-XX ont été caractérisés par spectroscopie IR afin de détecter la présence éventuelle de groupements résiduels (Fig. III.15). Les résultats sont par ailleurs assez similaires puisque quatre bandes vibrationnelles sont observables. A savoir, la bande caractéristique de la liaison Ni-O ($\nu_{\text{Ni-O}}$) dans l'oxyde de nickel proche des 460 cm^{-1} qui est ici bien visible. La bande des groupements carbonate ($\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$)⁶⁴ à $1200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, de l'eau ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) à 1600 cm^{-1} et des groupements OH^- (ν_{OH^-})⁶¹ à 3300 et 3600 cm^{-1} sont également identifiables. De plus, la bande vibrationnelle de flexion des groupements hydroxyle de structure (δ_{OH^-}) n'est plus observable, preuve de la décomposition complète de l'oxyhydroxyde de nickel.

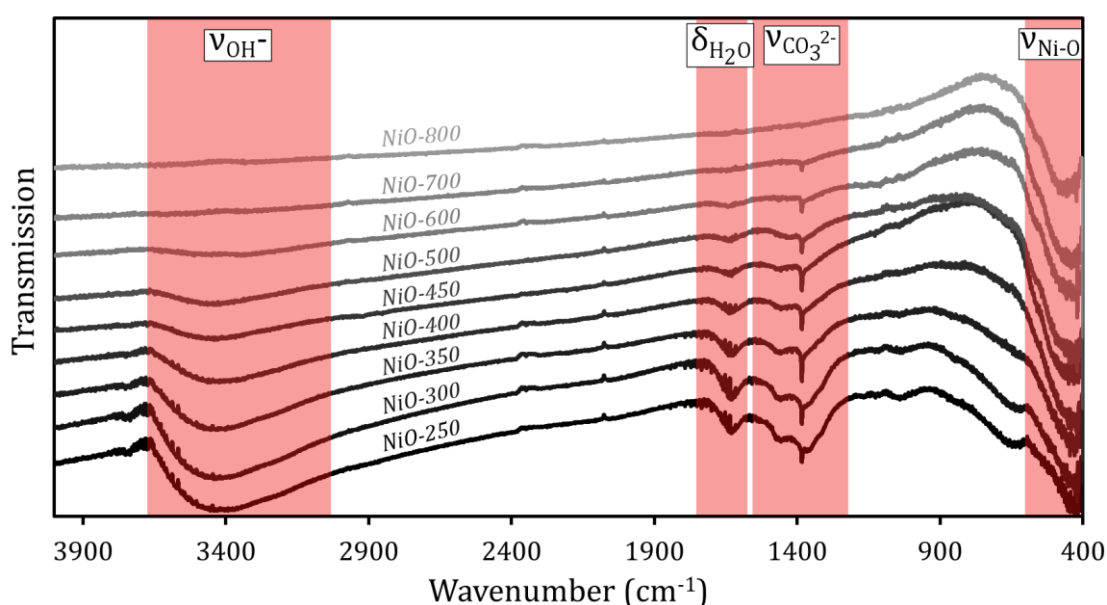


Figure III.15 : Spectres IR des échantillons NiO-XX préparés de 250 à 800 °C

Cependant, les bandes intenses $\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ et ν_{OH^-} présentes pour les échantillons synthétisés à basse température disparaissent lorsque cette dernière augmente. Sachant que les matériaux tels que NiO-250 ou NiO-300 (par exemple) sont formés de nanoparticules, contrairement à NiO-800, nous pouvons alors nous interroger sur l'impact de la taille des particules sur la présence de ces trois bandes. En effet, un matériau sous forme de nanoparticules, ou possédant une grande surface spécifique, aura fortement tendance à s'hydrater ou se carbonater en surface. Comme pour le précurseur, il est difficile de quantifier la quantité exacte d'espèces chimisorbées, cependant l'intensité de la bande des OH⁻ semble être beaucoup plus importante et prédominante sur celle des carbonates. Dans des conditions ambiantes de travail, et pour des raisons de passivation de surface, la présence de groupements OH⁻ et CO₃²⁻ impliquerait une formulation chimique des nanoparticules de "NiO" se rapprochant plus par équilibre des charges à NiO_{1-x}(OH)_x(CO₃)_{x/2}, avec sur-stœchiométrie en oxygène. En revanche, plus la taille de particule augmente, plus la surface spécifique diminue et moins d'espèces chimiques seront adsorbées en surface. D'où l'absence des vibrations OH⁻ ou CO₃²⁻ sur l'échantillon NiO-800.

III.3.b.4 Détermination du taux de lacunes de Ni

Afin de mettre en évidence l'excès d'oxygène détecté par IR dans les nanoparticules de "NiO", la valeur du taux d'oxygène (%wt O) déterminée par dosage LECO en fonction de la température de synthèse est présenté en figure III.16. Celui-ci montre des taux d'oxygène supérieurs (jusqu'à 26,8 % à 250°C) au pourcentage massique théorique de NiO stœchiométrique égal à 21,41 % (représenté en ligne pointillée) pour les basses températures ($\leq 400^\circ\text{C}$). Puis lorsque la température augmente, le pourcentage massique d'oxygène tend vers celui de NiO stœchiométrique. Cependant, ce fort taux d'oxygène est-il dû à un excès d'oxygène dans le matériau (NiO_{1+x}) ou à un déficit en nickel (Ni_{1-x}O) ? Dans les deux cas, ceci est en accord avec les analyses IR où l'excès d'oxygène pourrait être attribué, *a priori*, aux groupements OH⁻ ou CO₃²⁻ en surface des particules (NiO). Ainsi, plus la particule est petite, plus le taux d'hydroxyde ou de carbonate est élevé, plus la non-stœchiométrie est forte.

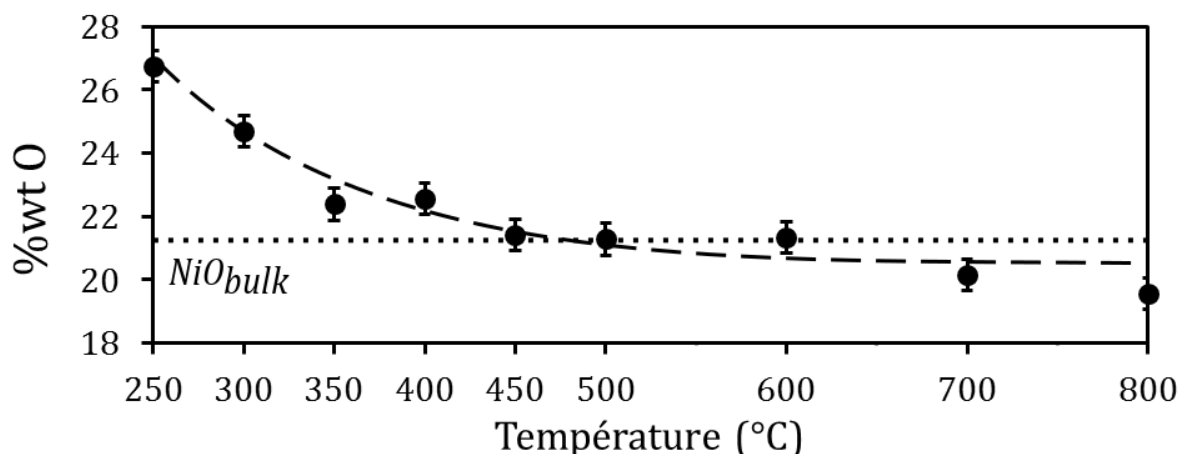


Figure III.16 : Evolution du pourcentage massique d'oxygène (%wt O) en fonction de la température de décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ sous air. La courbe en tirets rend compte de la tendance d'évolution.

Pour connaître l'origine de cette forte non-stœchiométrie aux basses températures de synthèse, des mesures de densité ont été effectuées sur les matériaux NiO-XX. Elles ont permis de mettre en évidence une non-stœchiométrie métallique dans le solide. En effet, la formule chimique et la maille cristalline des matériaux étant connues, l'identification du type de défaut repose sur la comparaison directe entre la densité mesurée et la densité théorique. La variation de densité est d'autant plus importante que les types de défauts sont soit des lacunes métalliques, soit des atomes métalliques en insertion. Ainsi, l'évolution des densités en fonction de la température et des tailles des cristallites est représentée en figure III.17. Notons que, dans le cas de cette étude, les mesures de densité sont réalisées juste après celles de surface spécifique. Ainsi, l'échantillon étant totalement dégazé, nous limitons au maximum des phénomènes d'hydratation de surface pouvant impacter les résultats.

Les valeurs de densité pour les échantillons préparés en dessous de 600°C sont inférieures à la densité théorique de NiO stœchiométrique (6,81). Plus particulièrement, pour des températures de synthèse inférieures à 350°C, les valeurs de densité sont nettement inférieures (entre 5,14 et 5,82) à celles attendues. Puis quand la température augmente, les densités évoluent jusqu'à atteindre la densité théorique de 6,81 à 600°C. De ce fait, les faibles densités mesurées sur les différents NiO-XX synthétisés à des températures inférieures à 600 °C indiquent la formation de NiO déficitaire en nickel. Dans l'hypothèse d'un NiO stœchiométrique en oxygène, la formulation serait alors Ni_{1-x}O . De plus, cette évolution peut également être décrite en fonction de la taille des cristallites calculée. Ainsi, plus une particule est petite et plus la non-stœchiométrie en nickel est favorisée⁷⁰. Cet effet a déjà été reporté sur Zn_{1-x}O fortement déficitaire en zinc ($V_{\text{Zn}} > 15\%$) pour des nanoparticules de 5-10 nm⁵⁵.

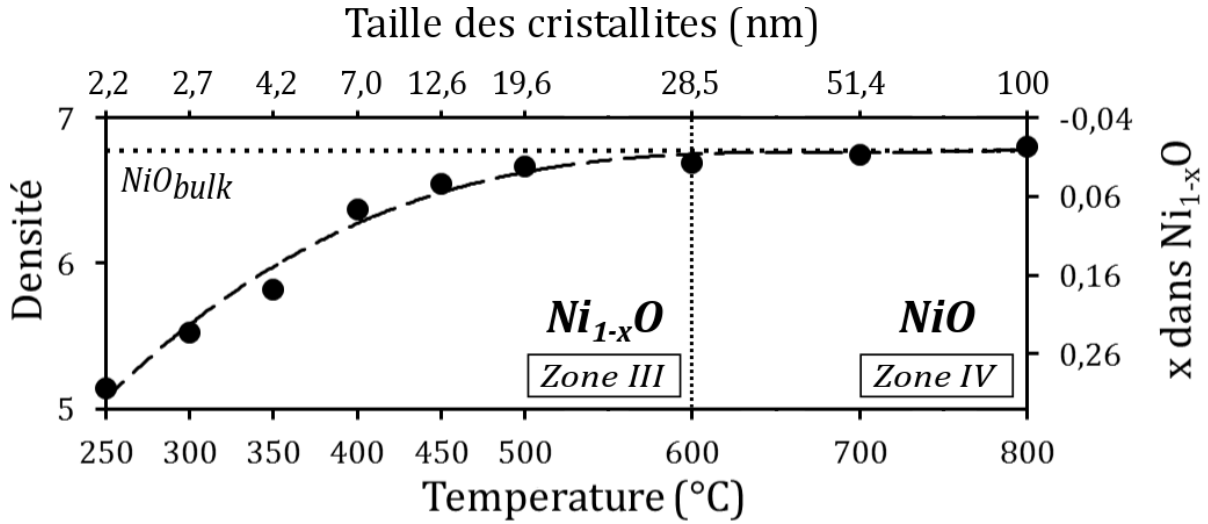


Figure III.17 : Evolution de la densité et du taux de lacune en fonction de la température de décomposition de $Ni_3O_2(OH)_4$ sous air et des tailles des cristallites des "NiO" synthétisés. La ligne en tiret correspond à la tendance d'évolution des données expérimentales

Les mesures de densité permettent également d'estimer le taux de lacunes en nickel. Pour ce faire, la masse molaire de l'échantillon $Ni_{1-x}O$ est calculée suivant la relation :

$$d_{exp} = \frac{Z * M_{compo}}{N_A * V_{aff}} \quad (\text{Eq. III.5})$$

On en déduit alors le taux de lacunes (x) dans $Ni_{1-x}O$ suivant l'équation :

$$x = 1 - \frac{M_{compo} - M_O}{M_{Ni}} \quad \text{d'où} \quad d_{exp} = \frac{Z * (1 - x) * M_{Ni} + M_O}{N_A * V_{aff}} \quad (\text{Eq. III.6})$$

avec Z le nombre de motifs par maille (= 4), M_{compo} la masse molaire du composé (= $(1-x)M_{Ni} + M_O$), N_A le nombre d'Avogadro, V_{aff} le volume de maille affiné et M_O et M_{Ni} les masses molaires de l'oxygène et du nickel respectivement.

Pour les échantillons sous forme de nanoparticules (< 5 nm), la non-stœchiométrie en nickel est évaluée entre 15 et 30 %. Pour des particules de tailles comprises entre 5 et 20 nm, le taux de lacunes métalliques est de 0,08 à 0,03. Enfin, pour des tailles supérieures à 20 nm, le taux de lacunes tend vers 0, soit NiO stœchiométrique. Il est donc possible, en contrôlant les tailles des particules, de modifier la concentration des lacunes de nickel dans NiO. Ces résultats confortent le mécanisme de décomposition de $Ni_3O_2(OH)_4$ proposé en figure III.9, à savoir, pour des décompositions du précurseur de nickel entre 250 et 600°C (Zone III), $Ni_{1-x}O$

nanoparticulaire est formé. Au-delà de 600°C, l'oxyde de nickel tend vers la stœchiométrie de 1 Ni pour 1 O (Zone IV).

Tableau III.2 : Récapitulatif des pourcentages massiques d'oxygène, des densités, des taux de lacunes de nickel calculés, des volumes de maille affinés et des compositions chimiques à différentes températures de décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

<i>T (°C)</i>	<i>wt. O (%)</i>	<i>Densité</i>	<i>Taux de lacune de Ni</i>	<i>Volume de maille affiné (Å³)</i>	<i>Composition chimique</i>
250	26,75	5,14	0,30	73,09	$\text{Ni}^{2+}_{0,10}\text{Ni}^{3+}_{0,60}\text{O}$
300	24,69	5,52	0,23	73,29	$\text{Ni}^{2+}_{0,31}\text{Ni}^{3+}_{0,46}\text{O}$
350	22,39	5,82	0,18	73,06	$\text{Ni}^{2+}_{0,46}\text{Ni}^{3+}_{0,36}\text{O}$
400	22,55	6,37	0,08	72,92	$\text{Ni}^{2+}_{0,76}\text{Ni}^{3+}_{0,16}\text{O}$
450	21,42	6,55	0,05	72,88	$\text{Ni}^{2+}_{0,85}\text{Ni}^{3+}_{0,10}\text{O}$
500	21,28	6,67	0,03	72,89	$\text{Ni}^{2+}_{0,91}\text{Ni}^{3+}_{0,06}\text{O}$
600	21,35	6,69	0,02	72,88	$\text{Ni}^{2+}_{0,94}\text{Ni}^{3+}_{0,04}\text{O}$
700	20,16	6,75	0,01	72,92	$\text{Ni}^{2+}_{0,97}\text{Ni}^{3+}_{0,02}\text{O}$
800	19,56	6,80	0,00	72,96	$\text{Ni}^{2+}_1\text{Ni}^{3+}_0\text{O}$

Le tableau III.2 récapitule l'ensemble des données sur les caractérisations et les analyses des compositions. En plus des données déjà présentées auparavant, les compositions chimiques, basées sur les densités, en fonction du taux de Ni^{2+} et de Ni^{3+} et en considérant uniquement l'oxygène comme anion sont proposées (ainsi que l'électronégativité de la formulation). Nous nous plaçons ici dans l'hypothèse de matériaux stœchiométriques en oxygène et sans groupement OH^- ou CO_3^{2-} en surface. Cette grande approximation permet d'obtenir une première idée du rapport $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ dans des nanoparticules de formulation $\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_{2x/3}\text{O}$. Ces compositions montrent l'évolution d'un Ni_{1-x}O riche en Ni^{3+} se réduisant progressivement avec la température vers NiO stœchiométrique "purement Ni^{2+} ". Cependant, en considérant les groupements OH^- ou CO_3^{2-} comme anions, le taux de Ni^{3+} et Ni^{2+} est susceptible d'être légèrement modifié. La composition réelle des échantillons "NiO" combinerait à la fois la valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, associée aux lacunes de nickel (densité) et l'excès d'oxygène (IR, dosage d'oxygène) pour former un $\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_{2x/3}\text{O}_{1-x}[(\text{OH})_{2-y}(\text{CO}_3)_{y/2}]_x$ ou x et y varient en fonction de la taille des particules.

Il semblerait que beaucoup de données soient reliées aux tailles des particules. En effet, pour des particules nanométriques, les matériaux sont excédentaires en oxygène, peu dense, fortement lacunaire avec présence non négligeable de groupements OH^- (et CO_3^{2-}) et probablement riche en Ni^{3+} . Puis, lorsque les tailles augmentent avec la température de

synthèse, tous ces "défauts" tendent à disparaître. De ce fait, une nanoparticule aura tendance à présenter systématiquement une stœchiométrie différente de celle du matériau bulk. Est-il alors possible d'expliquer pour quelle raison les nanoparticules favorisent-elles la non-stœchiométrie et de prévoir son évolution en fonction de la taille ? Nous proposerons dans le paragraphe III.4 un modèle particulière permettant de mettre en évidence les défauts de stœchiométrie dans les nanoparticules.

III.4 Corrélation entre lacunes de nickel et tailles de particule : Modèle cœur-coquille

III.4.a Structure cœur-coquille d'une particule

Comme abordé dans le paragraphe III.3.b.4, un matériau nanostructuré tel que NiO est plus enclin à être non-stœchiométrique en nickel qu'en oxygène. Cependant, peut-on expliquer des taux de lacunes aussi élevés ($V_{Ni} = 20-30 \%$ pour des particules de 2 à 3 nm) ? Si oui, où se situent-elles dans le matériau ? A première vue, deux possibilités sont envisageables pour la répartition de ces lacunes. Soit une répartition homogène dans le "bulk" du matériau, soit une répartition en surface de la particule. En 2014, A. Renaud *et al.* proposent une structure de $Zn_{1-x}O$ avec localisation des lacunes métalliques en surface des nanoparticules⁵⁵. Ce modèle s'appuie notamment sur des calculs DFT des énergies de formation des lacunes de Zn et O en surface et dans le "bulk" de ZnO. Ceux-ci prédisent que, dans des conditions riches en oxygène, la formation de lacunes de zinc en surface de la nanoparticule est plus favorable qu'en son cœur (et nettement plus favorable à la formation de lacunes d'oxygène en surface ou dans le "bulk" de la particule). De ce fait, le système gagne en stabilité si la lacune métallique est localisée à sa surface plutôt qu'en son cœur. Cela signifie que les surfaces seront naturellement riches en oxygène et pauvres en métal (explicable pour des raisons de passivations de surface). Le même raisonnement a été appliqué au système $Ni_{1-x}O$ et la structure est présentée figure III.18.

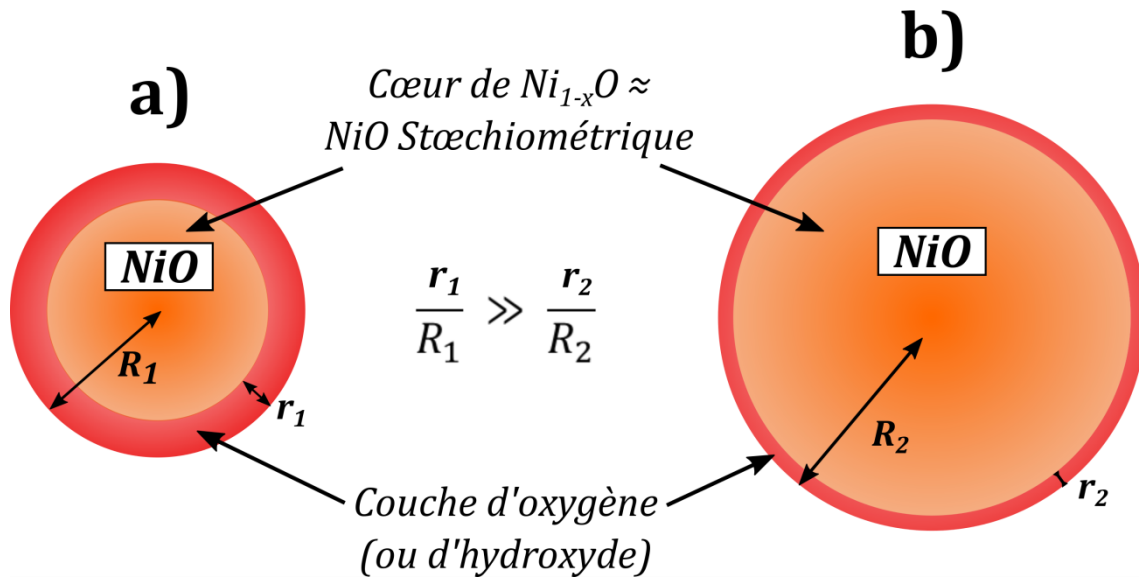


Figure III.18 : Représentation d'une structure "cœur-coquille" pour une particule a) de taille inférieure à une particule b)

Dans cette structure "cœur-coquille" nous décomposons une particule en deux parties distinctes, à savoir un cœur de $Ni_{1-x}O$ probablement légèrement non stœchiométrique (d'où une conduction de type p) avec une surface riche en oxygène. Dans des conditions oxydantes (décomposition d'un précurseur riche en oxygène $N_3O_2(OH)_4$ sous air), il est raisonnable de prévoir que la surface des échantillons NiO synthétisés soit composée d'une couche d'atomes d'oxygène ou de groupements hydroxyle dépeuplée en élément métallique. Ainsi, pour une nanoparticule (Fig. III.18.a), le rapport de l'épaisseur de la couche (r_1) sur le rayon de la particule (R_1) sera grand. Pour une particule de dimension (R_2) plus grande (Fig. III.18.b), le rapport r_2/R_2 sera dans ce cas plus petit.

Dans le but d'élaborer un modèle "cœur-coquille" semblable à celui de $Zn_{1-x}O$, nous approximerons la densité du cœur à celle de NiO "bulk" à 6,81. La densité de la couche est calculée (Eq. III.5) en considérant la structure de NiO ($Z = 4$, $V_{aff} = 72,8 \text{ \AA}$) uniquement composé d'oxygène ($M_{compo} = M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$) sans atome de nickel. La valeur de la densité est ainsi calculée à 1,46 (bien en deçà de celle de NiO). De ce fait, en fonction de la taille d'une particule, la contribution de la couche sur la densité de la particule sera d'autant plus importante que le rapport r/R sera grand. Cette première approche semble plutôt être en bon accord avec nos résultats expérimentaux (Fig. III.17). A savoir, d'un côté des nanoparticules de $Ni_{1-x}O$ peu denses avec une couche d'oxygène prépondérante (vis-à-vis du cœur), puis de l'autre côté, des particules au-delà de 100 nm avec une couche d'oxygène négligeable et une densité égale à celle du cœur (6,81).

III.4.b Modèle cœur-coquille avec variable libre

Est-il alors possible d'élaborer un modèle théorique permettant de prévoir l'évolution de la densité et de ce fait, le taux de lacunes, en fonction de la taille d'une particule de NiO ? Si oui, est-il possible de le faire corrélérer avec des données expérimentales ? Un premier modèle identique à celui de $Zn_{1-x}O$, a été réalisé. Ce modèle "cœur-coquille" permet de calculer la densité d'une particule (d_{calc}) basée sur l'addition de la densité du cœur de NiO stœchiométrique et de celle de la couche d'oxygène en fonction des rayons R et r selon l'équation III.7 :

$$d_{calc} = \frac{1,46 * (R^3 - (R - r)^3)}{R^3} + \frac{6,81 * (R - r)^3}{R^3} \quad (\text{Eq. III.7})$$

Ainsi, dans l'approximation de particules sphériques et dispersées, nous pouvons remonter à la surface spécifique (S_{BET}) en fonction d'une taille de particule donnée ($= 2R$) :

$$S_{BET} = \frac{6}{d_{calc} * 2R} \quad (\text{Eq. III.8})$$

Ce modèle possède donc une variable libre, r le rayon de la couche, qui a été déterminé à partir des courbes d'évolution de la densité en fonction des tailles de cristallite (III.19.a) ou de la surface spécifique (Fig. III.19.b). En ajustant le rayon de la couche de 0 Å (pas de coquille, $d_{calc} = 6,81$) à quelques Angströms, le modèle vient "fitter" les données expérimentales. Dans le cas de l'évolution de la densité en fonction de la taille des cristallites, le meilleur fit a été obtenu avec $r = 1,3$ Å. Alors que, en fonction de la surface spécifique, le meilleur fit a été obtenu avec $r = 2,5$ Å. Cette différence peut être attribuée, dans le premier cas cité, à la DRX qui prend en compte plus l'état "bulk" du matériau plutôt que la surface d'où une sous-estimation de r . Alors que, pour le deuxième cas, l'agglomération de la poudre fait chuter les valeurs de surface spécifique au contraire du modèle, établi pour des particules dispersées. La variable r est donc probablement surestimée. Ainsi en moyennant les deux valeurs, le rayon de la couche a été estimé à 1,9 Å, soit proche de la liaison Ni-O dans NiO ou Ni(OH)₂ à 2,1 Å. Ce premier modèle nous a donc permis de comprendre que la couche d'oxygène de surface serait une mono-couche, identique quelle que soit la taille de la particule ($r_1=r_2$) passivant la surface des nanoparticules.

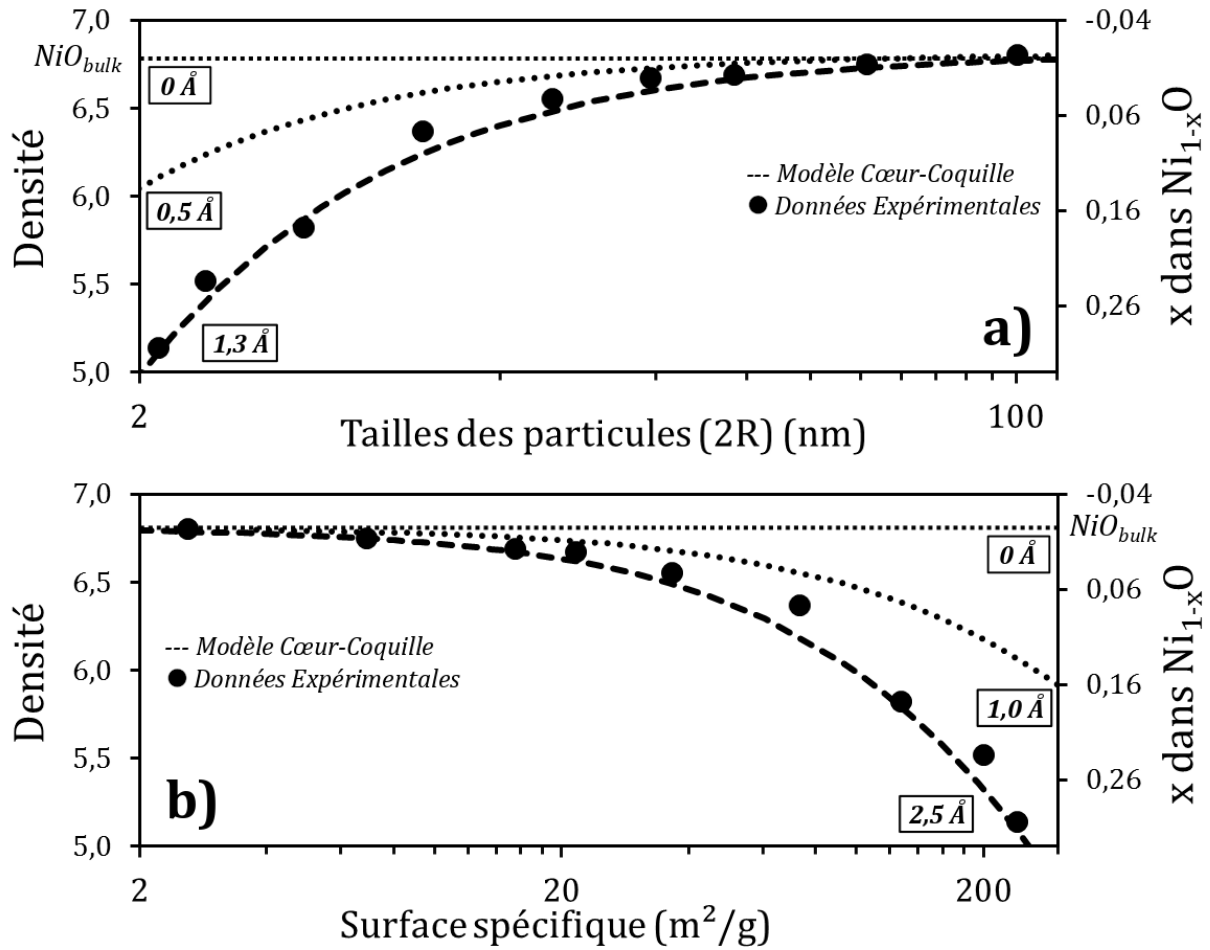


Figure III.19 : Evolution de la densité en fonction de a) les tailles des particules et b) la surface spécifique pour les données expérimentales (point noir) et le modèle cœur-coquille (tiret) pour différentes valeurs de r (Å)

III.4.c Modèle cœur-coquille sans variable libre

Ainsi, dans l'optique d'établir un modèle "cœur-coquille" sans variable libre, un nouveau modèle a été développé. Celui-ci est basé sur la croissance de la plus petite unité de la structure cubique de NiO, l'octaèdre $[NiO_6]$. Dans la maille élémentaire cubique de type NaCl, ces plans d'atomes d'oxygène correspondent aux plans (111) (soit la diagonale de l'octaèdre égale au paramètre de maille a). La première étape de croissance consiste à ajouter les atomes de nickel aux 6 atomes d'oxygène de l'octaèdre, puis de passiver ces atomes en les coordonnant de nouveau à 6 atomes d'oxygène. A chaque étape de croissance, l'octaèdre $[Ni_xO_y]$ se termine en surface par une couche d'oxygène (sur les 8 faces de l'octaèdre) (Fig. III.20). Ainsi, l'octaèdre se compose bien d'un cœur de NiO stœchiométrique et en surface d'une mono couche d'oxygène (soit un plan d'oxygène).

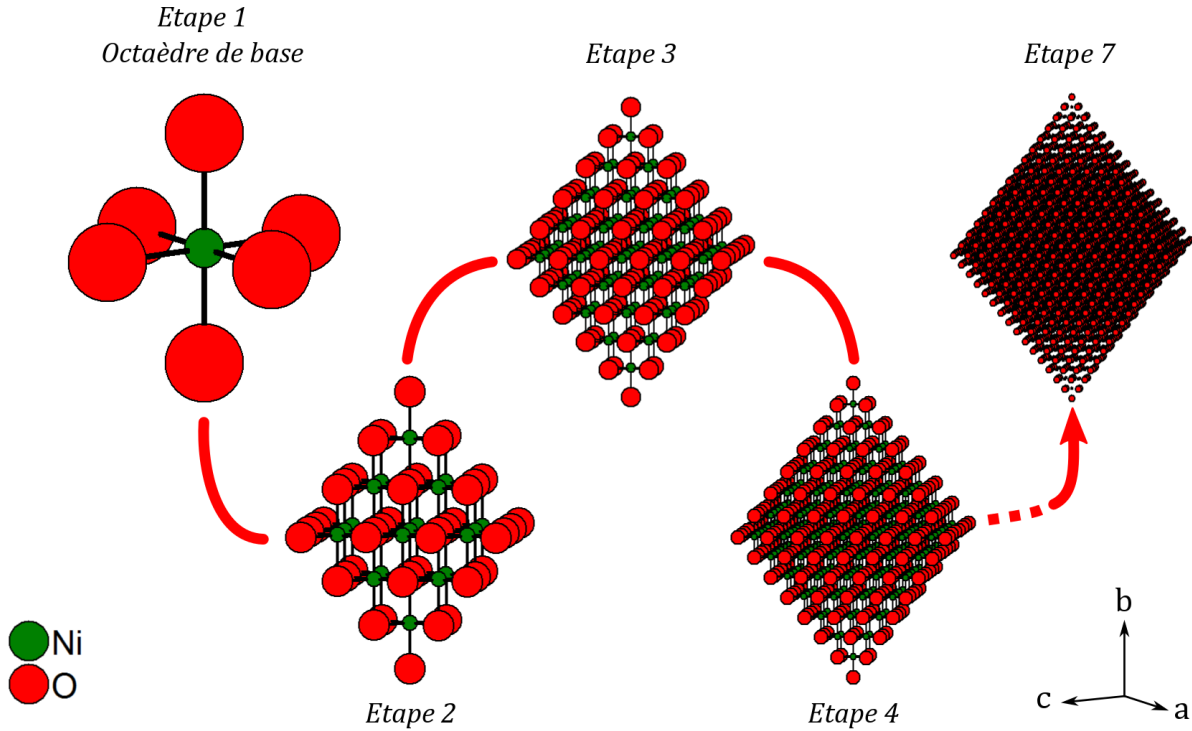


Figure III.20 : Etape de croissance d'un octaèdre de base $[\text{NiO}_6]$ terminé en surface par des plans d'oxygène

A chaque étape de croissance de l'octaèdre, nous pouvons déterminer le nombre d'atomes de nickel, d'oxygène et calculer ainsi la stœchiométrie. De plus, connaissant les masses molaires et les rayons ioniques des différents anions/cations, nous pouvons calculer le volume et la masse de l'octaèdre ainsi que sa densité.

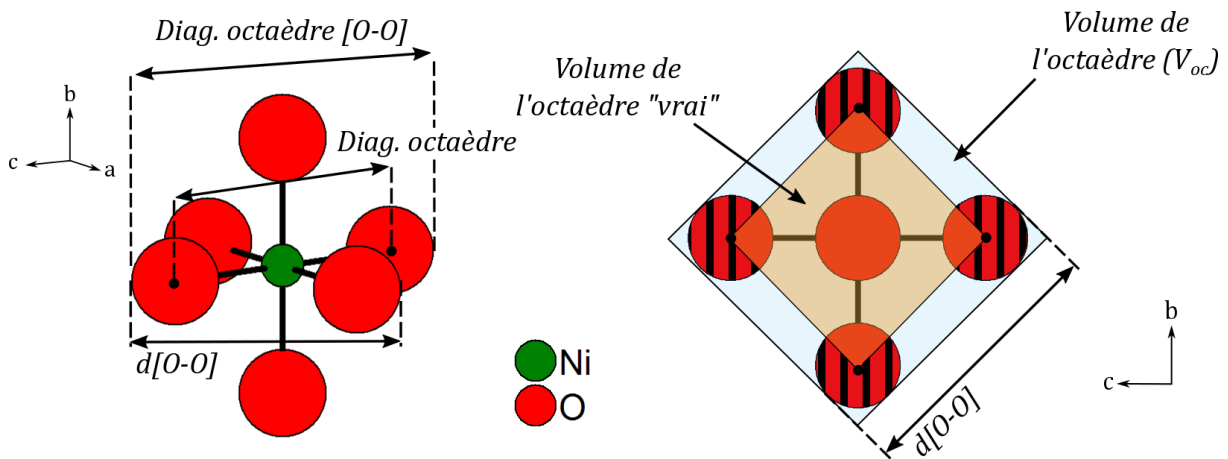


Figure III.21 : Octaèdre de base $[\text{NiO}_6]$ et quelques grandeurs caractéristiques associées

Avant de faire la démonstration de ce modèle, définissons quelques grandeurs sur un octaèdre de base $[\text{NiO}_6]$ (Fig. III.21). Les rayons ioniques de Ni^{2+} et O^{2-} dans une structure de type NaCl, avec une coordination 6, sont $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$ et $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$ respectivement selon les tables de Shannon. Nous définissons la diagonale (Diag. Octa), comme la diagonale du volume

"vrai" de l'octaèdre (soit le paramètre de maille a dans la structure NaCl (= 4,18 Å)). $n(O)$ et $n(Ni)$ sont le nombre d'atomes d'oxygène et de nickel présents sur cette diagonale (soit 2 et 1 respectivement dans le cas de $[NiO_6]$). La distance entre deux oxygènes présents sur les extrémités des arêtes de l'octaèdre est définie par $d[O-O]$ (Eq. III.9). Il est important de considérer pour cette distance $d[O-O]$ le rayon ionique de l'oxygène. En effet, de prime abord, le volume "vrai" d'un octaèdre se calcule en considérant les centres des atomes. Cependant, si tel était le cas, une partie de la masse de ces atomes ne serait plus comprise dans ce volume "vrai" (partie des atomes hachurée). La densité serait alors largement surestimée (à 21,15). Pour calculer la densité d'un octaèdre isolé, nous considérons le volume le plus petit possible, contenant le volume total des atomes (en bleu, Fig. III.21). Il nous faut donc faire une approximation en prenant en compte la totalité de la dimension de l'oxygène et non pas se limiter à la distance entre les centres. Définir la densité exacte d'un octaèdre est extrêmement compliqué et ne possède pas de réelle signification. Ceci est juste un outil de base pour élaborer un modèle "cœur-coquille" purement mathématique. Ainsi, le volume de l'octaèdre (V_{octa}) est calculé selon (Eq. III.10) :

$$d[O - O] = \frac{Diag. Octa}{\sqrt{2}} + 2 * r(O^{2-}) \quad (Eq. III.9)$$

$$V_{octa} = \frac{\sqrt{2}}{3} * (d[O - O])^3 \quad (Eq. III.10)$$

Le nombre d'atomes de nickel et d'oxygène est calculé à l'aide d'une suite mathématique nommée nombre octaédrique (O_n). Dans un octaèdre formé d'un empilement compact de sphère, le nombre octaédrique permet de calculer le nombre de sphères que compose cet octaèdre. Il est défini, en fonction de n , le nombre de sphère sur la diagonale de l'octaèdre, suivant la formule :

Figure III.22 : Image d'un octaèdre constitué de 146 billes



$$O_n = \frac{2n^3 + n}{3} \quad (Eq. III.11)$$

Appliqué à notre cas, la variable n sera le nombre d'atomes d'oxygène ($n(O)$) ou de nickel ($n(Ni)$) sur la diagonale de l'octaèdre. En effet, dans le cas d'une structure NaCl, les deux atomes possèdent un environnement octaédrique. A chaque étape de croissance, l'oxygène et le nickel décrivent donc deux octaèdres distincts imbriqués l'un dans l'autre (Fig. III.20). Selon notre

modèle, une mono couche d'oxygène vient terminer chaque face de l'octaèdre. L'octaèdre d'oxygène possède donc une étape de croissance supplémentaire par rapport à celui du nickel soit $n+1(O) = n(Ni)$. De plus, une étape de croissance correspond à l'ajout de 2 atomes O et Ni sur la diagonale (étape 1 : $n(Ni) \rightarrow$ étape 2 : $n+2(Ni)$). Ainsi, le nombre d'atomes d'oxygène et de nickel peut donc être calculé de manière indépendante à chaque étape de croissance. Connaissant le nombre d'atomes de nickel et d'oxygène (Nb At. Ni et Nb At. O respectivement), leur masse molaire ($M_{Ni} = 58,693 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_O = 15,9994 \text{ g.mol}^{-1}$) et le volume de l'octaèdre (V_{octa}), nous pouvons calculer la densité de celui-ci :

$$d_{calc} = \frac{Nb \text{ At. O} * 15,9994 + Nb \text{ At. Ni} * 58,693}{N_A} * \frac{1}{V_{octa}} \quad (\text{Eq. III.12})$$

avec N_A , la constante d'Avogadro ($\approx 6,022.10^{23}$)

Le pourcentage de lacunes de nickel est quant à lui calculé selon (Eq. III.13) :

$$\% \text{ Lacune Ni} = 1 - \frac{Nb \text{ At. Ni}}{Nb \text{ At. O}} * 100 \quad (\text{Eq. III.13})$$

Tableau III.3 : Récapitulatif des données calculées à l'aide du modèle de croissance d'un octaèdre de base $[NiO_6]$

$n(O)$	$n(Ni)$	Diag. Octa (nm)	$d[O-O]$ (cm)	Nb At. (O)	Nb At. (Ni)	%Lacune (Ni)	V_{octa} (cm ⁻³)	Densité calculée
2	1	0,42	$5,8.10^{-8}$	6	1	83,3	$9,0.10^{-22}$	2,86
4	3	1,25	$1,2.10^{-7}$	44	19	56,8	$7,5.10^{-22}$	4,04
6	5	2,09	$1,8.10^{-7}$	146	85	41,8	$2,6.10^{-21}$	4,76
8	7	2,92	$2,3.10^{-7}$	344	231	32,8	$6,1.10^{-21}$	5,19
10	9	3,76	$2,9.10^{-7}$	670	489	27,0	$1,2.10^{-20}$	5,47
12	11	4,59	$3,5.10^{-7}$	1156	891	22,9	$2,1.10^{-20}$	5,67
14	13	5,43	$4,1.10^{-7}$	1834	1469	19,9	$3,3.10^{-20}$	5,82
		:						
242	241	100,7	$7,1.10^{-6}$	94.10^5	93.10^5	1,2	$1,7.10^{-16}$	6,75
		:						
960	959	400,6	$2,8.10^{-5}$	59.10^7	59.10^7	0,3	$1,1.10^{-14}$	6,79

Sont résumées en tableau III.3 les données caractéristiques, nommées ci-dessus, de la croissance d'un octaèdre de base $[\text{NiO}_6]$. Celles-ci sont données pour des tailles d'octaèdre inférieures à 6 nm, puis à environ 100 et 400 nm. Ce tableau montre, à première vue, un comportement identique au modèle cœur-coquille d'une particule présentée au paragraphe III.4.a. A savoir une évolution progressive de la densité en fonction de la taille de l'octaèdre jusqu'à tendre vers celle de NiO stœchiométrique (6,81) pour 100 nm à 6,75 puis 6,79 pour 400 nm. Cette évolution est concomitante avec la diminution du taux de lacunes de nickel dans l'octaèdre passant de taux relativement élevés (au-delà de 20 % pour des octaèdres de tailles inférieures à 6 nm) à des pourcentages de lacunes métalliques quasi-négligeables pour des tailles supérieures à 100 nm ($\leq 1,2\%$). Dans le but de comparer maintenant le modèle octaédrique avec l'expérimentation, l'évolution de la densité et du pourcentage de lacunes est tracée figure III.23, en fonction des tailles de particules calculées. Dans le cas des données expérimentales (points rouges et bleus), les tailles de particules calculées correspondent aux tailles de cristallite (le diamètre de celles-ci). Dans le cas du modèle (tirets rouges et bleus), les tailles de l'octaèdre calculées correspondent à la diagonale de l'octaèdre (Diag. Octa) + le rayon ionique des atomes d'oxygène (soit $2r(\text{O}^{2-}) = 0,28 \text{ nm}$). Cette nouvelle taille est nommée Diag. Octa [O-O], Fig III.21).

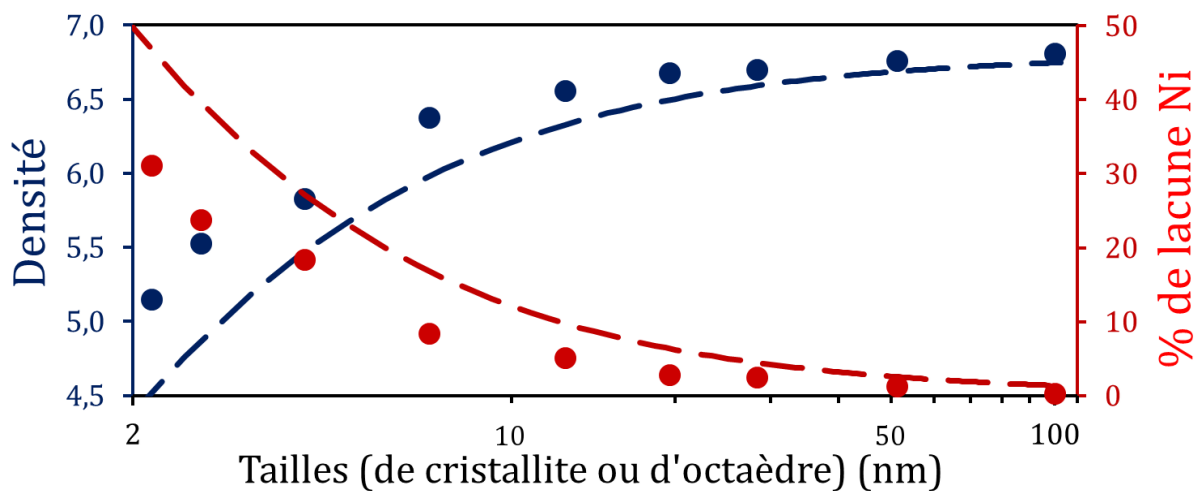


Figure III.23 : Comparaison de l'évolution de la densité (en bleu) et du pourcentage de lacunes (en rouge) entre les données expérimentales (points) et le modèle octaédrique (tirets)

La comparaison directe entre modèle et expérimentation nous montre, comme attendu, une évolution similaire. Cependant, que ce soit pour la densité ou pour le pourcentage de lacunes de nickel, le modèle ne s'accorde pas correctement avec les données expérimentales. Néanmoins, les tendances d'évolution sont identiques. Ceci prouve que notre modèle, sans variable libre, est cohérent. Ce modèle est dit sans variable libre puisque, en choisissant volontairement de passiver l'octaèdre en surface par une mono couche d'oxygène, l'épaisseur de

celle-ci est directement intégrée au modèle Il n'est donc pas nécessaire de déterminer une quelconque épaisseur (r) de cette même couche.

III.4.d Modèle cœur-coquille octaédrique modifié

Le problème majeur du modèle "cœur-coquille octaédrique" présenté dans le paragraphe précédent est la forme des objets considérés. En effet, dans le cas des données expérimentales, celles-ci sont basées sur des particules sphériques (détectées par analyses MET). Notre modèle est, bien évidemment, un octaèdre. Une telle différence de morphologie peut raisonnablement être à l'origine des différences décelées sur la figure III.23. L'objectif ici sera donc de transformer un octaèdre en sphère. Cependant, à taille équivalente (correspondant à la diagonale dans l'octaèdre et au diamètre dans une sphère), le volume de la sphère est trois fois supérieur à celui de l'octaèdre. Ce qui peut impacter considérablement les valeurs de densité et fausser le modèle.

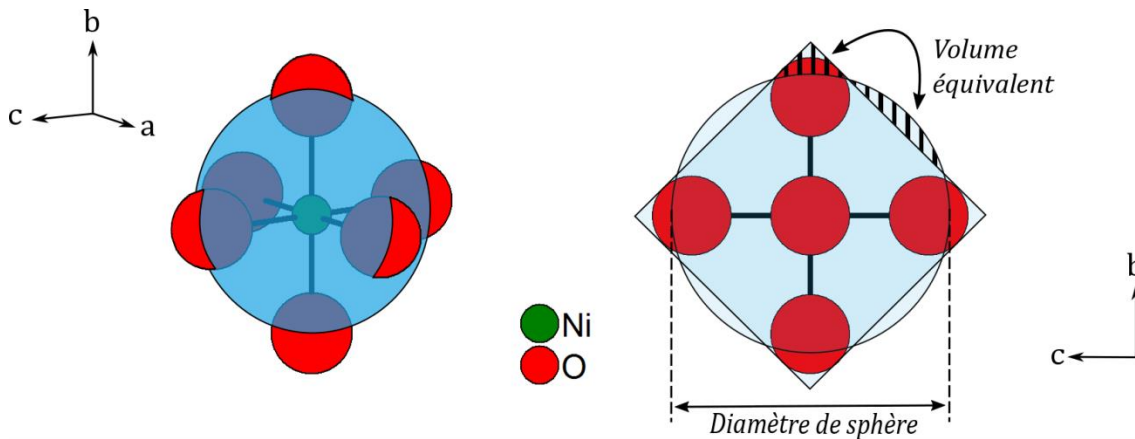


Figure III.24 : Représentation d'une sphère dans un octaèdre de base $[NiO_6]$ à volume équivalent

A contrario, si nous considérons le volume d'un octaèdre équivalent au volume d'une sphère, le diamètre de celle-ci sera alors légèrement inférieur à celui de l'octaèdre, comme le montre la figure III.24. Ainsi, à volume équivalent ($V_{octa} = V_{sphère}$) on peut calculer le diamètre de la sphère $D_{sphère}$ selon l'équation :

$$D_{sphère} = 2 * \left(\frac{3 * V_{octa}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. III.14})$$

En prenant en compte ces nouvelles valeurs de tailles de particules calculées ($D_{sphère}$), nous pouvons tracer les nouvelles évolutions de la densité et du pourcentage de lacunes en fonction de $D_{sphère}$, puis les comparer aux données expérimentales (Fig. III.25).

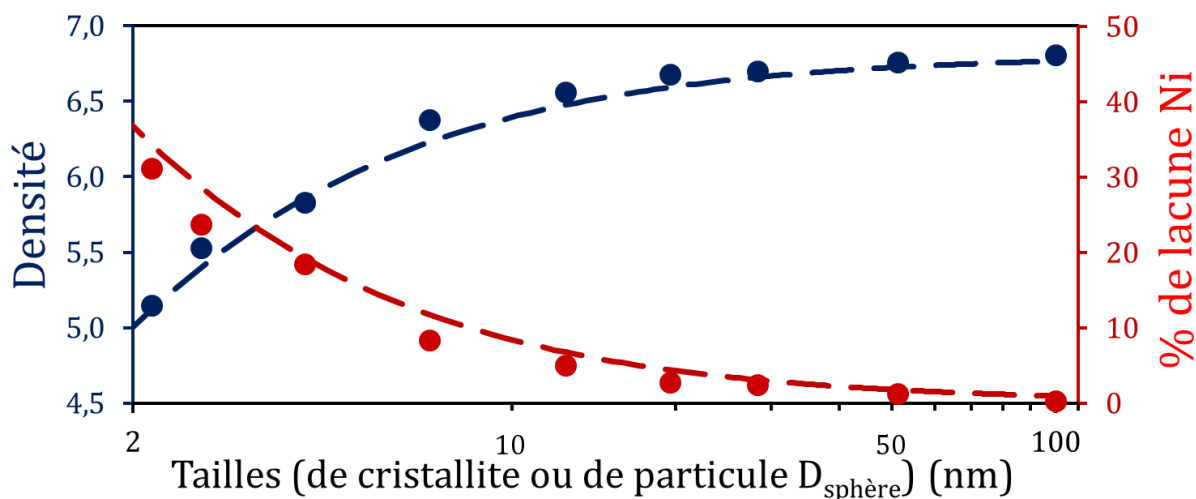


Figure III.25 : Comparaison de l'évolution de la densité (en bleu) et du pourcentage de lacunes (en rouge) entre les données expérimentales (points) et le modèle octaédrique modifié (tirets)

Les modifications apportées au modèle cœur-coquille octaédrique montre une amélioration de la corrélation entre modèle et expérience. En effet, l'évolution de la densité ou du taux de lacunes de nickel du modèle suit maintenant parfaitement la tendance d'évolution des points expérimentaux. Un résultat similaire a été obtenu pour un octaèdre et une sphère de surface équivalente, le principe restant identique. Ceci montre que les approximations de départ concernant la forme de l'objet (octaèdre), le calcul du volume de celui-ci (V_{octa}) et le cœur de Ni_{1-x}O supposé stœchiométrique, nous ont conduit, après ajustement, à l'élaboration d'un modèle mathématique "cœur-coquille" en très bonne adéquation avec l'expérimentation.

Notons qu'à l'heure actuelle, aucun modèle prenant directement en compte une sphère passivée en surface par une couche d'oxygène n'a pu être développé. Les problèmes majeurs subsistants sont la détermination d'un motif de base, le calcul du volume d'une sphère elle-même composée de sphères plus petites et la détermination du nombre d'atomes.

Nous avons donc mis en place un nouveau modèle, sans variable libre, qui permet de mettre en évidence la formation de nanoparticules d'oxyde de nickel selon une structure "cœur-coquille". Celle-ci décompose une particule en un cœur de NiO stœchiométrique et une mono couche d'oxygène venant naturellement passiver la surface de la particule. A l'état nanométrique, la contribution de cette passivation de surface est telle, qu'elle modifie drastiquement la composition chimique de NiO. A l'état "bulk", la composition chimique macroscopique est dominée par le cœur de NiO. De plus, le modèle "cœur-coquille" permet de prévoir les états intermédiaires s'étendant sur une large gamme de tailles de particules (de 2 à 100 nm). Suivant ce modèle, il est donc possible de contrôler la non-stœchiométrie dans Ni_{1-x}O en fonction de la taille des nanoparticules. En réalité, nous pouvons supposer que cette non-

stœchiométrie n'est pas la non-stœchiométrie inhérente au cœur (probablement légèrement déficitaire en nickel, rendant compte de la conductivité de type p), mais bien une non-stœchiométrie de composition. Ceci confirme alors que, lorsque la taille d'une particule est modifiée, la composition chimique peut singulièrement être modifiée (Fig. III.26) par des phénomènes de passivation.

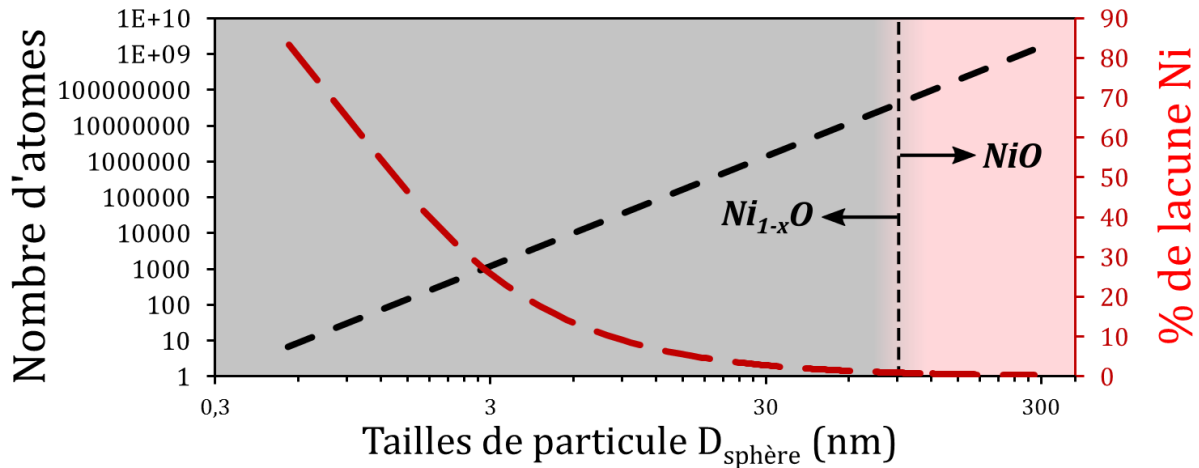


Figure III.26 : Evolution du pourcentage de lacunes de nickel en fonction du nombre d'atomes et des tailles de particule calculées selon le modèle octaédrique modifié

D'un point de vue expérimental, la connaissance de ce modèle permet de confirmer l'ensemble des caractérisations des échantillons NiO-XX. Concernant les analyses IR (Fig. III.15), celles-ci révélaient la présence de bandes caractéristiques des groupements CO_3^{2-} et OH^- . Plus la température de synthèse et les tailles de particules augmentaient et plus ces bandes disparaissaient. Ces groupements contribuent probablement à la passivation de surface de la particule. Plus la taille des particules augmente, plus la surface spécifique diminue, et moins d'espèces chimiques (CO_3^{2-} et OH^-) sont adsorbées (voire chimisorbées) en surface (en plus de l'élimination de ces groupements avec la température). De plus, l'excès d'oxygène mesuré par dosage élémentaire (Fig. III.16) conforte la présence d'une couche superficielle riche en oxygène pour les nanoparticules induisant la non-stœchiométrie globale dans une nanoparticule Ni_{1-x}O .

III.4.e Influence de la pureté des matériaux

La validation du modèle "cœur-coquille" a été réalisée par 2 approches différentes, une correspondant plus à une interprétation des données (modèle avec variable libre), l'autre basée sur un modèle purement mathématique (modèle sans variable). Cependant, ce modèle a également été validé par les résultats de nos premières études sur des échantillons possédant

des caractéristiques différentes de ceux présentés jusqu'ici. Dans le premier cas présenté ci-dessous, l'étude est basée sur la décomposition d'un précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ non stocké au dessiccateur et sujet à une forte carbonatation de surface. Puis, dans le deuxième cas présenté, l'étude a été réalisée sur un précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ synthétisé à partir du sulfate de nickel (NiSO_4) au lieu du nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$).

III.4.e.1 Carbonatation de surface

Comme vu précédemment, les nanoparticules de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ et NiO ont tendance à se carbonater rapidement en surface. De ce fait, tous les échantillons présentés dans ce manuscrit ont été stockés au dessiccateur en présence de KOH pour éviter la carbonatation. Cependant, au début de cette étude, l'impact de la carbonatation sur les caractéristiques des nanoparticules n'a pas été anticipé. En effet, comme le montre la figure III.27, nous comparons diverses études issues d'un précurseur stocké en dessiccateur (en noir) puis un précurseur non stocké en dessiccateur (en gris). Notons que les résultats en noir sont ceux déjà présentés au cours de ce chapitre.

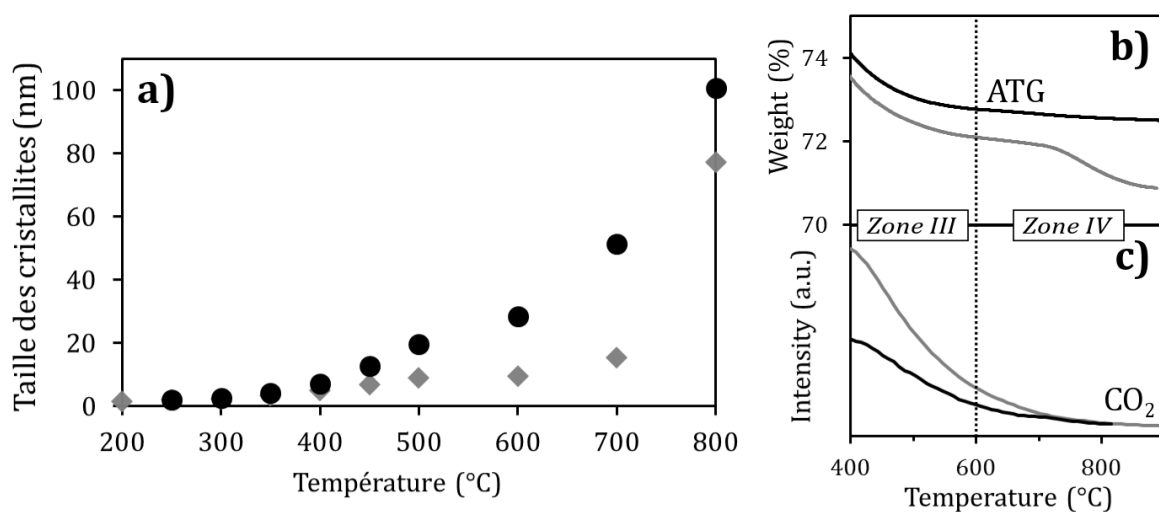


Figure III.27 : Représentation de a) l'évolution la taille des cristallites des "NiO", b) l'analyse ATG et c) le signal du CO_2 détecté par spectroscopie de masse en fonction de la température issu d'un précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ stocké au dessiccateur (en noir) et non stocké au dessiccateur (en gris)

L'évolution de la taille des cristallites des "NiO" en fonction de la température de décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ est présentée en figure III.27.a. Celle-ci révèle une forte divergence entre les deux séries de données. En effet, un écart de taille significatif commence à apparaître à 400 °C jusqu'à 700 °C. De plus, si une tendance d'évolution se dessine pour les "NiO" issus d'un précurseur stocké au dessiccateur, une anomalie est observable pour un précurseur non stocké au dessiccateur. En effet, entre 700 et 800 °C, une augmentation brutale de la taille des cristallites est constatée. Comment peut-on alors expliquer ce phénomène ? Pour répondre à

cette question, une analyse ATG couplée à la spectrométrie de masse a été effectuée. Ainsi, la figure III.27.c montre pour une température inférieure à 700 °C un taux de CO₂ presque deux fois supérieur pour Ni₃O₂(OH)₄ non stocké au dessiccateur. De plus, lors de l'analyse ATG, une perte massique d'environ 1 % dans la zone IV est observable pour la courbe grise. Nous pouvons alors conclure de ces trois figures, qu'une carbonatation de surface importante s'est produite sur le précurseur de nickel non stocké au dessiccateur en présence de KOH. Ainsi, suivant notre modèle "cœur-coquille", des groupements carbonates viennent totalement passiver la surface de la nanoparticule limitant la cristallisation de celle-ci (donc la croissance des particules) jusqu'à 700°C. Une fois les groupements carbonates totalement éliminés sous forme de CO₂ à 700 °C, (Fig. III.27.c), un "saut" brutal de cristallisation à haute température s'effectue (800 °C) (Fig. III.27.a) avec une perte de masse associée (probablement due au départ des groupements OH- présents en surface de la nanoparticule ou à l'élimination de l'excès d'oxygène en passant d'un Ni_{1-x}O à NiO stœchiométrique) (Fig. III.27.b). Par conséquent, pour des "NiO" préparés entre 400 et 700 °C, les valeurs de densité sont drastiquement inférieures à celles prévues par le modèle "cœur-coquille" (non présenté ici). A 800°C, les cristallites mesurant environs 80 nm, le matériau possède une densité égale à celle de NiO bulk.

La forte carbonatation de surface permet donc de conserver des tailles de particule nanométriques jusqu'à 700 °C. Cependant, dans le cadre de notre étude, l'importance de prévenir la carbonatation de surface des échantillons a été un point essentiel pour l'étude de la décomposition de Ni₃O₂(OH)₄ sous air et l'élaboration du modèle "cœur-coquille".

III.4.e.2 Impureté dans le précurseur Ni₃O₂(OH)₄

La première étude menée au cours de cette thèse sur la décomposition de Ni₃O₂(OH)₄ en nanoparticule de NiO suivant un modèle "cœur-coquille" a été réalisée à partir d'un sulfate de nickel (NiSO₄, 6H₂O) comme source de nickel à la préparation de Ni₃O₂(OH)₄. Ce sel de nickel présentait l'avantage de ne contenir ni carbone (favorable à la stabilisation de carbonate), ni azote (en vue de doper NiO à l'azote par réaction de nitruration). Nous nous sommes alors rapidement confrontés à des problèmes de corrélation entre les données expérimentales et le premier modèle cœur-coquille élaboré avec variable libre (Fig. III.28). Si l'idée de l'existence d'une couche de passivation d'oxygène dans des nanoparticules et impactant les valeurs de densité en les diminuant était cohérent ($r = 1,5 \text{ \AA}$), le problème majeur se situait plutôt aux hautes températures de synthèse. En effet, comme le montre la figure III.28, pour des températures de synthèse et des tailles de particules plus élevées ($\geq 500 \text{ °C}$ et 20 nm), la densité théorique de NiO (6,81) n'était jamais atteinte. Celle-ci plafonnait à des valeurs de 6,4-6,5, ce qui est un écart significatif avec la valeur théorique.

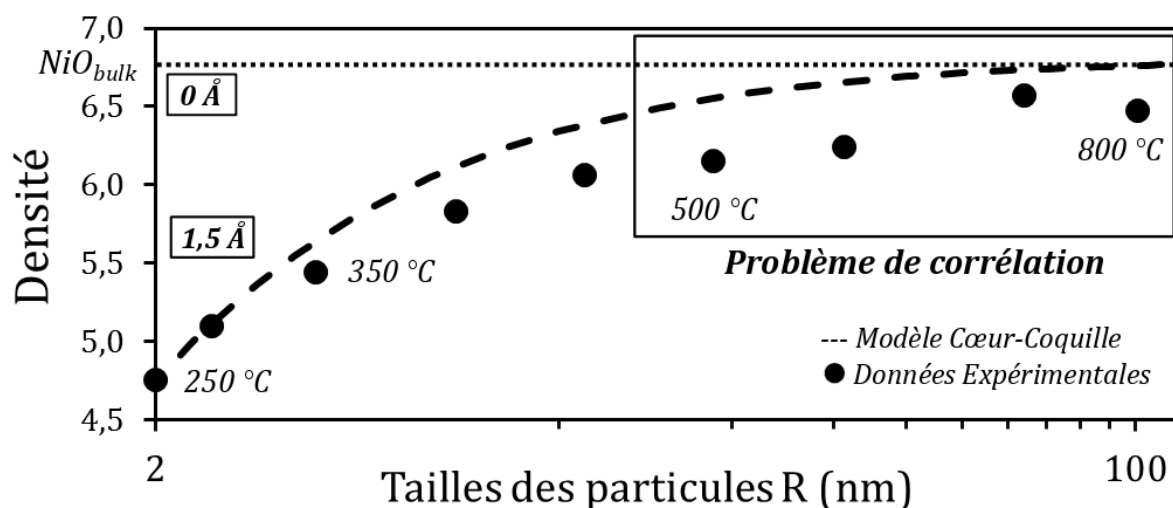


Figure III.28 : Comparaison de l'évolution de la densité entre les données expérimentales (points) et le modèle avec variable libre (tirets)

Rapidement, nous nous sommes tournés vers la pureté des échantillons NiO. Si les échantillons ont été caractérisés comme purs (sans phase secondaire) en DRX, les analyses IR ont révélé la présence d'une bande supplémentaire caractéristique des groupements sulfates ($\nu_{\text{SO}_4^{2-}}$)^{62,63,65} à 1000-1250 cm^{-1} (Fig. III.29).

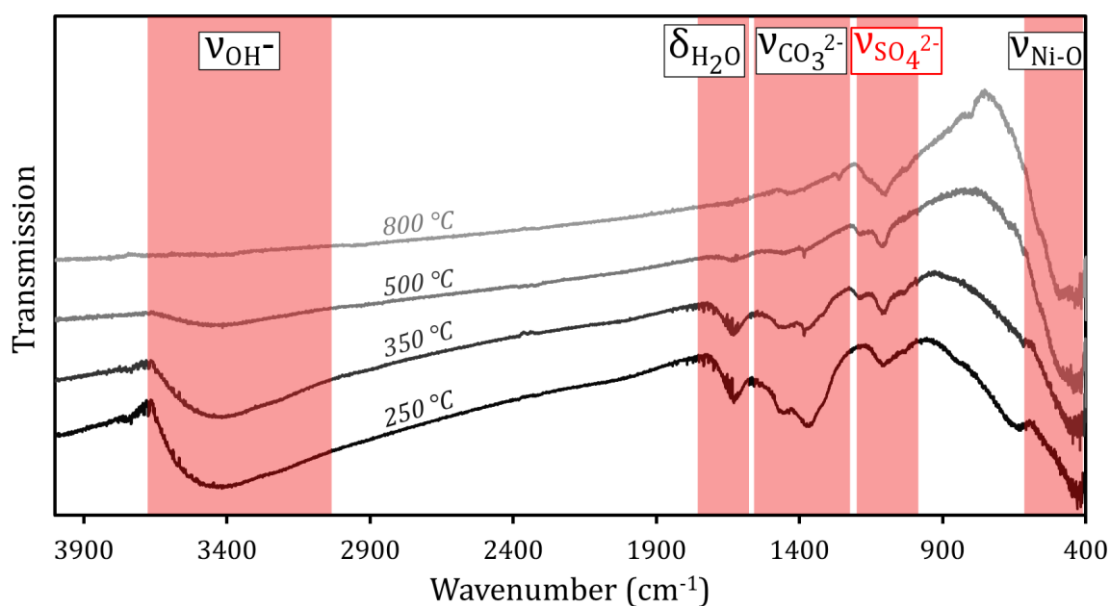


Figure III.29 : Spectres IR des échantillons "NiO" par décomposition à 250, 350, 500 et 800 °C d'un précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ synthétisé par voie sulfate

Cependant, un phénomène que nous n'avions pas prévu était la très bonne stabilité des groupements résiduels sulfates avec la température. Pour des décompositions de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, issues d'un précurseur de sulfate de nickel, à 250, 350, 500 et 800 °C, la bande vibrationnelle de SO_4^{2-} est toujours présente et son intensité identique. De plus, malgré des étapes de lavage du

précurseur, il semblerait que les groupements SO_4^{2-} trouvent une meilleure affinité à rester dans les plans inter-feuillet des structures lamellaires comme celle de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[62,63,65]. Cependant, la présence de ces impuretés est-elle la cause des densités inférieures à celle de NiO stœchiométrique ?

Pour répondre à cette question, nous avons étudié la décomposition sous air des produits commerciaux de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Acros) et de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Acros), servant de témoin, à 800 °C pendant 2 heures. L'analyse de la pureté des NiO ainsi formés est réalisée par DRX et présentée en figure III.30. Celle-ci révèle que le sulfate de nickel ne se décompose pas totalement en NiO à 800 °C et reste présent en tant que phase secondaire non négligeable. Alors que, dans le cas du nitrate de nickel, celui-ci se transforme totalement en NiO sans résidu de produit de départ. Un traitement thermique à 1300 °C est nécessaire pour décomposer l'intégralité du sulfate de nickel en oxyde. Ceci confirme la très grande stabilité des sulfates avec la température, d'où leur présence persistante sur les spectres IR.

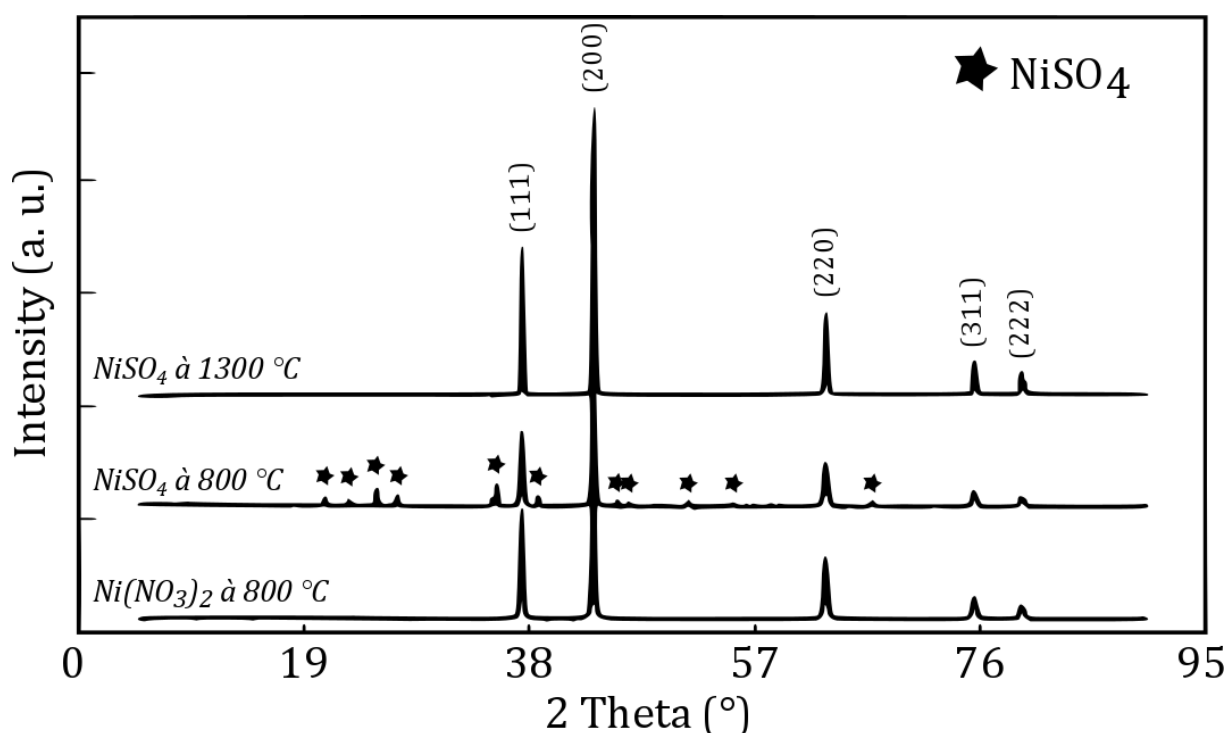


Figure III.30 : Diagrammes DRX de NiO synthétisés par décomposition de produits commerciaux $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ à 800 °C et NiSO_4 à 800 et 1300 °C pendant 2 heures

De plus, les densités mesurées sur les 3 NiO présentés sur la figure III.30, révèlent que pour NiO synthétisé à partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, la densité de 6,7 est semblable à la théorie. A contrario, pour NiO préparé via la décomposition de NiSO_4 à 800 °C, la densité mesurée est de seulement 5,9. D'où une densité très basse liée à la présence de NiSO_4 (densité théorique égale à 4,01). Ce n'est qu'après traitement thermique à 1300 °C de NiSO_4 que la densité expérimentale de NiO

atteint 6,9, valeur semblable à la théorie. Ceci confirme que la présence des groupements sulfates est à l'origine des densités mesurées inférieures à la théorie pour les hautes températures de synthèse. De manière générale, l'ensemble des densités (250 – 800 °C) sont affectées par les sulfates puisqu'elles sont toutes sous-évaluées par rapport au modèle cœur-coquille.

Cette étude nous a permis de nous interroger sur l'existence ou non du modèle cœur-coquille. Le travail minutieux sur la caractérisation et la pureté des échantillons "NiO" revêt une importance capitale pour l'élaboration du modèle cœur-coquille. Le choix du précurseur adapté de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s'est révélé être décisif puisque les groupements NO_3^- sont connus pour être très peu stables en température sous air. Ceci permet de valider une nouvelle fois notre modèle.

III.5 Propriétés magnétiques

A l'instar du précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, des mesures magnétiques ont été réalisées dans l'optique de déterminer le ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ sur l'ensemble des échantillons NiO-XX (Fig. III.31). Ainsi, des mesures de moment magnétique en fonction de la température ($M=f(T)$) en ZFC et FC pour les matériaux NiO-250 à NiO-800 sont présentées en figure III.31.a et b. De plus, la figure III.14.c insérée correspond aux mesures d'aimantation en fonction du champ ($M=f(H)$) à température ambiante. Dans un souci de clarté, seuls les échantillons avec les formulations chimiques (et de tailles de particules) les plus différentes sont représentés.

L'oxyde de nickel stœchiométrique est un matériau antiferromagnétique (AF) à T_{amb} avec une température de Néel (i. e T_N est la température de transition d'un état AF à paramagnétique) exceptionnellement haute à 523 K⁷¹. Les mesures de moment en fonction de la température montrent un comportement différent de celui attendu pour un NiO antiferromagnétique à T_{amb} . En effet, on observe pour la quasi-totalité des échantillons (à l'exception de NiO-800) une non superposition des ZFC-FC à partir d'une certaine température, dite température de bifurcation (T_{bif}), variable en fonction des matériaux. Plus la température de synthèse augmente et plus la T_{bif} est décalée vers les hautes températures, au-delà de la température de mesures maximale à 300 K, à partir de NiO-500. Seul l'oxyde de nickel synthétisé à 800 °C possède une ZFC et FC parfaitement superposables. Ce comportement réversible est typique des matériaux AF. Des comportements similaires ont par ailleurs été également observés sur des nanoparticules de NiO⁷¹⁻⁷³. De plus, les mesures d'aimantation en fonction du champ montrent pour NiO-250, une contribution ferromagnétique avec un moment à saturation ($M_{\text{sat}} = 0,19 \text{ emu.g}^{-1}$) à champ nul. Puis, l'augmentation linéaire avec le champ (supérieure à 30000 Oe) confirme le domaine

antiferromagnétique. Cette contribution disparaît totalement pour l'échantillon NiO-800, confirmant que celui-ci est bien antiferromagnétique à température ambiante (comme NiO bulk). Nous pouvons, *a priori*, déduire que les échantillons possédant une température de bifurcation ne sont pas totalement AF à $T < 300$ K contrairement à NiO-800. Ainsi, la totalité des échantillons devraient alors posséder une $T_N > 300$ K, non visible sur la figure, à $T_N = 480$ K comme suggéré par Feyngenson & al⁷⁴. De plus, comme vu lors de la détermination du ratio Ni^{3+}/Ni^{2+} du précurseur de nickel, un domaine paramagnétique étendu est nécessaire pour déterminer la température de Curie (en $\chi^{-1} = f(T)$). Aucun des matériaux n'étant dans un domaine paramagnétique, la détermination du ratio Ni^{3+}/Ni^{2+} n'est donc pas possible.

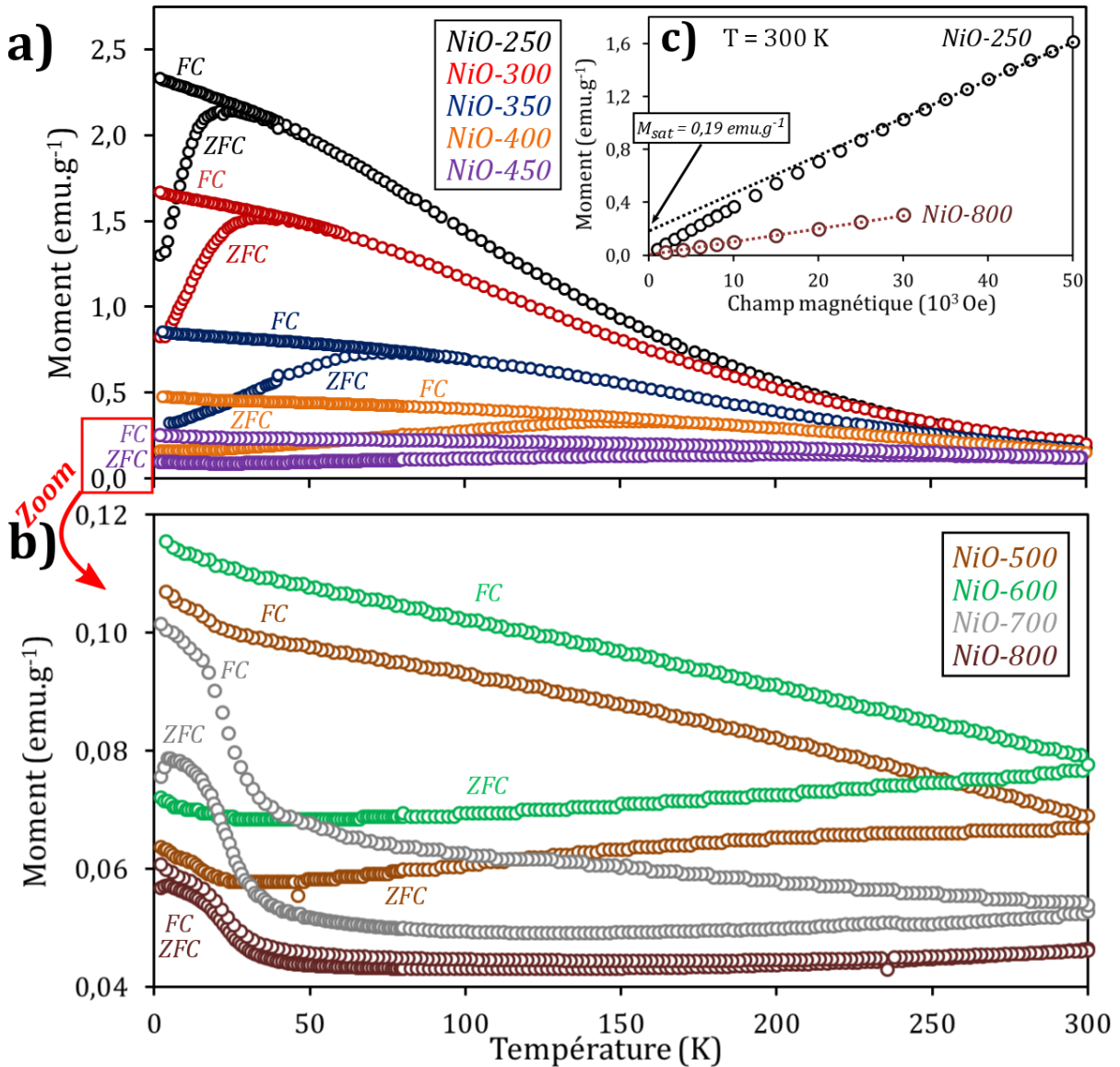


Figure III.31 : Mesures magnétiques en ZFC-FC du moment massique en fonction de la température pour a) les échantillons de NiO-250 à NiO-450 et b) les échantillons de NiO-500 à NiO-800 (échelle zoomée). c) aimantation en fonction du champ (ZFC, $T = 300$ K) pour les échantillons NiO-250 et NiO-800.

Cependant, à quoi correspond alors cette transition au niveau de T_{bif} ? Comment expliquer que celle-ci se décale avec la température de synthèse des matériaux jusqu'à disparaître totalement pour NiO-800 ? De toute cette étude menée sur NiO en fonction de la température de synthèse, le paramètre clé apparaît être la taille des particules. En effet, la littérature est extrêmement riche sur les propriétés magnétiques de NiO nanoparticulaire. De très nombreuses explications sont répertoriées pour décrire le comportement magnétique de l'oxyde de nickel sous forme de nanoparticules tel que du superparamagnétisme^{44,75,76}, du ferromagnétisme^{43,44} ou encore de type verre de spin^{77,78}. Si, dans notre cas, le comportement magnétique autour de la transition n'a pas été élucidé (des mesures supplémentaires seraient à réaliser), toute la littérature s'accorde pour dire que l'origine de l'anomalie magnétique (par rapport à NiO bulk) est due à la taille finie des nanoparticules^{7,75,76}. En effet, le ratio surface/volume étant alors exacerbé, des comportements différents entre surface et cœur ont été observés pour des nanoparticules de NiO. S. Thota *et al.* décrivent en 2007⁷³ un modèle cœur-coquille où le cœur possède un comportement ferrimagnétique dû à un manque de compensation de spin en surface. Celle-ci se compose alors uniquement de spins aléatoirement orientés. Plus la taille des particules est petite et plus le nombre de spins de cœur non compensés augmente pouvant être à l'origine de l'irréversibilité magnétique (ZFC-FC). En 2009, S. Mandal *et al.*⁷⁹ proposent un modèle cœur/coquille où le cœur possède un comportement antiferromagnétique et une coquille, lacunaire en nickel, possédant un comportement de type verre de spin (issu d'une interaction entre les lacunes). Enfin, en 2013, J. F. K Cooper *et al.*⁸⁰ rapportent également un modèle cœur/coquille basé sur un cœur de NiO antiferromagnétique (de 5,2 nm) et d'une coquille magnétiquement désordonnée avec un large moment permanent (de 0,7 nm).

Une différence de comportement magnétique entre cœur et surface serait donc à l'origine de l'anomalie mesurée. De plus, au cours de ce chapitre, nous avons prouvé l'existence d'une structure cœur/coquille dans les nanoparticules de NiO qui évolue avec la taille de la particule. Les propriétés magnétiques de ces particules sont alors directement reliées à la structure cœur/coquille en accord avec les différents modèles proposés dans la littérature, même si la composition chimique de la couche n'est pas encore totalement élucidée. Toutefois, plus la particule est petite, plus la couche est prédominante vis-à-vis du cœur et plus les propriétés magnétiques sont gouvernées par la couche de surface. Ainsi, l'ensemble des résultats converge vers une conclusion unique, à savoir que la dimension finie d'une nanoparticule de NiO est bien à l'origine des surprenantes propriétés magnétiques mesurées suivant un modèle cœur/coquille (composé dans notre étude d'un cœur AF de NiO et d'une couche au comportement magnétique non élucidé).

III.6 Oxyde de nickel dopé azote (NiO:N)

III.6.a Synthèse de NiO:N

La synthèse de l'oxyde de nickel dopé azote (NiO:N) a été réalisée par nitruration sous flux d'ammoniac du précurseur oxyhydroxyde $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$. Pour ce faire, 200 mg de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ finement broyés sous forme de poudre sont placés dans une nacelle ouverte en alumine puis introduits dans le four tubulaire sous flux de N_2 . L'enceinte du four est purgée pendant 10 min avant d'introduire le flux gazeux d'ammoniac avec un débit de 10 L.h^{-1} . Le four est ensuite chauffé dans une gamme de température finale allant de 200 à 350 °C avec une montée en température de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (Fig. III.32). Puis, après un palier de 30 min à la température finale, le four est refroidi naturellement jusqu'à température ambiante par inertie. Les poudres sont finalement récupérées dans un flux de N_2 puis stockées au dessiccateur en présence de KOH. Les échantillons synthétisés à XX °C sont nommés NiO-N-XX

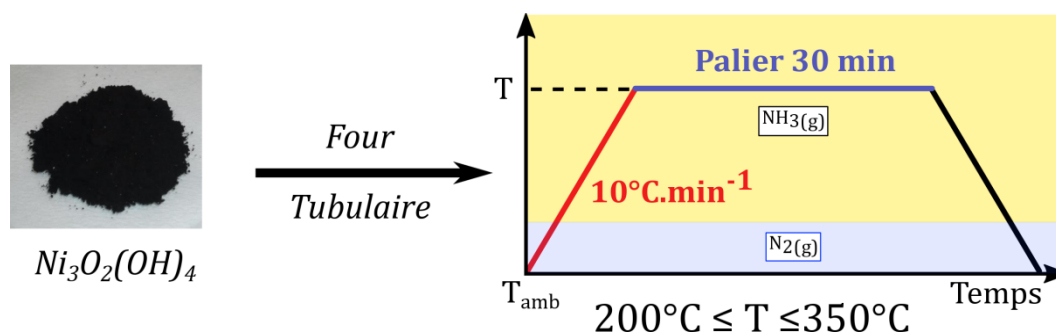


Figure III.32 : Protocole expérimental de la synthèse de NiO dopé N par décomposition thermique de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ sous flux d'ammoniac

La gamme de températures étudiée (200-350 °C) est beaucoup plus restreinte que sous air à cause de la réduction rapide des cations $\text{Ni}^{2+/3+}$ en nickel métallique sous ammoniac. Par ailleurs, afin d'avoir le contact le plus intime possible entre le gaz et l'échantillon, une quantité de poudre plus faible (200 mg) que sous air a été utilisée, d'où un temps de palier également plus court (30 min).

III.6.b Caractérisations physico-chimiques

III.6.b.1 Analyses structurales par DRX

L'évolution des diagrammes DRX issus de la décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ sous ammoniac à des température comprises entre 200 et 350 °C est représentée en figure III.33.

Celle-ci montre que pour des températures inférieures à 250 °C, la structure NiO (type NaCl) est formée sans aucune impureté visible. De manière similaire à la décomposition sous air à 250 °C, les diagrammes DRX présentent des pics de diffraction très larges suggérant des tailles de particule nanométriques. A 300 °C, la phase majoritairement stable est la phase de type NiO, cependant un épaulement sur la réflexion (200) de NiO est très légèrement visible. Celui-ci est associé au pic de diffraction le plus intense du nitrure de nickel (Ni₃N) correspondant à la réflexion (111) à 44,5 ° (2θ) (fiche JCPDS 89-5144). Au-delà de 350 °C, la phase Ni₃N est formée sans ambiguïté. Pour les températures plus élevées, les cations de nickel sont totalement réduits en nickel métallique.

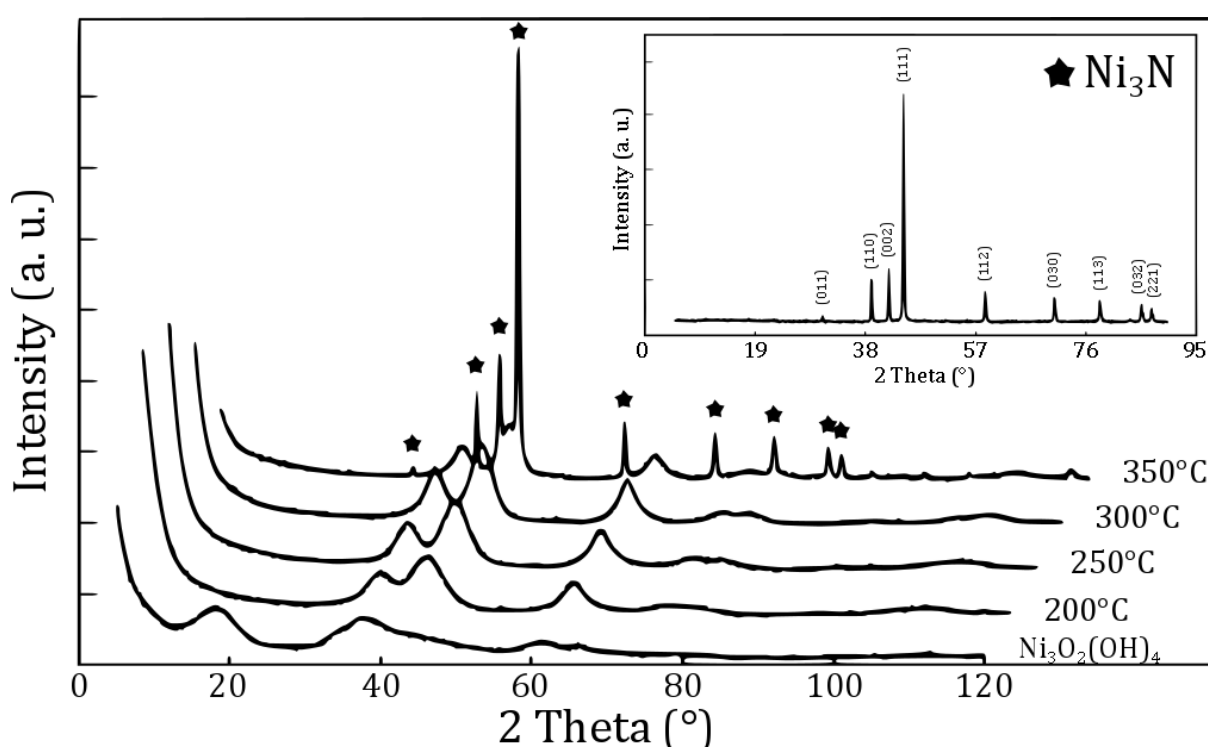


Figure III.33 : Diagrammes DRX de la décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ sous ammoniac en fonction de la température. Le diagramme DRX inséré correspond au nitrure de nickel (Ni_3N) synthétisé.

Notons que pour comparer les échantillons présentés ci-dessus, la synthèse de Ni₃N de couleur noire et pur au DRX (encadré Fig. III.33) a été réalisée avec succès en décomposant le précurseur de nickel à 350°C pendant 5h sous flux d'ammoniac. Ni₃N cristallise dans une structure hexagonale compacte d'atomes de nickel. (P6322, $a = 4,63 \text{ \AA}$, $c = 4,31 \text{ \AA}$)⁸¹. Les atomes de nickel remplissent $\frac{1}{2}$ des sites octaédriques (à 97 % le site 2c et 3 % le site 2b). Le comportement électrique de Ni₃N est répertorié de type métallique⁸².

Tableau III.4 : Récapitulatif des données provenant des affinements Rietveld de NiO-N-200 à 350 et de Ni₃N

Echantillon	T (°C)	a (Å) NiO	a (Å), c (Å) Ni₃N	wt. NiO (%)	wt. Ni₃N (%)
NiO-N-200	200	4,208(4)	-	100	-
NiO-N-250	250	4,198(4)	-	100	-
NiO-N-300	300	4,194(2)	4,568(9) 4,37(1)	96,4(2)	3,6(3)
NiO-N-350	350	4,2023(5)	4,6256(1) 4,3082(1)	60,1(9)	39,9(4)
Ni ₃ N	350	-	4,6252(1) 4,3091(1)	-	100

Le tableau III.4 récapitule quelques données cristallographiques caractéristiques des échantillons présentés ci-dessus (à l'exception du précurseur) issues des affinements Rietveld. Celui-ci montre notamment les paramètres de maille, ainsi que les pourcentages massiques des phases présentes. Dans le cas des matériaux caractérisés comme purs par DRX, les paramètres a et c sont similaires à ceux déjà référencés au cours de ce chapitre. Pour l'échantillon NiO-N-350, les deux phases NiO et Ni₃N étant suffisamment présentes quantitativement 60,1 et 39,9 % respectivement, les paramètres de maille calculés sont semblables à ceux des phases pures correspondantes. Cependant, dans le cas de NiO-N-300, les résultats annoncés sont à prendre avec beaucoup de précautions. En effet, le taux de Ni₃N étant vraiment très faible (3,6 %), il en résulte des paramètres a et c très différents de ceux des échantillons pré-cités (a = 4,57 Å et c = 4,34 Å). La raison principale est que l'analyse quantitative par affinement perd rapidement en précision quand la phase majoritaire possède des pics très larges, et de surcroît si la seconde phase est largement minoritaire. Ainsi, les pourcentages massiques des phases NiO (96,4 %) et Ni₃N (3,6 %) sont donnés à titre indicatif.

III.6.b.2 Analyses de la composition chimique et microstructurale

Afin de confirmer la composition chimique et notamment l'insertion d'azote dans l'oxyde de nickel, des dosages élémentaires O/N de NiO-N-250, NiO-N-300 et de Ni₃N pur ont été réalisés. Dans le cas de Ni₃N, le pourcentage massique d'azote expérimental est de 7,8 %, soit assez proche de celui calculé (7,37 %). Pour l'échantillon contenant une petite quantité de Ni₃N détecté par rayon X, soit NiO-N-300, le %wt. N est de 0,5 % et le %wt. O de 26,93 % (soit à titre de comparaison très proche du %wt. O de NiO-250 à 26,75%). Il est alors légitime de penser que le taux d'azote détecté est dû au nitrure de nickel présent. Pour NiO-N-250, le taux massique d'azote mesuré dans ce matériau est de 1,1 % soit deux fois supérieur à celui de NiO-N-300

(%wt. O = 26,83 %). Pourtant aucune trace de Ni_3N n'est détectée en DRX. De plus, le précurseur $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, puis sa décomposition sous air à 250 °C (NiO-250) contiennent respectivement 0,19 % et 0,11 %. Nous pouvons alors conclure, qu'une quantité d'azote non négligeable, ni due à Ni_3N , ni due à l'azote résiduel du précurseur, a été insérée dans le matériau.

D'un point de vue microstructure, les analyses MET montrent une morphologie de NiO-N-250 identique à celle de "NiO" synthétisé à 250 °C sous air (NiO-250), à savoir la présence de nanoparticules d'environ 2-3 nm (Fig. III.34.a). Les tailles de particules sont une nouvelle fois en excellent accord avec les tailles de cristallites calculées à 2,0 nm par affinement Rietveld. De plus, un cliché MET de Ni_3N est également représenté sur la figure III.34.b. Celui-ci montre des tailles de particule totalement différentes de NiO-N-250, allant de 100 à 200 nm.

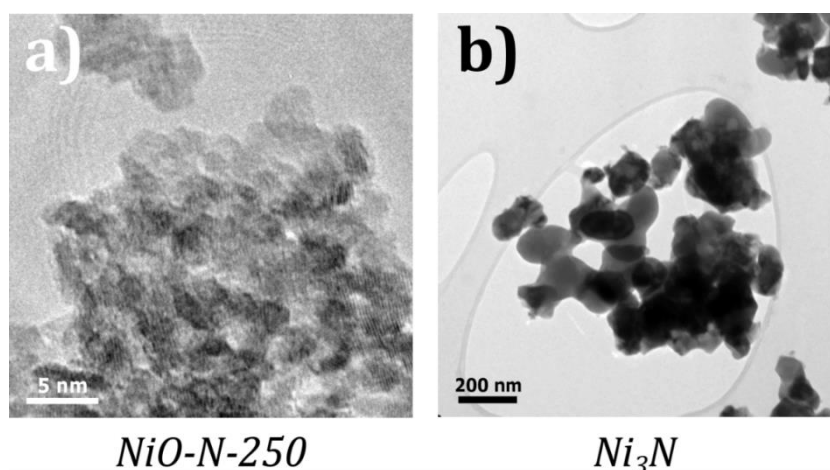


Figure III.34 : Clichés MET pour l'échantillon a) NiO-N-250 et b) Ni_3N

Une telle différence de taille de particules entre nitrure et oxyde de nickel permet d'identifier facilement la présence de Ni_3N dans NiO dopé N. Cependant, malgré une recherche minutieuse de particules de Ni_3N dans NiO-N-250 °C, aucune taille de ce type n'a pu être mise en évidence. Ceci confirme les analyses DRX et les dosages élémentaires, à savoir qu'à 250 °C, Ni_3N n'est pas encore formé.

Notons qu'après nitruration de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ à 250 °C, NiO-N-250 conserve une grande surface spécifique mesurée à 194 m².g⁻¹ (contre 239 m².g⁻¹ pour NiO-250).

Par ailleurs, les premiers essais de dopage N de NiO ont été tentés via la décomposition de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ comme précurseur (préparé au laboratoire par précipitation). Si le type de comportement sous ammoniac observé en DRX est similaire à $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ (formation de NiO à 250 °C, puis Ni_3N à 350 °C), aucun taux d'azote significatif (> 0,2 %) n'a été mesuré sur l'oxyde de nickel préparé à 250 °C sous NH_3 . Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la présence de Ni^{3+} dans le précurseur est préférable pour stabiliser N^{3-} (ou NH_x) dans un

"Ni²⁺_{1-x}Ni³⁺_xO²⁻_{1-x}N³⁻_x" hypothétique (la forme de l'azote sera discutée un peu plus longuement dans le paragraphe III.6.c). Notons que la nitruration directe d'un NiO bulk commercial ne permet pas, là non plus, de synthétiser un NiO dopé azote.

III.6.c Analyses XPS

L'insertion d'azote dans l'échantillon a également pu être détectée par analyse XPS à l'aide du signal de l'état N 1s dans la région 393-402 eV (Binding Energy) (Fig. III.35). En effet, dans le matériau "NiO" préparé sous air à 250 °C (NiO-250 °C) un très léger signal peut être attribué à une quantité infime d'azote mesurée par dosage LECO (i. e %wt. = 0,11 %). Cependant, pour l'échantillon NiO-N-250 préparé sous flux d'ammoniac, un pic à 398,18 eV (BE) démontre sans ambiguïté l'insertion d'azote dans le réseau hôte NiO. Le signal de l'état N 1s dans une région de 396-400 eV est souvent répertorié dans les (oxy)nitrures ou les oxydes dopés azote^{52,56,83,84}. Toutefois, la forme de l'azote dans les oxydes dopés azote reste encore sujet à discussion^{85,86}. En effet, l'azote dans son degré d'oxydation N³⁻ est plutôt connu pour posséder un signal caractéristique à 396 eV⁸⁴. Puis, plus le signal se rapproche des 400 eV, et plus l'azote se lie à un (des) hydrogène(s) pour former des espèces NH_x (NH²⁻, NH₂⁻, NH₃, NH₄⁺)⁸⁵. D'autres formes de l'azote telles que N₂, voire N²⁻ (dans TiO₂ dopé azote par calcul DFT) ont également été suggérés en tant qu'éléments dopants dans les oxydes^{87,88}.

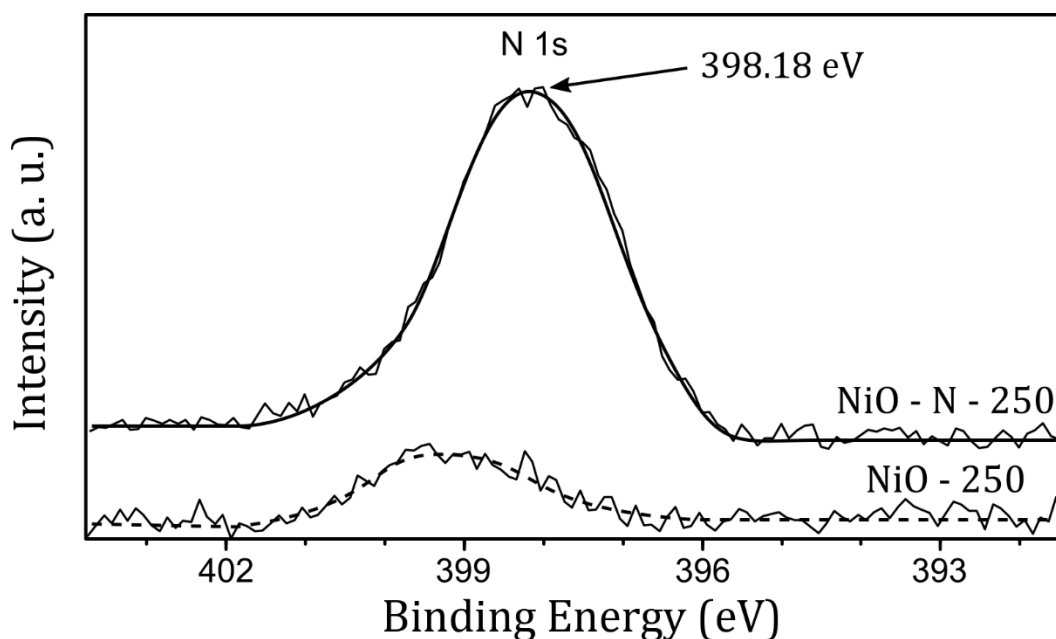


Figure III.35 : Spectres XPS de l'état N 1s de NiO-N-250 et NiO-250

Dans notre cas de NiO dopé N, le signal XPS de l'azote à 398,18 eV se rapproche plus des espèces NH_x que de l'azote N^{3-} (contre 397 eV pour le Ni_3N)⁸⁹. Cela pourrait laisser supposer que l'azote serait positionné en surface en lieu et place des groupements OH^- . Suivant cette hypothèse nous aurions alors affaire à des nanoparticules déficitaires en nickel avec de l'azote qu'en surface de cette particule. Ainsi, de manière identique à Zn_{1-x}O dopé N^{56} , l'oxyde de nickel dopé azote se rapprocherait plus d'un Ni_{1-x}O dopé N.

La figure III.36 présente les spectres XPS de la bande de valence (-4 à 16 eV (BE)) des échantillons NiO dopé N (NiO-N-250) et non dopé (NiO-250) préparés à 250 °C sous flux d'ammoniac et sous air respectivement. Ces spectres permettent de visualiser la densité d'état des niveaux d'énergie occupés et d'estimer la structure électronique autour du niveau de Fermi à 0 eV.

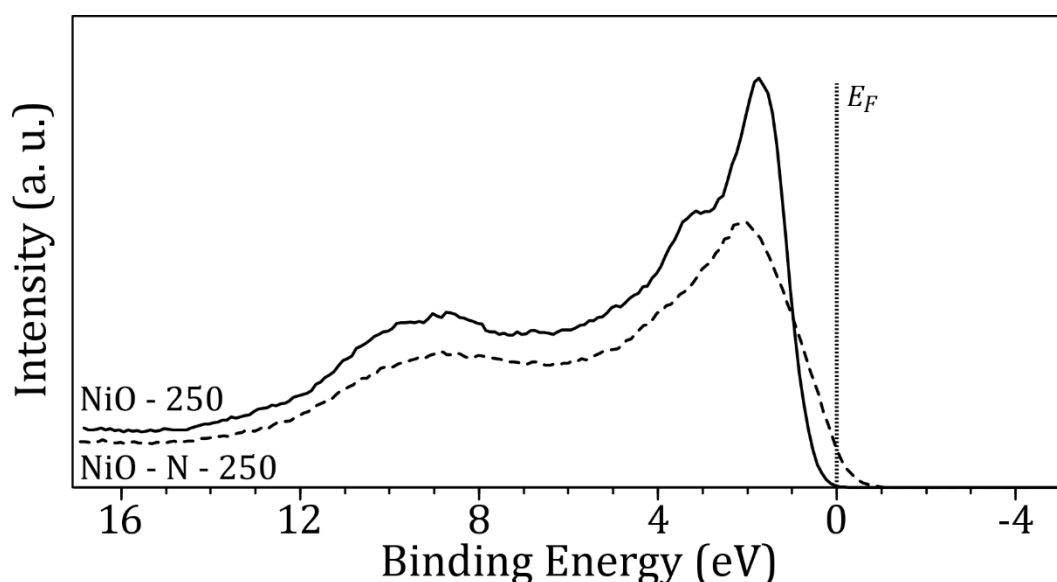


Figure III.36 : Spectres XPS de la bande de valence de NiO-N-250 et NiO-250

La bande de valence de NiO-250 est caractéristique d'un matériau semi-conducteur de type p, à savoir que, le niveau de Fermi (E_F) se situe juste au-dessus du dernier niveau le plus haut occupé de la bande de valence. Le pic le plus intense situé à 1,5 eV est attribué aux orbitales 3d occupées du nickel généralement très peu dispersées en énergie, et localisées au sommet de la bande de valence^{21,24,25}. Pour des énergies de liaison supérieures à 1,5 eV, la densité d'état est beaucoup plus diffuse et est caractéristique des niveaux plus profonds de la BV de NiO⁹⁰. Après le dopage à l'azote (NiO-N-250), le niveau de Fermi se déplace à l'intérieur de la bande de valence (semi-conducteur dégénéré). Le dopage N permettrait donc, *a priori*, de favoriser la création de trous au sommet de celle-ci, bénéfique à l'amélioration de la semi-conductivité de type p. Toutefois, cet effet peut également être dû, plus simplement, à la présence de nickel

métallique dans l'échantillon NiO-N-250, préparé en condition réductrice. En effet, l'atome de nickel ayant un comportement métallique, le niveau de Fermi se situe également dans la bande de valence^{91,92}. Cependant, la présence d'un bord unique autour E_F et non d'une double contribution de NiO (similaire à NiO-250) et de Ni^0 permet d'exclure cette hypothèse.

III.7 Détermination des potentiels de bande plate

Comme vu dans le chapitre I, une bande de valence profonde en énergie est essentielle pour optimiser le rendement des DSSCs-p. Des mesures électrochimiques par méthode Mott-Schottky ont donc été initiées pour caractériser le type de porteurs de charge (positive ou négative) majoritaire, puis le positionnement du niveau de Fermi.

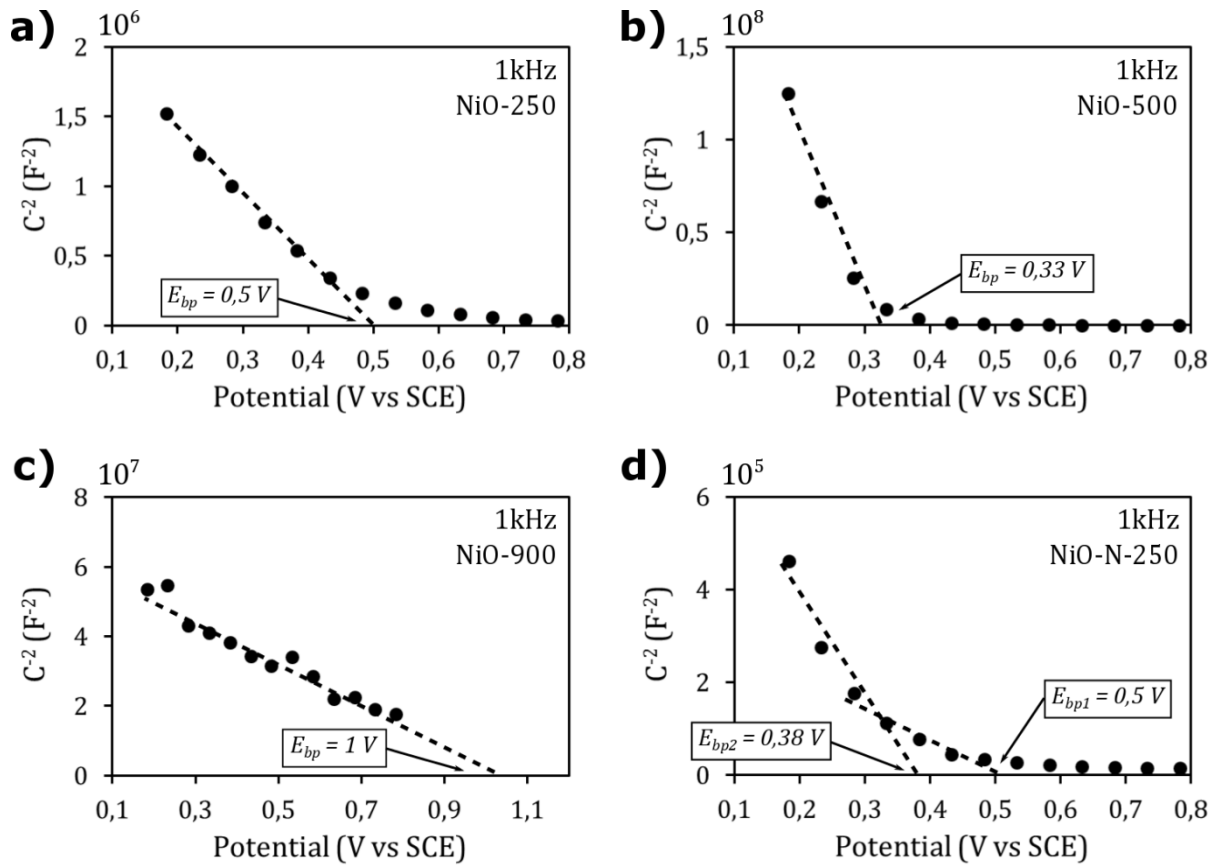


Figure III.37 : Graphiques de Mott-Schottky pour a) NiO-250, b) NiO-500, c) NiO-900 et d) NiO-N-250. Les mesures sont réalisées à pH = 6,3, dans un bain électrolytique de LiClO₄ (1 M) et extraites à 1kHz.

La figure III.37 représente les graphiques de Mott-Schottky pour quatre échantillons caractéristiques de cette étude sur NiO, à savoir : Ni_{1-x}O fortement et légèrement non-stœchiométrique (NiO-250 et NiO-500 respectivement), NiO vert stœchiométrique (NiO-900) et NiO dopé N (NiO-N-250). Nous pourrions donc évaluer l'impact de la non-stœchiométrie, (et

probablement du ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$), ainsi que le dopage azote sur le positionnement énergétique de la bande de valence (approximé au niveau de Fermi). Les mesures étant réalisées par impédance complexe dans une gamme de fréquences de 10 Hz à 100 kHz, les graphiques de Mott-Schottky sont extraits à une fréquence de 1kHz pour s'affranchir des phénomènes de surface (pastille/électrolyte) ou de diffusion (contact arrière/pastille).

Pour l'ensemble des échantillons, une pente négative est observable. Ceci traduit, comme attendu, une semi-conductivité de type p pour les "NiO" synthétisés (même pour le matériau dit stœchiométrique NiO-900). Concernant NiO-500 (Fig. III.37.b), le positionnement du potentiel de bande plate est déterminé à 0,33 V/ESC à pH = 6,3. Cette valeur est en très bon accord avec les données répertoriées dans la littérature pour NiO noir (supposé légèrement non-stœchiométriques au vu des conditions de synthèse utilisées) à savoir 0,33 V/ECS à pH = 6,3, 0,3 V/ECS à pH = 7 ou 0,31 V/ECS à pH = 6,5^[93-95]. La figure III.37.a montre pour l'échantillon le plus fortement non-stœchiométrique en nickel, un potentiel de bande plate de 0,5 V/ECS. En effet, le niveau énergétique des orbitales 3d attribué au Ni^{3+} est généralement décrit comme plus bas que celles des orbitales 3d de Ni^{2+} . Ainsi, le matériau NiO-250 étant supposé plus riche en Ni^{3+} que NiO-500, sa bande de valence est plus profonde en énergie. Il est à noter qu'une bande de valence est dite plus profonde ou plus basse en énergie lorsque le potentiel (V) augmente par rapport à l'électrode de référence (ECS). A contrario, en échelle d'énergie (eV), l'énergie de la bande de valence diminue d'où une bande plus profonde (cf. échelle des potentiels et énergies, chapitre II). Ainsi, l'énergie de la BV de NiO-250 étant inférieure à celle de NiO-500, une augmentation théorique de la V_{oc} est espérée pour une utilisation en DSSC-p. Le dernier matériau synthétisé à haute température (NiO-900, Fig. III.37.c) présente une bande de valence encore plus profonde que NiO-250 ou NiO-500 à 1 V/ECS. Cet effet a d'ailleurs déjà été répertorié par A.Renaud au cours de sa thèse par recuit à hautes températures (jusqu'à 600°C) d'un NiO commercial (NiO inframat)⁹⁶. A l'heure actuelle, il est encore difficile d'expliquer une telle augmentation (mesure dépendante de l'état de surface et de la stœchiométrie, frittage à 250°C insuffisant...). Cependant, la densité de porteurs de charge dans NiO vert stœchiométrique est probablement trop faible pour espérer une conductivité satisfaisante lors de la mesure, pouvant remettre en doute ce résultat. Par ailleurs, le gain de potentiel en DSSC-p serait alors contrebalancé par la diminution de la conductivité et la faible surface spécifique des "NiO" préparés à hautes températures.

Enfin, le dernier échantillon NiO:N (Fig. III.37.d) présente deux pentes distinctes, soit deux potentiels de bande plate différents. En effet, la première valeur ($E_{bp1} = 0,5 \text{ V/ECS}$) étant identique à celle de NiO-250, celle-ci est attribuée à la non-stœchiométrie dans Ni_{1-x}O dopé N (d'où une valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$). La deuxième valeur ($E_{bp2} = 0,38 \text{ V/ECS}$) peut-être, *a priori*,

attribuée à l'augmentation énergétique de la BV dû au rétrécissement du band gap par rapport à NiO-250. Ceci confirme que le dopage azote permet l'insertion de niveaux accepteurs au-dessus de la bande de valence, d'où la création de porteurs de charge positive (ce résultat pourrait éventuellement appuyer l'interprétation XPS, Fig. III.36). De plus, il a déjà été démontré notamment dans LaCuOS que deux contributions de bulk et de surface pouvaient être observées⁹⁷. Ainsi, suivant notre modèle cœur-coquille, E_{bp1} correspondrait au cœur de la particule (identique à NiO-250), alors que E_{bp2} correspondrait à la surface de la particule, d'où la confirmation que le dopage azote est un dopage surfacique. Cette interprétation des résultats sur NiO:N est à prendre avec beaucoup de précaution étant donnée l'absence d'études similaires dans la littérature.

III.8 Performances des DSSCs-p à base de $Ni_{1-x}O$ et NiO:N

Certains matériaux étudiés au cours de ce chapitre se sont révélés être intéressants en vue de leur intégration dans des cellules à colorant de type p. En effet, NiO-250 et NiO-N-250 (préparés par décomposition de $Ni_3O_2(OH)_4$ à 250 °C sous air et sous ammoniac respectivement) ont par leurs grandes surfaces spécifiques (250 et 200 $m^2.g^{-1}$ respectivement), leur forte non-stœchiométrie et le positionnement de leur bande de valence, des caractéristiques prometteuses pour espérer augmenter les rendements des DSSCs-p. Toutefois nos contraintes expérimentales ne nous ont pas permis de tester beaucoup d'échantillons.

Néanmoins, les matériaux $Ni_{1-x}O$ (NiO-250) et NiO:N (NiO-N-250) ont été testés et comparés à l'oxyde de nickel de référence NiO Inframat. Des cellules solaires ont donc été montées à base de ces trois matériaux suivant le protocole expérimental présenté au chapitre II et référencé par le laboratoire CEISAM. A savoir, nous commençons par la préparation d'une pâte rhéologique à base du matériau souhaité^{22,98}. Une fois la pâte déposée par sérigraphie, le film est recuit à 350 °C sous air pendant 1 heure. Cette température et cette atmosphère sont indispensables pour permettre aux produits organiques d'être éliminés et de créer des chemins de percolation. Les films sont ensuite imprégnés par le colorant DPP-NDI⁹⁹, scellés avec la contre-électrode, puis la solution électrolyte/médiateur rédox $[Co(dtb-bpy)_3]^{2+/3+}$ ¹⁰⁰ est ajoutée. Les images des cellules une fois montées sont représentées en figure III.38.

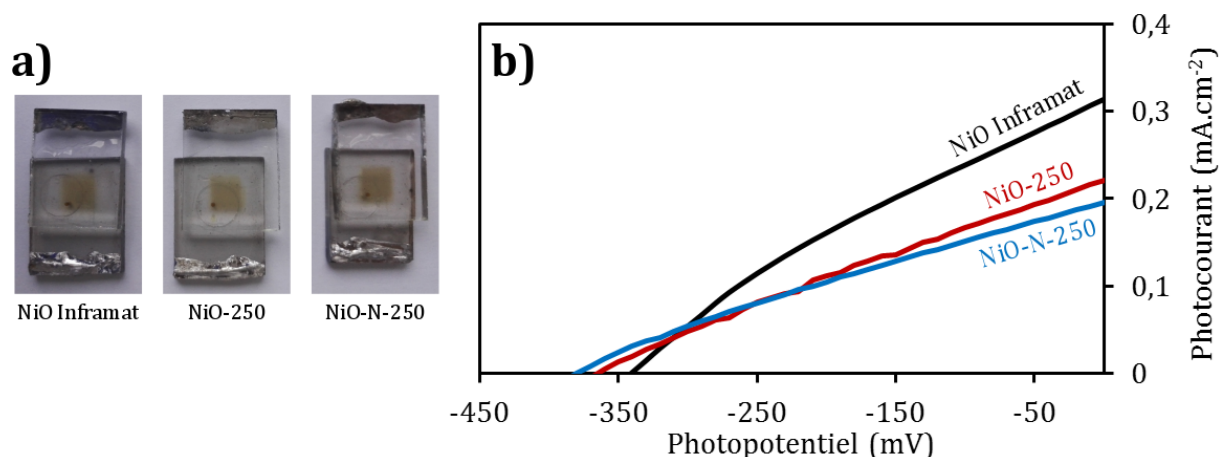


Figure III.38 : a) images des DSSCs-p et b) courbes courant/tension des DSSCs-p à base de NiO Inframat, NiO-250 et NiO-N-250

Les performances des cellules à base des différents matériaux précités ont été mesurées via des mesures courant/tension sous illumination (Fig. III.38). Les données caractéristiques tirées de ses courbes (V_{oc} , J_{sc} , le facteur de forme (FF) et le rendement(η)) sont récapitulées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Récapitulatif des performances photovoltaïques des échantillons NiO inframat, NiO-250 et NiO-N-250

Echantillon	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (η) (%)
NiO inframat	341	0,3139	30	0,0322
NiO-250	365	0,2210	26	0,0216
NiO-N-250	380	0,1960	28	0,0210

Les résultats montrent que les tensions de circuit ouvert (V_{oc}) de NiO-250 et NiO-N-250 sont très légèrement différentes (365 mV et 380 mV respectivement), mais sont plus élevées que celle de NiO Inframat (341 mV). Cela signifie que les bandes de valence de NiO-250 et NiO-N-250 sont donc plus basses en énergie que la BV de NiO Inframat (en accord avec les précédents résultats obtenus sur les mesures de capacitance). Cependant, les photocourants générés (J_{sc}) de 0,221 et 0,196 mA.cm^{-2} pour Ni_{1-x}O et NiO:N sont très inférieurs à celui de la référence NiO Inframat à 0,3139 mA.cm^{-2} . Pourtant, les surfaces spécifiques des "NiO" synthétisés (i. e avant recuit du film à 350 °C sous air, cf. chapitre II) étant supérieures à celle de NiO Inframat (80 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), la quantité de colorant chimisorbée, et donc la quantité de photons absorbés devrait être également plus élevée d'où un meilleur photocourant attendu. Ce qui n'est pas le cas ici. Il en résulte alors, pour les DSSCs-p réalisées à partir des NiO synthétisés, des rendements de

conversion inférieurs à celui du NiO Inframat. Si les résultats entre NiO-250 et NiO-N-250 sont très proches, ceci serait, *a priori*, dû à la préparation de la photocathode. En effet, la température de recuit du film (350 °C sous air) est plus élevée que la température de synthèse des deux matériaux (à 250 °C) pouvant faire diminuer les surfaces spécifiques des matériaux et modifier les compositions chimiques. L'atmosphère du recuit sous air est favorable à l'élimination du dopage azote. Ainsi, après recuit du film, nous pourrions supposer que les deux matériaux soient drastiquement différents de ceux initiaux (avant recuit), mais possèdent finalement une composition identique, expliquant les résultats similaires.

Développer une nouvelle pâte avec des constituants organiques pouvant être éliminés à basse température et sous d'autres atmosphères, relève d'un temps de recherche plus que conséquent. C'est pourquoi, nous n'avons pas pu investiguer plus profondément cette voie. Quelques essais ont néanmoins été tentés avec l'utilisation d'eau comme liant. Cependant, les films étaient très inhomogènes, très épais et peu transparents. L'utilisation d'une pâte organique est donc essentielle pour l'optimisation de ces caractéristiques. D'autres voies ont été envisagées pour limiter l'impact du recuit du film. Comme préparer un film de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, avec un recuit à diverses températures (≥ 350 °C) pour former Ni_{1-x}O "in situ" au traitement thermique. Puis, avec possibilité d'effectuer un post-recuit sous ammoniac à 250 °C pour doper le film de Ni_{1-x}O à l'azote.

III.9 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'oxyde de nickel, l'actuel matériau de référence dans les DSSCs-p. En vue d'optimiser ses propriétés dans ces dispositifs, tout en répondant au cahier des charges exposé dans le chapitre I. La synthèse, les caractérisations et les propriétés de nanoparticules de NiO et NiO dopé N ont été ainsi minutieusement étudiées.

Cette étude a été initiée par un précurseur de nickel original $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ possédant les caractéristiques intéressantes à la synthèse de nanoparticules de NiO. En effet, ce matériau riche en oxygène à forte valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ($= 2$), nanostructuré (2 nm) et d'une grande surface spécifique ($250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) se décompose en nanoparticules de Ni_{1-x}O dans une large gamme de température de 200 à 600°C. En plus d'un parfait contrôle de la taille des particules, nous pouvons également moduler la non-stœchiométrie en nickel en fonction de la température de décomposition. Les matériaux qui présentent les caractéristiques les plus intéressantes pour des applications en cellules solaires sont ceux synthétisés aux basses températures. En effet, ceux-ci sont fortement non-stœchiométriques en nickel (jusqu'à 30%), nanoparticulaire (< 5 nm), de

très grande surface spécifique ($> 200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et possédant une bande de valence plus profonde en énergie (0,5 V/ECS) que NiO inframat.

Parallèlement, l'évolution de la densité et du taux de lacunes dans Ni_{1-x}O ont pu être directement corrélés à la taille des particules suivant un modèle basé sur une structure cœur/coquille d'une nanoparticule. Celle-ci est constituée d'un cœur de Ni_{1-x}O très proche de NiO stœchiométrique entouré par une mono couche d'oxygène (ou par des groupes hydroxydes ou carbonates). Deux modèles "cœur/coquille" ont été développés, l'un avec variable libre ($r = 1,9 \text{ \AA}$) et l'autre sans variable. C'est pour cela, qu'un nouveau modèle, sans variable libre, basé sur la croissance d'un octaèdre $[\text{NiO}_6]$ naturellement passivé par des plans d'atomes d'oxygène a été développé, avec une excellente corrélation entre modèle et expérience. La structure d'une nanoparticule "cœur-coquille" a par ailleurs été confirmée par magnétisme, où les propriétés magnétiques des nanoparticules de NiO sont dépendantes de la taille des particules et de l'influence d'une couche au comportement magnétique différent de celui du cœur de NiO antiferromagnétique.

La synthèse d'un NiO dopé azote nanostructuré et de grande surface spécifique a été réalisée avec succès par décomposition de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ à basse température sous flux d'ammoniac. Le dopage azote s'est révélé être favorable à l'optimisation de la semi-conductivité de type p par la création de porteurs de charge positive (déplacement du niveau de Fermi dans la bande de valence). Les mesures de bande plate ont révélé la présence de deux contributions (surface et bulk) (0,38 et 0,5 V/ECS) toujours inférieures à celle de NiO de référence.

Les tests préliminaires photovoltaïques réalisés sur les matériaux Ni_{1-x}O et NiO:N de grandes surfaces spécifiques n'ont, pour l'instant, pas permis d'améliorer les rendements de conversion des DSSCs-p. De nombreuses recherches sur les conditions de dépôt des matériaux pulvérulents en films sont encore à effectuer pour ne pas dégrader ces derniers.

Références du chapitre III

- (1) Vijayakumar, S.; Nagamuthu, S.; Muralidharan, G. *ACS applied materials & interfaces* **2013**, 5, 2188.
- (2) Liu, H.; Wang, G.; Liu, J.; Qiao, S.; Ahn, H. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 3046.
- (3) Hotovy, I.; Rehacek, V.; Siciliano, P.; Capone, S.; Spiess, L. *Thin Solid Films* **2002**, 418, 9.
- (4) Odobel, F.; Pellegrin, Y. *The journal of physical chemistry letters* **2013**, 4, 2551.
- (5) Saikia, J. P.; Paul, S.; Konwar, B. K.; Samdarshi, S. K. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2010**, 78, 146.
- (6) Wang, Y.; Zhu, J.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. *Thermochimica Acta* **2005**, 437, 106.
- (7) Kodama, R. H.; Makhlof, S. A.; Berkowitz, A. E. *Physical Review Letters* **1997**, 79, 1393.
- (8) Franta, D.; Negulescu, B.; Thomas, L.; Dahoo, P. R.; Guyot, M.; Ohlídal, I.; Mistrík, J.; Yamaguchi, T. *Applied Surface Science* **2005**, 244, 426.
- (9) Yeh, W.-c.; Matsumura, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **1997**, 36, 6884.
- (10) Patil, P. S.; Kadam, L. D. *Applied Surface Science* **2002**, 199, 211.
- (11) Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. *Thin Solid Films* **1993**, 236, 27.
- (12) Thongbai, P.; Yamwong, T.; Maensiri, S. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 123, 56.
- (13) Alagiri, M.; Ponnusamy, S.; Muthamizhchelvan, C. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2011**, 23, 728.
- (14) Anandan, K.; Rajendran, V. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2011**, 14, 43.
- (15) Qi, Y.; Qi, H.; Li, J.; Lu, C. *Journal of Crystal Growth* **2008**, 310, 4221.
- (16) Zhang, X. L.; Zhang, Z.; Huang, F.; Bäuerle, P.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 7005.
- (17) Xia, Q. X.; Hui, K. S.; Hui, K. N.; Hwang, D. H.; Lee, S. K.; Zhou, W.; Cho, Y. R.; Kwon, S. H.; Wang, Q. M.; Son, Y. G. *Materials Letters* **2012**, 69, 69.
- (18) Flynn, C. J.; Oh, E. E.; McCullough, S. M.; Call, R. W.; Donley, C. L.; Lopez, R.; Cahoon, J. F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, 14177.
- (19) Powar, S.; Wu, Q.; Weidener, M.; Nattestad, A.; Hu, Z.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Spiccia, L.; Cheng, Y.-B.; Bach, U. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 8896.
- (20) Le Pleux, L.; Chavillon, B.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Inorganic chemistry* **2009**, 48, 8245.
- (21) Adler, D.; Feinleib, J. *Physical Review B* **1970**, 2, 3112.
- (22) Renaud, A.; Chavillon, B.; Cario, L.; Le Pleux, L.; Szuwarski, N.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Gautron, E.; Odobel, F.; Jobic, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 22478.

- (23) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 3039.
- (24) Hagelin-Weaver, H. A. E.; Weaver, J. F.; Hoflund, G. B.; Salaita, G. N. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, 134, 139.
- (25) Madhu, G.; Biju, V. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2014**, 60, 200.
- (26) Fujimori, A.; Minami, F. *Physical Review B* **1984**, 30, 957.
- (27) Oh, J.-H.; Hwang, S. Y.; Kim, Y. D.; Song, J.-H.; Seong, T.-Y. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2013**, 16, 1346.
- (28) Mistry, B. V.; Bhatt, P.; Bhavsar, K. H.; Trivedi, S. J.; Trivedi, U. N.; Joshi, U. S. *Thin Solid Films* **2011**, 519, 3840.
- (29) Nandy, S.; Goswami, S.; Chattopadhyay, K. K. *Applied Surface Science* **2010**, 256, 3142.
- (30) Chen, H.-L.; Lu, Y.-M.; Hwang, W.-S. *Surface and Coatings Technology* **2005**, 198, 138.
- (31) Wang, X.; Li, Y.; Wang, G.; Xiang, R.; Jiang, D.; Fu, S.; Wu, K.; Yang, X.; DuanMu, Q.; Tian, J.; Fu, L. *Physica B: Condensed Matter* **2009**, 404, 1058.
- (32) Joshi, U. S.; Matsumoto, Y.; Itaka, K.; Sumiya, M.; Koinuma, H. *Applied Surface Science* **2006**, 252, 2524.
- (33) Yang, M.; Pu, H.; Zhou, Q.; Zhang, Q. *Thin Solid Films* **2012**, 520, 5884.
- (34) Chen, S. C.; Kuo, T. Y.; Lin, Y. C.; Lin, H. C. *Thin Solid Films* **2011**, 519, 4944.
- (35) Natu, G.; Hasin, P.; Huang, Z.; Ji, Z.; He, M.; Wu, Y. *ACS applied materials & interfaces* **2012**, 4, 5922.
- (36) Ben Amor, M.; Boukhachem, A.; Boubaker, K.; Amlouk, M. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2014**, 27, 994.
- (37) D'Amario, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, 19556.
- (38) Wei, L.; Jiang, L.; Yuan, S.; Ren, X.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Zhang, M.; Shi, L.; Li, D. *Electrochimica Acta* **2016**, 188, 309.
- (39) Mallick, P.; C. Mishra, N. *American Journal of Materials Science* **2012**, 2, 66.
- (40) Long, R.; English, N. J.; Mooney, D. A. *Physics Letters A* **2010**, 374, 1184.
- (41) Nolan, M.; Long, R.; English, N. J.; Mooney, D. A. *The Journal of chemical physics* **2011**, 134, 224703.
- (42) Kalam, A.; Al-Shihri, A. S.; Al-Sehemi, A. G.; Awwad, N. S.; Du, G.; Ahmad, T. *Superlattices and Microstructures* **2013**, 55, 83.
- (43) Bi, H.; Li, S.; Zhang, Y.; Du, Y. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, 277, 363.
- (44) Ichiyanagi, Y.; Wakabayashia, N.; Yamazakia, J.; Saori Yamadaa; Kimishimaa, Y.; Komatsub, E.; Tajima, H. *Physica B: Condensed Matter* **2003**, 329-333, 862.
- (45) El-Kemary, M.; Nagy, N.; El-Mehasseb, I. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2013**, 16, 1747.
- (46) Biju, V.; Abdul Khadar, M. *Materials Research Bulletin* **2001**, 36, 21.

- (47) Dharmaraj, N.; Prabu, P.; Nagarajan, S.; Kim, C. H.; Park, J. H.; Kim, H. Y. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, 128, 111.
- (48) Pilban Jahromi, S.; Huang, N. M.; Muhamad, M. R.; Lim, H. N. *Ceramics International* **2013**, 39, 3909.
- (49) Aslani, A.; Oroojpour, V.; Fallahi, M. *Applied Surface Science* **2011**, 257, 4056.
- (50) Kashani Motlagh, M. M.; Youzbashi, A. A.; Hashemzadeh, F.; Sabaghzadeh, L. *Powder Technology* **2013**, 237, 562.
- (51) Ahmad, T.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Ganguli, A. K. *Solid State Sciences* **2006**, 8, 425.
- (52) Lin, F.; Gillaspie, D. T.; Dillon, A. C.; Richards, R. M.; Engtrakul, C. *Thin Solid Films* **2013**, 527, 26.
- (53) Sriram, S.; Thayumanavan, A.; Ravichandran, K. *Surface Engineering* **2016**, 32, 207.
- (54) Fakhri, A.; Behrouz, S.; Asif, M.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Gupta, V. K. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, 213, 326.
- (55) Renaud, A.; Cario, L.; Rocquelfelte, X.; Deniard, P.; Gautron, E.; Faulques, E.; Das, T.; Chevire, F.; Tessier, F.; Jobic, S. *Scientific reports* **2015**, 5, 12914.
- (56) Chavillon, B.; Cario, L.; Renaud, A.; Tessier, F.; Chevire, F.; Boujtita, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Smeigh, A.; Hammarstrom, L.; Odobel, F.; Jobic, S. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 464.
- (57) Pan, J.; Du, J.; Sun, Y.; Wan, P.; Liu, X.; Yang, Y. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 3812.
- (58) Nakagawa, K.; Konaka, R.; Nakata, T. *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, 27, 1597.
- (59) Greaves, C.; Thomas, M. A. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1986**, 42, 51.
- (60) Casas-Cabanas, M.; Canales-Vazquez, J.; Rodriguez-Carvajal, J.; Palacin, M. R. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 5840.
- (61) Erkelens, J.; Eggink-Du Burck, S. H. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **2010**, 92, 658.
- (62) Song, Q.; Tang, Z.; Guo, H.; Chan, S. L. I. *Journal of Power Sources* **2002**, 112, 428.
- (63) Sun, D.; Zhang, J.; Ren, H.; Cui, Z.; Sun, D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 12110.
- (64) Pease, W. R.; Segall, R. L.; Smart, R. S. C.; Turner, P. S. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1986**, 82, 747.
- (65) Demourgues-Guerlou, L.; Delmas, C. *Journal of Power Sources* **1993**, 45, 281.
- (66) Liu, L.; Zhou, Z.; Peng, C. *Electrochimica Acta* **2008**, 54, 434.
- (67) Grosvenor, A. P.; Biesinger, M. C.; Smart, R. S. C.; McIntyre, N. S. *Surface Science* **2006**, 600, 1771.
- (68) Pan, J.; Sun, Y.; Wan, P.; Wang, Z.; Liu, X. *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, 857.
- (69) Lai, T. L.; Liu, J. Y.; Yong, K. F.; Shu, Y. Y.; Wang, C. B. *Journal of hazardous materials* **2008**, 157, 496.
- (70) Polteau, B.; Tessier, F.; Cheviré, F.; Cario, L.; Odobel, F.; Jobic, S. *Solid State Sciences* **2016**, 54, 37.
- (71) Richardson, J. T.; Milligan, W. O. *Physical Review* **1956**, 102, 1289.
- (72) Nikolić, D.; Panjan, M.; Blake, G. R.; Tadić, M. *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, 35, 3843.

- (73) Thota, S.; Kumar, J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, 68, 1951.
- (74) Feyngenson, M.; Kou, A.; Kreno, L. E.; Tiano, A. L.; Patete, J. M.; Zhang, F.; Kim, M. S.; Solovyov, V.; Wong, S. S.; Aronson, M. C. *Physical Review B* **2010**, 81.
- (75) Khadar, M. A.; Biju, V.; Inoue, A. *Materials Research Bulletin* **2003**, 38, 1341.
- (76) Richardson, J. T.; Yiagas, D. I.; Turk, B.; Forster, K.; Twigg, M. V. *Journal of Applied Physics* **1991**, 70, 6977.
- (77) Karthik, K.; Selvan, G. K.; Kanagaraj, M.; Arumugam, S.; Jaya, N. V. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509, 181.
- (78) Tiwari, S. D.; Rajeev, K. P. *Physical Review B* **2005**, 72.
- (79) Mandal, S.; Banerjee, S.; Menon, K. S. R. *Physical Review B* **2009**, 80.
- (80) Cooper, J. F. K.; Ionescu, A.; Langford, R. M.; Ziebeck, K. R. A.; Barnes, C. H. W.; Gruar, R.; Tighe, C.; Darr, J. A.; Thanh, N. T. K.; Ouladdiaf, B. *Journal of Applied Physics* **2013**, 114, 083906.
- (81) Leineweber, A.; Jacobs, H.; Hull, S. *Inorganic chemistry* **2001**, 40, 5818.
- (82) Xu, K.; Chen, P.; Li, X.; Tong, Y.; Ding, H.; Wu, X.; Chu, W.; Peng, Z.; Wu, C.; Xie, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 4119.
- (83) Cheng, X.; Yu, X.; Xing, Z. *Applied Surface Science* **2013**, 268, 204.
- (84) Le Gendre, L.; Marchand, R.; Laurent, Y. *Journal of the European Ceramic Society* **1997**, 17, 1813.
- (85) Bang, J.; Sun, Y.-Y.; West, D.; Meyer, B. K.; Zhang, S. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 339.
- (86) Reyes-Garcia, E. A.; Sun, Y.; Reyes-Gil, K.; Raftery, D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 2738.
- (87) Boonchun, A.; Lambrecht, W. R. L. *physica status solidi (b)* **2013**, 1.
- (88) Yang, K.; Dai, Y.; Huang, B.; Whangbo, M.-H. *Chemical Physics Letters* **2009**, 481, 99.
- (89) Chowdari, B. V. R.; Yoo, H. L.; Choi, G. M.; Lee, J. H. *Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion*, **2004**.
- (90) Taguchi, M.; Matsunami, M.; Ishida, Y.; Eguchi, R.; Chainani, A.; Takata, Y.; Yabashi, M.; Tamasaku, K.; Nishino, Y.; Ishikawa, T.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Shin, S. *Phys Rev Lett* **2008**, 100, 206401.
- (91) Hüfner, S.; Wertheim, G. K. *Physics Letters A* **1974**, 47, 349.
- (92) Shabanova, I. N.; Kholzakov, A. V.; Kraposhin, V. S. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1998**, 88-91, 453.
- (93) Renaud, A.; Chavillon, B.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Pauporté, T.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 14353.
- (94) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, 62, 265.
- (95) Tench, D. M.; Yeager, E. *Journal of The Electrochemical Society* **1973**, 120, 164.
- (96) Renaud, A. Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2013**.

- (97) Renaud, A.; Cario, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Odobel, F.; Jobic, S. *RSC Adv.* **2015**, 5, 60148.
- (98) Renaud, A.; Cario, L.; Deniard, P.; Gautron, E.; Rocquefelte, X.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Jobic, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, 54.
- (99) Favereau, L.; Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Jacquemin, D.; Odobel, F. *Chem Commun (Camb)* **2013**, 49, 8018.
- (100) Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Le Pleux, L.; Hammarström, L.; Odobel, F.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 9772.

Chapitre IV

*Vers l'étude de
nouveaux matériaux
semi-conducteurs de
type p*

IV.1 Matériaux non-oxydes à structure delafossite

L'étude bibliographique réalisée lors du chapitre II nous a montré qu'il existe de très nombreux semi-conducteurs de type p déjà référencés (NiO , CuO , NiCoO_4 , LaOCuS...). Cependant il existe une famille de matériaux où la conduction de type p est généralement répertoriée : les oxydes à structure delafossite à base de cuivre ou argent (CuAlO_2 , $\text{CuGaO}_2...$). Dans le cadre de notre étude sur la recherche de semi-conducteurs de type p performants pour des applications en DSSC-p, nous nous sommes alors tournés vers l'étude de matériaux non-oxydes récemment découverts avec un type structural identique à celui de la delafossite : les carbodiimides de métaux de transition. Ce chapitre sera fortement axé sur la synthèse, les premières caractérisations physico-chimiques et les mesures de capacitance pour déterminer le type de conductivité de ces matériaux.

IV.1.a Origine de la semi-conductivité de type p dans les delafossites

Les matériaux présentant une structure de type delafossite regroupent aujourd'hui un large champ d'applications notamment dans la photocatalyse, la thermoélectricité, la luminescence, les batteries Li-ion... Cependant, ce n'est que depuis 1997 et les travaux de H. Kawazoe sur CuAlO_2 ¹ que cette famille de matériaux présente un intérêt scientifique grandissant. Ces matériaux peuvent être synthétisés sous forme de nanoparticules par voie hydrothermale ou sous forme de couches minces obtenues par dépôt physique^{2,3}. La majorité des matériaux cristallisant dans la structure $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$ type delafossite, se compose d'un cation A^+ , métal monovalent tel que Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ , ou Pd^+ et d'un cation B^{3+} , métal trivalent (métaux de transition, éléments du groupes principal et lanthanides)⁴.

La structure cristallographique de la famille delafossite présente deux polytypes représentés en figure IV.1. La première (Fig. IV.1.a) est une structure de type rhomboédrique 3R et la deuxième (Fig. IV.1.b) de type hexagonale 2H. Ces deux phases se décrivent comme des structures lamellaires construites par empilement de feuillets infinis $[\text{BO}_2]$ séparés par des cations A^+ en environnement linéaire. Ces feuillets résultent de la condensation d'octaèdres $[\text{BO}_6]$ via le partage d'arêtes. En fonction de l'empilement des plans d'atomes d'oxygène, deux types de séquences d'empilement des anions peuvent être observés : $...CC-[AA-BB-CC]-AA...$ et $...AA-[BB-AA]-BB...$ pour les polytypes 3R et 2H respectivement.

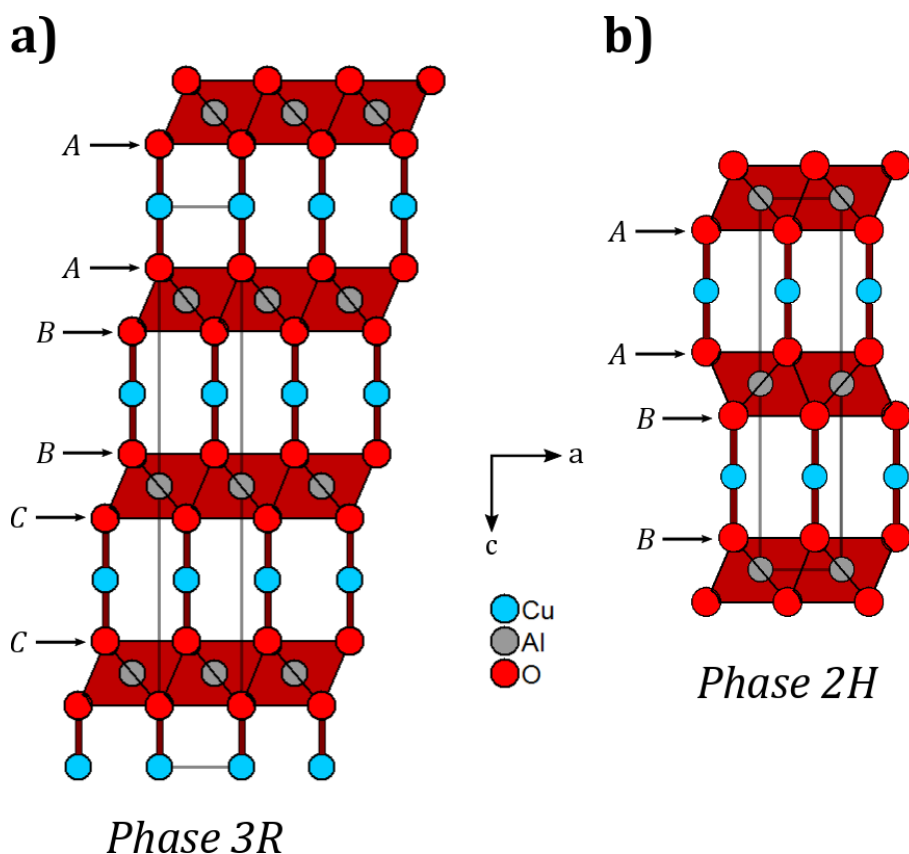


Figure IV.1 : Représentation des structures cristallographiques de type delafossite pour a) la phase 3R et b) la phase 2H de CuAlO_2

Tableaux IV.1 : Récapitulatif des données cristallographiques de la structure delafossite pour les polytypes 3R et 2H de CuAlO_2 ^{5,6}

Polytype 3R			Polytype 2H		
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)
R-3m	a = 2,86 Å c = 16,95 Å	Cu (0; 0; 0) - 3b Al (0; 0; 1/2) - 3a O (0; 0; z) - 6c z ≈ 0,11	P6 ₃ /mmc	a = 2,86 Å c = 11,29 Å	Cu (1/3; 2/3; 1/4) - 2c Al (0; 0; 0) - 2a O (1/3; 2/3; z) - 4f z ≈ 0,086

Les données cristallographiques des deux polytypes sont rassemblées dans le tableau IV.1. Celui-ci nous montre que les deux polytypes cristallisent dans des groupes d'espace différents (R-3 m et P6₃/mmc pour le polytype 3R et 2H respectivement). De plus, à chaque atome, correspond une seule position de Wyckoff.

Selon leur composition, les oxydes de type delafossite peuvent avoir différents comportements électriques. Lorsque le cation A⁺ est du platine (I) ou du palladium(I) (configuration d⁹), le comportement sera de type métallique. Alors que, pour un cation A⁺ de

cuiivre (I) ou d'argent (I) (configuration d^{10}), le comportement sera de type semi-conducteur⁷. Les compositions au cuivre (I) de type CuMO_2 ($M = \text{Al, Cr, Sc, Ga...}$) sont généralement répertoriées, comme des semi-conducteurs de type p (cf. chapitre II). Ce comportement est communément associé à la forte hybridation existant entre les orbitales $3d$ du cation Cu(I) et les orbitales $2p$ de l'oxygène, orbitales qui participent majoritairement au sommet de la bande de valence⁸. La stabilisation de trous dans la BV (suite à un léger écart à la stœchiométrie) ainsi que leur forte délocalisation résultent de cette hybridation et de la stabilité des degrés d'oxydation (I) et (II) du cuivre dans les matrices oxydes (Fig. IV.2).

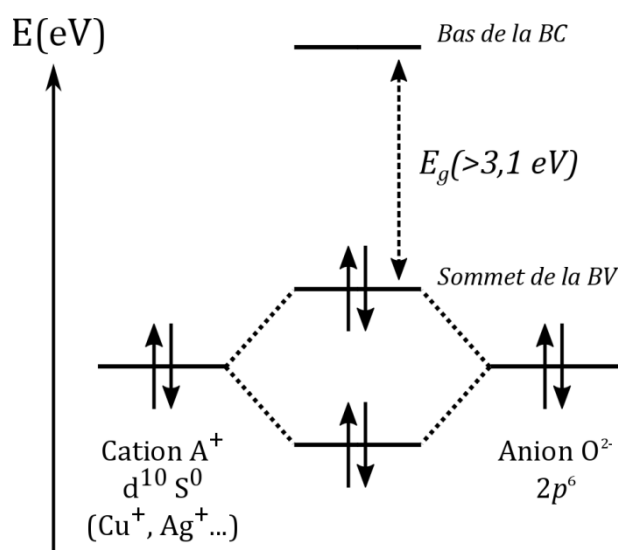


Figure IV.2 : Représentation de la liaison chimique entre l'oxygène et le cation monovalent (d^{10}) dans la structure de type delafossite

La conduction de type p peut être principalement attribuée à deux phénomènes⁹ :

- Présence de lacunes de cuivre ($\text{Cu}^+ \rightarrow V_{\text{Cu}} + h^+$)
- Présence d'oxygène en site interstitiel ($V_i \rightarrow O_i^{2-} + 2h^+$)

Dans les deux cas $\text{Cu}_{1-x}\text{MO}_2$ ou CuMO_{2+x} , les deux types de défauts associés induiront un changement de valence du cuivre (I) en cuivre (II). Cette valence mixte $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ favorise alors la formation de trous au sommet de la bande valence par retrait d'électrons. Ainsi, les niveaux d'énergie dépeuplés seront déstabilisés et deviendront les niveaux accepteurs induisant la conduction de type p. De plus, la forte hybridation au sommet de la BV va permettre la libre circulation des porteurs de charge dans tout le solide, augmentant de ce fait la conduction de type p. Les données présentées dans le tableau II.2 pour deux delafossites (CuAlO_2 et CuGaO_2) vont en ce sens, puisque les conductivités électriques sont supérieures à celle de NiO .

Depuis 2005, une nouvelle famille de matériaux non oxydes, a été découverte par l'équipe du professeur Richard Dronskowski en Allemagne : les carbodiimides de métaux de

transition (MNCN avec M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu)¹⁰⁻¹³. Ces matériaux composés de cations M^{2+} au centre d'octaèdres coordonnés par 6 atomes d'azote $[MN_6]$ et du carbone C^{4+} en environnement linéaire NCN^{2-} ($[N=C=N]^{2-}$). Ces matériaux cristallisent dans une structure de type delafossite (sauf pour CuNCN cf. IV.1.d), même s'ils ne sont pas répertoriés à cette famille à l'heure actuelle. La différence provient de la nature des éléments présents et de leurs degrés d'oxydation où M^{2+} remplace B^{3+} , C^{4+} remplace A^+ et N^{3-} remplace O^{2-} sur les mêmes positions atomiques respectives. Ainsi, les carbodiimides de métaux de transition, encore non caractérisés en termes de conductivité, ont le potentiel pour être des semi-conducteurs de type p au vu de leur structure cristalline et des éléments chimiques présents.

La chimie des carbodiimides, relativement récente, nécessite des conditions de synthèse complexes et différentes pour chaque carbodiimide de métal de transition. En effet, dans le cas de certains matériaux avec des éléments aux degrés d'oxydation multiples en solution comme le cobalt ou le fer, ces matériaux préparés s'oxydent rapidement à l'air lors de leur préparation. Par exemple, il est ainsi très difficile de stabiliser le fer au degré d'oxydation (II) lors de la synthèse en solution de FeNCN (tendance de Fe^{2+} à s'oxyder à l'air en Fe^{3+}).

Ce chapitre IV sera ainsi exclusivement consacré à l'étude (synthèses, caractérisations physico-chimiques et détermination du type de conductivité) de 3 matériaux carbodiimides, stables dans les conditions ambiantes, que sont NiNCN, MnNCN et CuNCN.

IV.1.b Etude du carbodiimide de nickel NiNCN

IV.1.b.1 Synthèse de NiNCN

En 2007, M. Krott *et al.* répertorient la synthèse du carbodiimide de nickel via la décomposition d'un précurseur de cyanamide d'hydrogène de nickel $Ni(HNCN)_2$ (nickel hydrogencycyanamide en anglais)¹⁴. Ce matériau est préparé par dégradation progressive sous air d'un complexe ammoniacal de nickel ($[Ni(NH_3)_6]^{2+}$) en solution aqueuse de cyanamide. Le protocole expérimental de la synthèse de $Ni(HNCN)_2$ décrit ci-dessous est identique à celui répertorié par M. Krott *et al.*

Pour ce faire, une solution aqueuse de cyanamide [$C=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$] est préparée en diluant 10,17 ml d'une solution commerciale de cyanamide aqueuse (50 %wt., Aldrich) dans 375 mL d'eau distillée. Puis, une solution aqueuse de nickel est préparée en ajoutant la solution de cyanamide aqueuse préparée à 5,81 g de nitrate de nickel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%, Acros) sous agitation. Enfin, une dernière solution d'ammoniaque NH_4OH (12,5 %wt.) est réalisée à partir de 36 mL d'une solution concentrée d'ammoniaque commerciale (32 %wt., Carlo Erba) diluée dans

54 mL d'eau distillée. Cette solution est ajoutée, sous vive agitation, à la solution aqueuse de nickel/cyanamide au goutte à goutte. Au début de la précipitation, un précipité vert d'hydroxyde de nickel est observé ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Puis, au fur et à mesure de l'ajout, le précipité se dissout en milieu concentré de NH_4OH pour former une solution bleu nuit de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ selon la réaction chimique suivante :

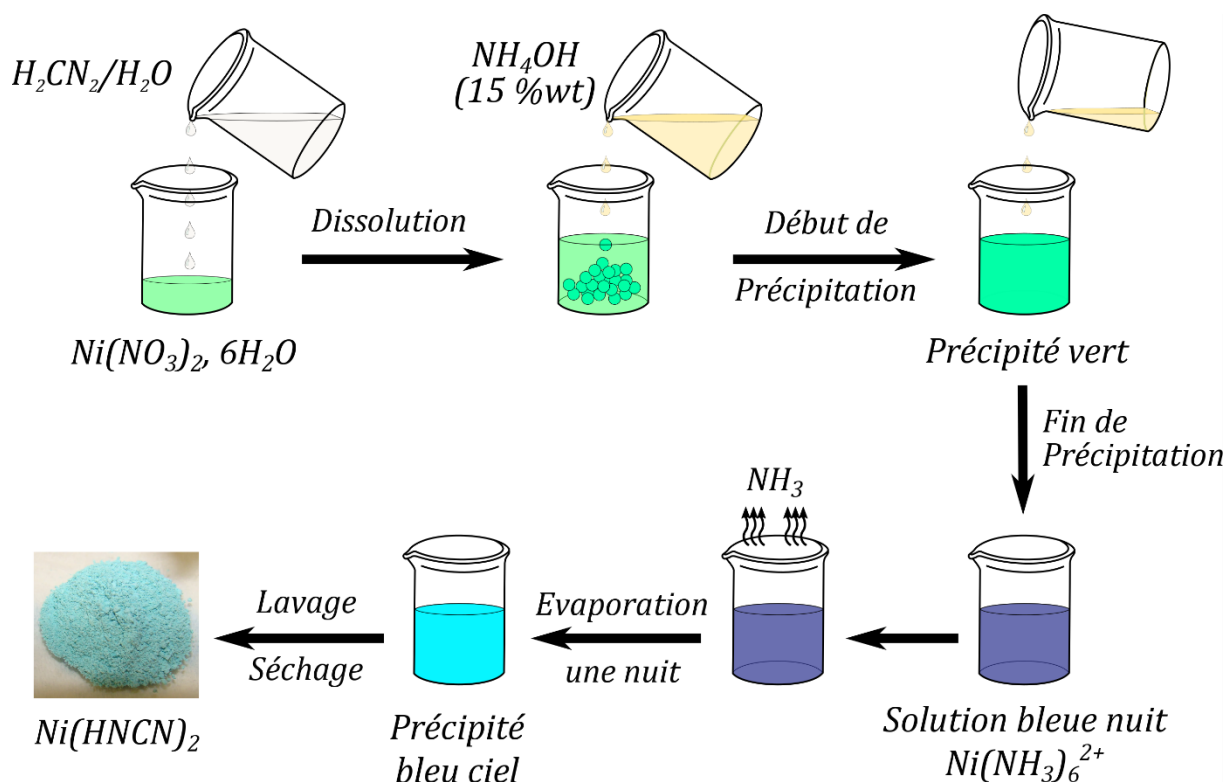
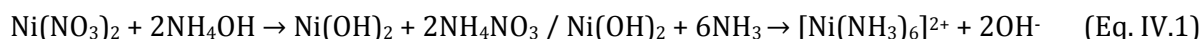


Figure IV.3 : Protocole expérimental de la synthèse de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ par voie aqueuse

Après précipitation complète, la solution est laissée sous hotte et sous agitation dans le bécher non couvert pendant une nuit permettant l'évaporation progressive de l'ammoniac à T_{amb} . Ainsi à pH basique, les groupements NH_3 sont progressivement substitués par les anions NCN^{2-} conduisant à la précipitation d'un solide bleu-vert de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$. Le solide est ensuite séparé de la solution par centrifugation (2500 rpm pendant 5 min), de nouveau dispersé dans 50 mL d'eau distillée et séparé par centrifugation. Ces cycles de dispersions/séparations sont répétés 6 fois dans 50 mL d'eau distillée dans le but d'éliminer les produits secondaires formés lors de la réaction (NaNO_3 ...). La poudre humide est finalement séchée sous vide pendant environ 1 jour puis stockée au dessiccateur. L'ensemble du protocole expérimental est résumé en figure IV.3.

Notons que nous avons longtemps été confrontés à des problèmes de reproductibilité dans la synthèse de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$. En effet, après de nombreux essais de synthèse avec une cyanamide pulvérulente, nous nous sommes rendu compte que celle-ci ne se dissolvait plus correctement dans l'eau pour former la solution aqueuse de cyanamide. Ceci serait probablement dû à une dégradation de la cyanamide au cours du temps. Ainsi, comme expliqué dans le protocole expérimental, nous avons opté pour une solution de cyanamide aqueuse commerciale qui nous a permis de stabiliser le précurseur de nickel $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ de façon reproductible.

Après synthèse de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$, 500 mg de ce produit sont finement mélangés avec 500 mg d'un minéralisateur, mélange LiCl/KCl dans un ratio 46/54 % massique ($T_f = 352^\circ\text{C}$). Cette étape a pour but de favoriser la cristallisation de NiNCN au cours du traitement thermique dans le minéralisateur fondu. Le mélange est en effet déposé dans une nacelle en alumine puis placée dans un four tubulaire sous flux de N_2 . Le four est chauffé selon le cycle thermique proposé en figure IV.4. Deux paliers ont été effectués pour premièrement, favoriser la décomposition de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ en NiNCN à 330°C (température déterminée par ATG-palier 1) (Eq. IV.2) puis favoriser la cristallisation de NiNCN à 380°C (palier 2). Le produit secondaire formé est une molécule de mélamine ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, trimère de H_2CN_2). Celle-ci est éliminée sous forme gazeuse à 400°C puis entraînée par le flux de N_2 hors de la zone thermique du four. La mélamine se condense alors dans la zone froide du four au niveau des réfrigérants. Après retour à température ambiante, la poudre est broyée, dispersée dans 50 mL d'eau distillée puis centrifugée. Le cycle de dispersion/séparation est répété trois fois pour éliminer le minéralisateur. Le carbodiimide de nickel sous forme de poudre humide est séché sous vide, broyé, puis stocké au dessiccateur (de couleur marron clair).

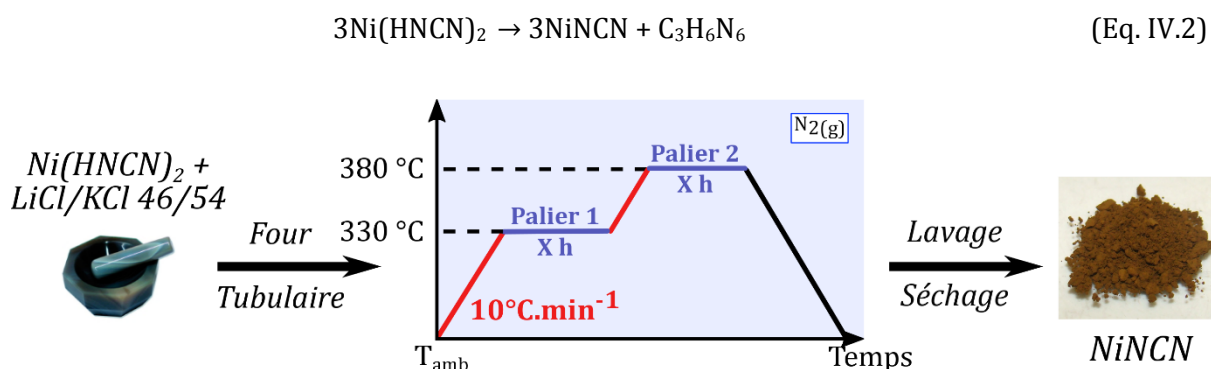


Figure IV.4 : Protocole expérimental de la synthèse de NiNCN par décomposition thermique de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ sous N_2

Pour envisager d'intégrer parfaitement NiNCN dans une cellule à colorant, ce dernier doit être nanostructuré et/ou présenter une grande surface spécifique. Cependant, il n'existe pas

dans la littérature de protocole expérimental permettant de préparer des nanoparticules de NiNCN. Pour cela, nous avons synthétisé différents échantillons, en modifiant certains paramètres (présence du minéralisateur ou non, temps de palier 1 et 2...) pour évaluer leurs impacts sur la nanostructuration de NiNCN. Ainsi, 3 échantillons différents ont été préparés selon les conditions suivantes :

- Ni(HNCN)₂ chauffé sans minéralisateur (LiCl/KCl) pendant 1 heure à 330 °C puis 1 heure à 380°C (Ref : NiNCN-1)
- Ni(HNCN)₂ chauffé avec minéralisateur (LiCl/KCl) pendant 1 heure à 330 °C puis 1 heure à 380°C (Ref : NiNCN-2)
- Ni(HNCN)₂ chauffé avec minéralisateur (LiCl/KCl) pendant 5 heures à 330 °C puis 1 heure à 380°C (Ref : NiNCN-3)

Un quatrième échantillon référence a été préparé par décomposition de Ni(HNCN)₂ avec minéralisateur pendant 24 heures à 330 °C puis 24 heures à 400°C, protocole identique à celui référencé dans la littérature¹¹ (Ref : NiNCN-ref). Le deuxième palier est, dans le cas de la littérature, fixé à 400 °C contre 380 °C dans le nôtre. Cette légère différence sera expliquée au paragraphe IV.1.e.1 lors des analyses ATG. Cependant, ce deuxième palier visant uniquement à augmenter l'état de cristallisation des échantillons NiNCN dans le minéralisateur fondu au-delà de son point de fusion à 350 °C, l'impact de cette différence de température de 20°C sur la composition finale du matériau sera négligé.

IV.1.b.2 Analyses structurales par DRX

Afin d'identifier les phases obtenues ainsi que leur état de cristallisation, des analyses par diffraction des rayons X ont ensuite été réalisées sur le précurseur de nickel puis l'ensemble des échantillons synthétisés (Fig. IV.5). Le diagramme DRX du précurseur de nickel correspond parfaitement à la phase Ni(HNCN)₂ référencée dans la littérature, très bien cristallisée et obtenue sans impureté (structure décrite ci-dessous). Lorsque que celui-ci est décomposé plus de 24 heures dans un minéralisateur, le diagramme DRX du produit obtenu (NiNCN-ref) s'indexe parfaitement dans la structure de NiNCN (Fiche JCPDS 430-7550) de type delafossite (groupe d'espace P6₃/mmc). Les pics de diffraction fins et intenses attestent de la très bonne cristallisation de l'échantillon. Les cas intermédiaires que sont NiNCN-1 à 3, montrent l'impact du minéralisateur sur la cristallisation. En effet, pour NiNCN-1 préparé avec un palier final à 380 °C sans minéralisateur, le diagramme de diffraction montre des pics très larges. L'enveloppe pourrait correspondre à NiNCN, cependant, la très faible cristallisation de cet échantillon empêche son identification exacte (des analyses Raman, à comparer avec NiNCN-ref, seraient

nécessaires pour lever l'ambiguïté). Puis avec ajout du minéralisateur LiCl/KCl (NiNCN-2 et NiNCN-3), les diagrammes correspondent à la phase NiNCN avec des pics de diffraction plus larges que NiNCN-ref. Ceci pourrait à première vue attester d'un état de cristallisation plus faible ou d'une morphologie différente (avec des tailles de particules plus petites). Ainsi, l'intérêt du minéralisateur revêt une importance capitale puisque, son utilisation permet de stabiliser sans ambiguïté la phase NiNCN à basse température. De plus, en fonction du temps de cristallisation dans le minéralisateur (1h ou 24h), les diagrammes DRX, liés à l'état de la matière (morphologie, cristallinité...) semblent être fortement impactés. Des essais de décomposition de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ sans minéralisateur pendant 12h et 24h à 400 °C n'ont pas permis d'obtenir des profils de diffraction aussi bien cristallisés que NiNCN-2,3 ou ref.

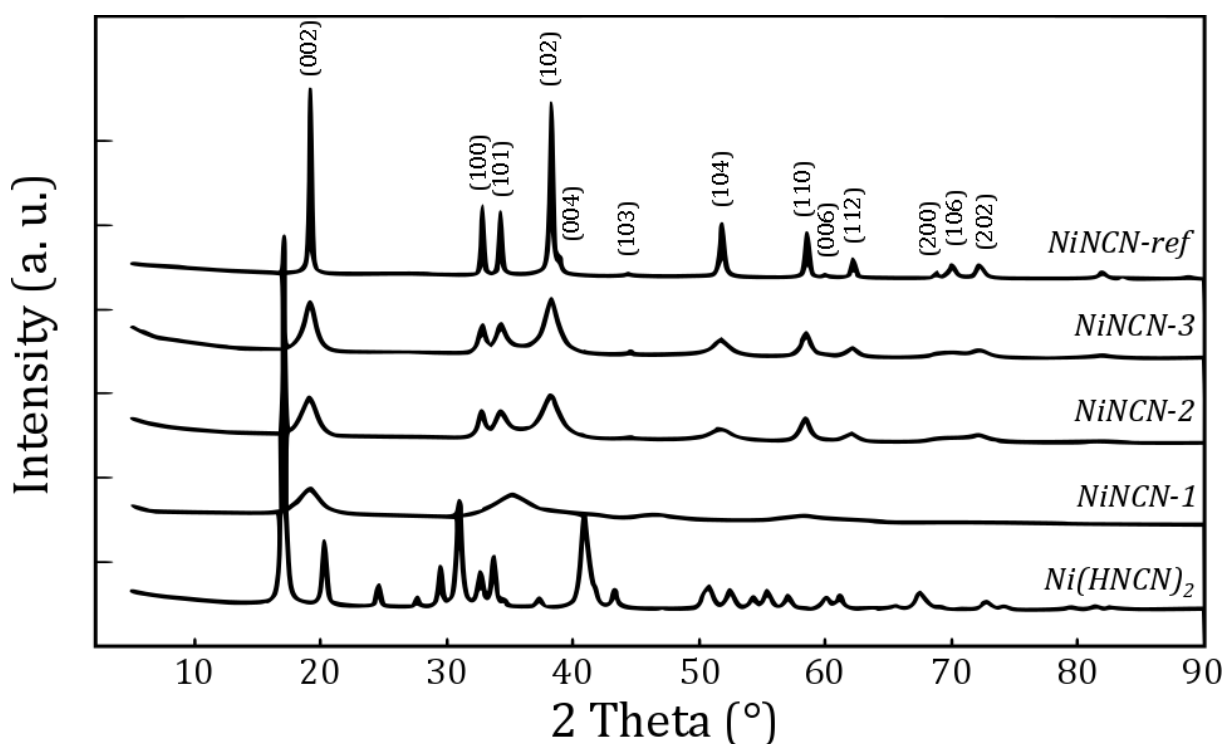


Figure IV.5 : Diagrammes DRX du précurseur $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ et des échantillons NiNCN-1, NiNCN-2, NiNCN-3 et NiNCN-ref

Les affinements de type Rietveld ont été effectués sur les matériaux pré-cités. Malheureusement, l'affinement de NiNCN-1 n'a pas pu être réalisé étant donnée la mauvaise qualité du diagramme DRX et l'interrogation portant sur la nature exacte de la phase. La figure IV.6 présente deux exemples d'affinements Rietveld sur les échantillons les plus cristallisés $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ et NiNCN-ref (cf. annexe I pour NiNCN-2 et 3). Ces derniers permettent de montrer premièrement la pureté des phases (aucune impureté détectée) puis d'affiner les structures (Fig. IV.7) et les données cristallographiques (Tab. IV.2) des différents matériaux préparés.

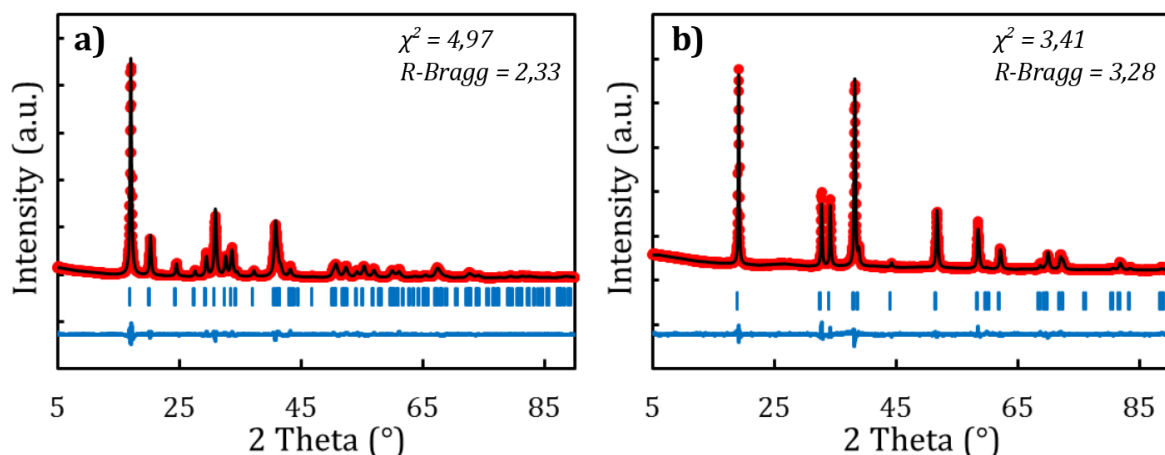


Figure IV.6 : Exemples d'affinements Rietveld réalisés sur deux diagrammes DRX pour a) $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ et b) NiNCN-ref

La figure IV.7 présente les structures cristalllographiques associées aux affinements Rietveld de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ (Fig. IV.6.a) et NiNCN-ref (Fig. IV.6.b). Le précurseur de nickel $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ cristallise dans le groupe d'espace Pnnm ($a = 6,4651(9) \text{ \AA}$, $b = 8,7682(9) \text{ \AA}$ et $c = 3,2314(2) \text{ \AA}$). La structure se décrit à partir d'octaèdres irréguliers $[\text{NiN}_6]$ ($d_{\text{Ni-N1}} = 2,14(1) \text{ \AA}$ et $d_{\text{Ni-N2}} = 2,08(1) \text{ \AA}$) reliés par les arêtes selon l'axe c , pour définir des chaînes infinies $[\text{NiN}_4]$ (condensation d'octaèdres $[\text{NiN}_6]$ via le partage d'arêtes). Ces chaînes sont connectées entre elles via les ponts linéaires $[\text{NH-C}\equiv\text{N}]$, avec une triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}_2$ plus courte ($1,15(1) \text{ \AA}$) qu'une simple liaison C-N1 ($1,34(1) \text{ \AA}$). Cet anion $[\text{NH-C}\equiv\text{N}]^-$ a également été observé dans ce composé par spectroscopie IR¹¹.

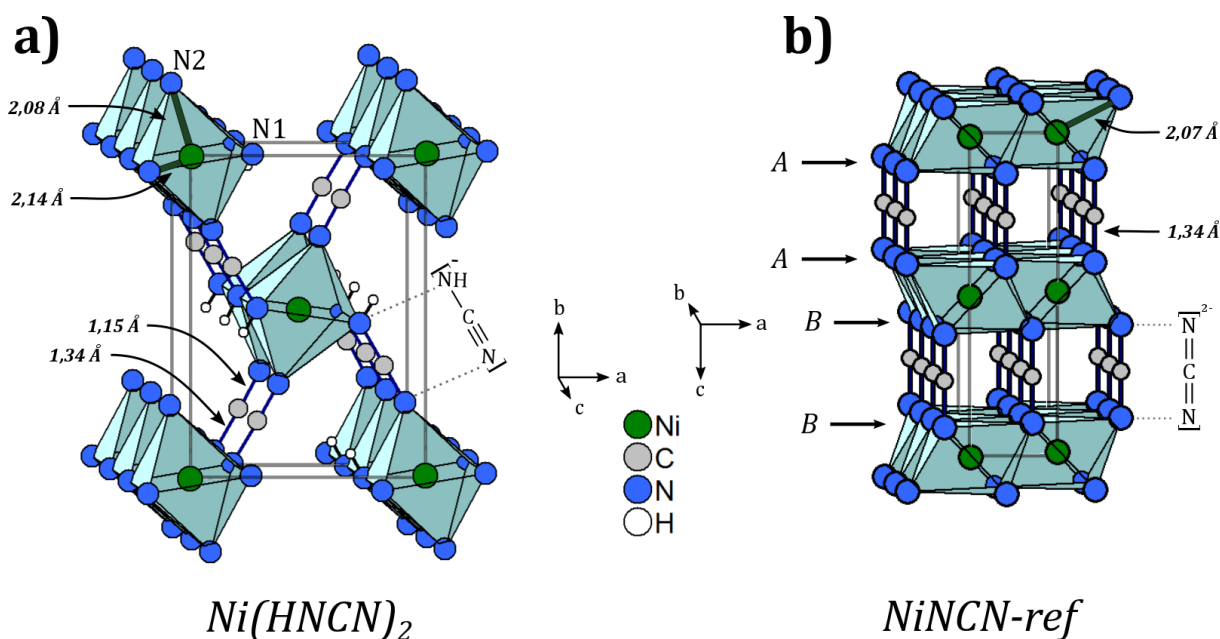


Figure IV.7 : Structures cristalllographiques de a) $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ et b) NiNCN-ref

Comme énoncé en introduction de ce chapitre, les structures des carbodiimides de métaux de transition dont NiNCN sont identiques de celle de la delafossite. En effet, l'empilement d'octaèdres $[\text{NiN}_6]$ réguliers ($d_{\text{Ni-N}} = 2,07(1) \text{ \AA}$) empilés dans une séquence de plan d'oxygène AA-BB, correspond au polytype hexagonal 2H (groupe d'espace $P6_3/\text{mmc}$). L'anion $[\text{N}=\text{C}=\text{N}]^{2-}$ en configuration linéaire, vient connecter les octaèdres selon l'axe c. Une différence notable entre structure delafossite non-oxyde et oxyde est le paramètre de maille c. En effet, la liaison double $\text{C}=\text{N}$ ($1,34(1) \text{ \AA}$) étant plus courte qu'une liaison simple dans la delafossite oxyde (par exemple dans CuAlO_2 , $d_{\text{Cu-O}} = 1,86 \text{ \AA}$), le paramètre de maille c de NiNCN est inférieur à celui de CuAlO_2 (9,26 et 11,29 $\text{ \AA}$ respectivement).

Les tableaux IV.2 présentent les données cristallographiques du précurseur $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ et des NiNCN-2,3 et ref. L'affinement de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ est réalisé suivant celui proposé par M. Krott *et al.* dans le groupe d'espace Pnnm¹⁴. Les taux d'occupation sont définis en considérant la multiplicité du site (position de Wyckoff) divisée par la multiplié de la position générale (soit 8 pour Pnnm). Ainsi, un site est considéré rempli à 100 % (soit 1) pour une valeur calculée de 2/8 (pour Ni) et 4/8 (pour N1, N2, C et H). Dans un souci d'aboutir à des taux d'occupation inférieurs à 100 %, seul le taux d'occupation du nickel a été affiné dans FullProf. Par ailleurs, l'hydrogène étant trop léger pour être identifiable par DRX, les données présentées ici sont celles tirées de la littérature précitées. La démarche des affinements Rietveld sera identique pour les NiNCN et plus généralement pour la totalité des échantillons étudiés au cours de ce chapitre.

Tableaux IV.2 : Récapitulatif des données cristallographiques provenant des affinements Rietveld en fonction des différents échantillons

$\text{Ni}(\text{HNCN})_2$			$R_{\text{Bragg}} = 2,33 / \chi^2 = 4,97$	
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Taux d'occ.
Pnnm	a = 6,4651(9) $\text{\AA}$ b = 8,7682(9) $\text{\AA}$ c = 3,2314(2) $\text{\AA}$	Ni (0; 0; 0) - 2a	0,15(5)	0,95(1)
		N1 (0,288; 0,532; 0) - 4g	1,5(3)	1
		N2 (0,087; 0,773; 0) - 4g	0,2(3)	1
		C (0,826; 0,342; 0) - 4g	1,0(3)	1
		H (0,777; 0,550; 0) - 4g	1,0	1

NiNCN-2 $R_{Bragg} = 3,01 / \chi^2 = 4,86$				
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	B_{iso} (Å²)	Taux d'occ.
P6 ₃ /mmc	a = 3,169(3) Å c = 9,31(1) Å	Ni (0; 0; 0) - 2a	1,33(7)	0,66(1)
		C (1/3; 2/3; 1/4) - 2c	1,3(3)	1
		N (1/3; 2/3; 0,413(1)) - 4f	4,7(3)	1

NiNCN-3 $R_{Bragg} = 3,05 / \chi^2 = 4,38$				
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	B_{iso} (Å²)	Taux d'occ.
P6 ₃ /mmc	a = 3,163(3) Å c = 9,29(1) Å	Ni (0; 0; 0) - 2a	1,09(6)	0,72(1)
		C (1/3; 2/3; 1/4) - 2c	1,14(2)	1
		N (1/3; 2/3; 0,409(1)) - 4f	2,9(2)	1

NiNCN-ref $R_{Bragg} = 3,28 / \chi^2 = 3,41$				
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	B_{iso} (Å²)	Taux d'occ.
P6 ₃ /mmc	a = 3,1547(1) Å c = 9,261(1) Å	Ni (0; 0; 0) - 2a	0,73(8)	0,89(1)
		C (1/3; 2/3; 1/4) - 2c	0,0(1)	1
		N (1/3; 2/3; 0,395(1)) - 4f	1,28(2)	1

Concernant le précurseur Ni(HNCN)₂, l'affinement Rietveld est très satisfaisant, avec des paramètres de maille très proches de ceux référencés par Krott *et al.* (i. e. a = 6,457 Å, b = 8,768 Å, c = 3,230 Å), ainsi que pour les positions atomiques. Les facteurs d'agitation thermique (B_{iso}) sont relativement bas pour tous les éléments et notamment pour le nickel (0,15 Å²). Nous avons ainsi pu déterminer le taux d'occupation sur le site du nickel à 0,95, pouvant impliquer une légère sous-stœchiométrie en nickel.

Concernant les échantillons NiNCN-2,3 et ref, les affinements Rietveld ont été réalisés dans le groupe d'espace P6₃/mmc, (structure type delafossite, polytype 2H), basés une nouvelle fois sur les travaux de Krott *et al.*¹¹. Dans cette structure, moins de paramètres sont ajustables (a, c et z(N)), cependant, plus l'échantillon possède des pics de diffraction larges, et moins les affinements sont satisfaisants (au vu des figures de mérite et notamment χ^2). Pour NiNCN-ref, présentant le meilleur état de cristallisation, les paramètres sont similaires à ceux référencés (i. e. a = 3,153 Å, c = 9,272 Å et z(N) = 0,395). Les B_{iso} sont également peu élevés. Toutefois, l'occupation du site du nickel est de 0,89, ce qui laisse supposer que NiNCN serait sous-

stœchiométrique en nickel. Ceci impliquerait, par équilibre des charges, la présence d'une valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Pour NiNCN-2 et NiNCN-3, les diagrammes DRX sont quasiment superposables, ce qui rend les résultats des affinements très similaires. NiNCN-2 étant légèrement moins bien cristallisé que NiNCN-3, les pics de diffraction sont plus larges. Plus les pics s'élargissent, plus les paramètres a , c et $z(\text{N})$ s'éloignent de ceux de NiNCN-ref, et avec des B_{iso} du nickel beaucoup plus élevés (par exemple $1,09 \text{ \AA}^2$ pour NiNCN-3 et $1,33 \text{ \AA}^2$ pour NiNCN-2). Il en résulte alors des taux d'occupation du site du nickel drastiquement inférieurs à celui de NiNCN-ref de 0,71 et 0,66 pour NiNCN-3 et NiNCN-2 respectivement. Si ces valeurs sont probablement surestimées au vu des largeurs de pic (et de ce fait, de la qualité des affinements), les échantillons semblent être fortement sous-stœchiométriques en nickel (avec, probable stabilisation de la valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$). Ainsi, une tendance claire semble se dessiner. A savoir, moins un échantillon est cristallisé, et plus la non-stœchiométrie en nickel (et la modification de la composition chimique) est importante. Ces premiers résultats sont non sans rappeler ceux démontrés sur NiO dans le chapitre III, où la sous-stœchiométrie en nickel (et la composition chimique) était dépendante de la taille des particules (ou des cristallites, qui dans le cas de NiO, a été reliée à la largeur des pics de diffraction).

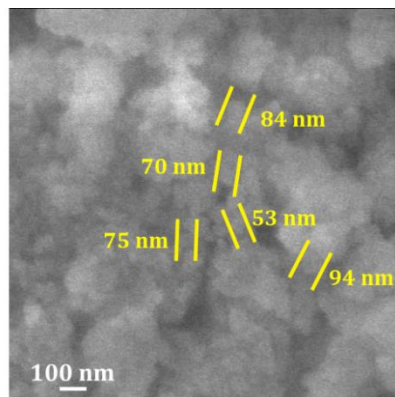
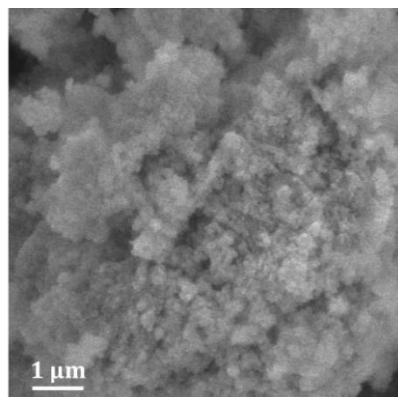
L'analyse par diffraction des rayons X nous a donc permis de mettre évidence que les matériaux synthétisés possèdent bien une structure de type delafossite (polytype 2H), mais que ceux-ci ont une composition chimique différente de NiNCN stœchiométrique avec la présence de lacunes de nickel ($\text{Ni}_{1-x}\text{NCN}$).

IV.1.b.3 Analyses microstructurales et analyses élémentaires O/N

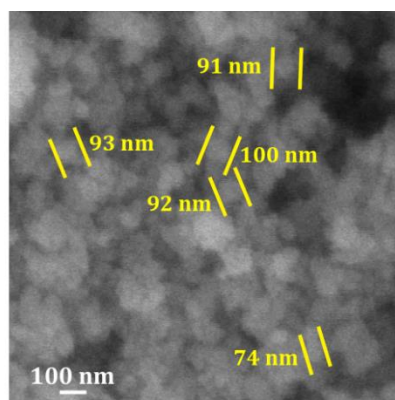
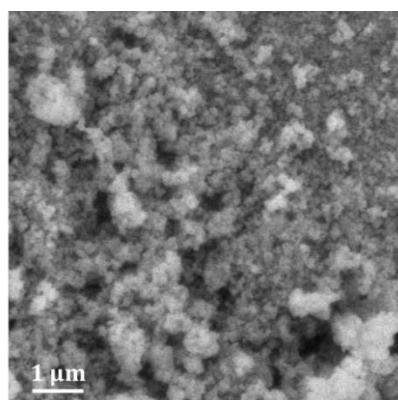
D'après les diagrammes DRX, les matériaux préparés possèdent des profils de raie différents pouvant attester de morphologies différentes (ou en première approximation des tailles de particule/cristallite différentes) en fonction des conditions de synthèse. Dans le but de synthétiser des matériaux nanostructurés de grandes surfaces spécifiques, des analyses microstructurales par MEB ont été effectuées en premier lieu pour déterminer la morphologie de l'ensemble des matériaux (Fig. IV.8). L'échantillon $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ présente des amas de nanoparticules sphériques allant de 50 à 100 nm. Après traitement thermique à $380 \text{ }^\circ\text{C}$ sans minéralisateur, la morphologie de NiNCN-1 reste similaire avec, toutefois, une augmentation globale de la taille des particules ($\approx 100 \text{ nm}$). A contrario, pour l'échantillon NiNCN-2, impliquant l'utilisation du minéralisateur dans des conditions de synthèse identiques, la taille des particules reste identique autour des 100 nm. Cependant, les particules semblent fusionner pour former des amas floconneux. De même, pour des temps de décomposition plus élevés (5h à $330 \text{ }^\circ\text{C}$ - NiNCN-3), des amas de particules de tailles plus élevées (100-150 nm) sont formés.

Enfin, pour des temps de cristallisation en minéralisateur très élevés (NiNCN-ref), l'échantillon présente des plaquettes très bien définies, de dimension 600 x 30 nm orientées aléatoirement.

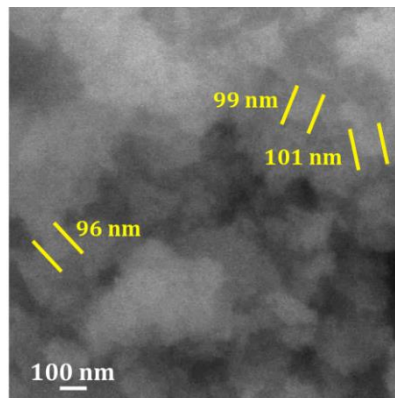
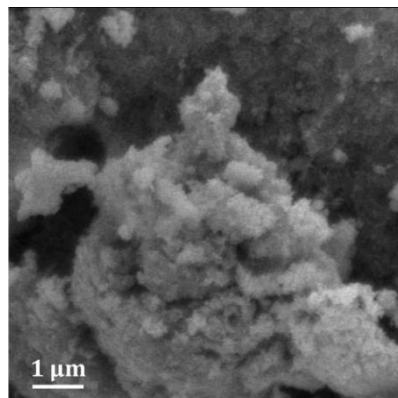
Ni(HNCN)₂



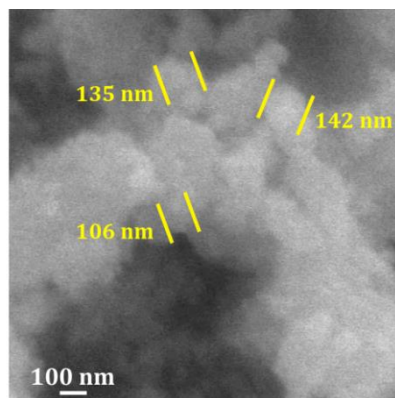
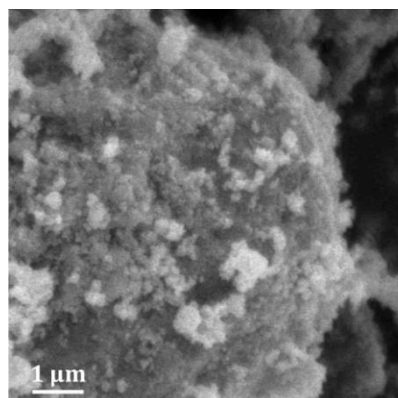
NiNCN-1



NiNCN-2



NiNCN-3



NiNCN-ref

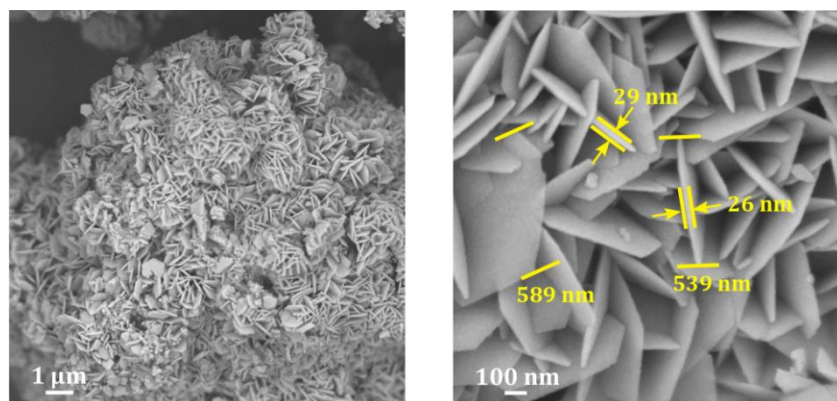


Figure IV.8 : Images MEB pour les échantillons $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$, NiNCN-1,2 et NiNCN-ref avec deux grossissements différents ($\times 10\,000$ et $\times 50\,000$). Entre deux traits jaunes sont matérialisées les dimensions des particules ou plaquettes les plus visibles

Les échantillons ont par la suite été caractérisés par des mesures de surface spécifique (S_{BET}) (Tab. IV.3). Malgré le très bon état de cristallisation, le précurseur de nickel $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ présente une grande surface spécifique de $63 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. De plus, NiNCN-1 qui possède une morphologie similaire à celle du précurseur, présente une surface spécifique identique de $62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ceci est plutôt surprenant au vu de leur état de cristallisation respectif. Cependant, Les matériaux NiNCN-2 et NiNCN-3 , qui ont une morphologie plus floconneuse, présentent des surfaces spécifiques 2 fois plus importantes de 138 et $139 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement. Enfin, le carbodiimide de référence NiNCN-ref , adoptant la morphologie la mieux définie sous forme de plaquettes, possède une surface spécifique de $75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Ainsi, les mêmes conclusions que sur les analyses DRX peuvent être tirées. En effet, après décomposition de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ en NiNCN-1 , les morphologies restent quasiment identiques, mais la phase et la structure demeurent inconnues (IV.2.a.2). Cependant, même si la surface spécifique reste grande, ce matériau ne pourra pas trouver d'application dans la suite de notre étude tant que la structure ne sera pas élucidée (des analyses Raman seront réalisées). Par contre, l'utilisation d'un minéralisateur et le temps de cristallisation dans ce dernier revêtent, une grande importance. Outre le fait de pouvoir stabiliser la phase NiNCN via l'emploi du minéralisateur (IV.2.a.2), le choix du paramètre temps permet de moduler la morphologie et la surface spécifique de NiNCN . Soit nous formons des particules/flocons de très grandes surfaces spécifiques ($130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) pour des temps courts (1h), soit des plaquettes de surfaces spécifiques moindres, mais tout même élevées ($75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), pour des temps longs de réaction (24 h).

Tableau IV.3 : Récapitulatif des dosages élémentaires O/N, des surfaces spécifiques (S_{BET}), de la morphologie et des couleurs en fonction des différents échantillons

Echantillon	%wt. N	%wt. O	$S_{BET}(m^2.g^{-1})$	Morphologie	Couleur
Ni(HNCN) ₂	35,0	10,1	63	Particules (50-100 nm)	Bleu ciel
NiNCN-1	33,3	9,1	62	Particules (70-100 nm)	Marron foncé
NiNCN-2	27,9	9,4	138	Flocons/Particules (100 nm)	Marron foncé
NiNCN-3	28,1	8,6	139	Flocons/Particules (100 -150 nm)	Marron clair
NiNCN-ref	29,1	10,1	75	Plaquettes (0,6 μm x 30 nm)	Marron clair

Afin d'avoir une idée plus claire sur la composition chimique des matériaux préparés, ceux-ci ont également été caractérisés par dosages élémentaires O/N. Le laboratoire étant spécialisé dans les (oxy)nitrures (MO_xN_y), le dosage de l'azote et de l'oxygène est une caractérisation de routine rapide (par analyseur LECO®, chapitre II). Concernant les pourcentages massiques d'azote dans les carbodiimides de nickel NiNCN-ref, NiNCN-3 et NiNCN-2, ceux-ci sont mesurés à 29,1, 28,1 et 27,9 % respectivement, soit très proches du pourcentage calculé de 28,37 %. Dans le cas du précurseur, le %wt. N mesuré (35,0 %) est inférieur au pourcentage massique calculé (39,80 %). Cette sous-estimation peut être attribuée à l'hydratation de surface de l'échantillon (synthétisé par voie aqueuse) faisant augmenter la masse molaire globale et diminuer le pourcentage massique d'azote. Par contre, l'échantillon NiNCN-1 possède un taux d'azote intermédiaire entre Ni(HNCN)₂ et NiNCN à 33,3 %, preuve que sans minéralisateur, la réaction n'est pas totale (d'où l'ambiguïté structurale détectée par DRX). Cependant, un bémol doit être mis sur les taux massiques d'oxygène non négligeables mesurés. Ceux-ci sont quasiment identiques pour la totalité des matériaux (≈ 10 %) laissant supposer que l'oxygène présent dès le départ dans le précurseur, se retrouve dans ses produits de décomposition. Pourtant, le taux d'azote ne semble pas être affecté par la présence de l'oxygène. Hormis pour le précurseur où une partie de l'oxygène peut être raisonnablement attribuée à l'hydratation de surface. Où se situe alors l'oxygène dans les carbodiimides de nickel ? *A priori*, trois hypothèses peuvent être discutées. La première est la présence d'une phase secondaire telle que NiO par exemple. Cependant, cette hypothèse paraît peu probable. En effet, la présence d'une petite quantité de NiO (avec tout de même un taux d'oxygène égal à $\frac{1}{3}$ de celui de l'azote),

chauffé à 380-400 °C dans un minéralisateur fondu, serait probablement détectable en DRX. D'autant plus que les pics principaux des phases NiO et NiNCN ne se chevauchent pas. La deuxième hypothèse est une substitution oxygène/azote. Est-il possible qu'un atome d'oxygène vienne remplacer un atome d'azote au sein de l'anion $[N=C=N]^{2-}$ pouvant mettre en doute la stabilité de la liaison C=N ? Ceci paraît peu probable étant donné que les pourcentages massiques d'azote ne semblent pas être affectés par ceux de l'oxygène. De plus, l'équipe de R. Dronskowski ne fait aucunement mention de liaison C=O dans leurs différentes études sur les carbodiimides de métaux de transition (par diffraction X ou neutron, IR ou magnétisme). Enfin la troisième hypothèse est à corréler avec les résultats obtenus par affinements Rietveld qui tendaient à montrer que les échantillons NiNCN étaient déficitaires en nickel ($Ni_{1-x}NCN$). En effet, nous avons démontré que dans NiO, les matériaux ayant une grande surface spécifique possédaient une forte non-stœchiométrie en nickel et une couche d'oxygène en surface influençant la composition chimique des matériaux. Nous pouvons alors supposer, avec beaucoup de précautions, un mécanisme similaire dans NiNCN. En effet, les échantillons de grande surface spécifiques ($> 60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) étant manipulés à l'air lors des caractérisations, une couche d'oxygène peut venir passiver la surface des particules pour stabiliser le carbodiimide de nickel sous air. La formulation générale serait alors globalement déficiente en nickel impliquant une valence mixte Ni^{3+}/Ni^{2+} . Cette dernière hypothèse tendrait à montrer que NiNCN stœchiométrique et de grande surface spécifique ne serait pas stable dans des conditions ambiantes et s'oxyderait naturellement en surface à l'air. Ainsi, est-il alors réellement possible de s'affranchir d'une pollution à l'oxygène dans nos conditions de préparation et de caractérisations principalement réalisées dans l'eau et sous air ? Cette discussion non-stœchiométrie/taux d'oxygène/surface spécifique sera une nouvelle fois abordée lors des paragraphes sur MnNCN et CuNCN.

Enfin, un dernier paramètre, essentiel dans le cadre de notre étude, concerne la coloration des échantillons NiNCN. En effet, plus les matériaux sont "clairs", plus ils seront transparents sous forme de couches minces et moins ils seront absorbants dans le domaine du visible. NiNCN-ref, qui présente une coloration marron clair (ainsi qu'une bonne surface spécifique) pourrait se révéler être un bon candidat dans les DSSCs-p. Concernant les deux matériaux ayant les plus grandes surfaces spécifiques NiNCN-2 et 3, ils possèdent deux colorations très différentes (marron foncé pour NiNCN-2, marron clair pour NiNCN-3). La différence vient de leur méthode de synthèse et de la durée du palier intermédiaire (1h ou 5h). L'objectif de ce palier est, en réalité, de favoriser la transition de phase $Ni(HNCN)_2 \rightarrow NiNCN$ à 330 °C avant fusion du minéralisateur (L'échantillon NiNCN-1 prouve que la transition n'est pas spontanée), puis de cristalliser les matériaux 1 heure, en minéralisateur fondu (380 °C) pour

optimiser la surface spécifique. L'impact de la durée du palier intermédiaire n'est finalement visible que sur la coloration du produit. La coloration marron foncé pourrait être attribuée à une forte valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, en accord avec la sous-stœchiométrie en nickel détectée par DRX. En effet, dans le cas de NiO (chapitre III), cette valence mixte a tendance à noircir les matériaux. On peut alors supposer que, à partir d'un certain ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, la valence mixte induit une coloration marron du carbodiimide de nickel. Par ailleurs, M. Krott *et al.* répertorient également une coloration marron clair pour NiNCN, cependant l'origine de la coloration n'a pas non plus été mise en évidence¹¹. Néanmoins, NiNCN-3 possède une coloration marron beaucoup plus claire que NiNCN-2, ce qui en fait un matériau le plus intéressant pour les DSSCs-p.

IV.1.c Etude du carbodiimide de manganèse MnNCN

IV.1.c.1 Synthèse de MnNCN

En 2005, X. Liu *et al.* publient la synthèse du premier carbodiimide de métal de transition à base de manganèse (MnNCN) par réaction de métathèse¹². Cette réaction est réalisée à partir d'un chlorure de manganèse (MnCl_2) et du carbodiimide de zinc (ZnNCN , groupe d'espace I-42d)¹⁵. Les deux composés sont mélangés sous atmosphère inerte (argon) puis chauffés à 600 °C pendant trois jours en tube scellé. L'intérêt est de pouvoir former le carbodiimide de manganèse tout en éliminant le zinc sous forme de chlorure (ZnCl_2) dont le point de sublimation (500 °C) est inférieur à la température de synthèse. Cependant, cette technique de synthèse ne permet pas d'obtenir un produit pur puisque la présence d'une légère contamination au zinc a été détectée et attribuée au précurseur de zinc utilisé.

Nous avons alors développé une nouvelle voie de synthèse avec une température et un temps de réaction très inférieurs à ceux proposés ci-dessus. Ainsi, dans le but de synthétiser MnNCN sous forme de nanoparticules, réduire ces deux paramètres apparaît, *a priori*, être plus enclins à la nanostructuration du matériau. De plus, un seul précurseur métallique à base de manganèse est utilisé au cours de la synthèse (le carbonate de manganèse MnCO_3), évitant ainsi toute autre source de contamination. Pour ce faire, 0,5 g de MnCO_3 commercial (99,9 %, Aldrich), nommé $\text{MnCO}_3\text{-Com}$, sont finement mélangés avec 1 g de cyanamide pulvérulente (Aldrich) en large excès. 500 mg de ce mélange sont placés dans un creuset en alumine puis dans un four tubulaire sous flux d'ammoniac. Le four est ensuite chauffé à 400 °C pendant 2h (Fig. IV.9). Une attention particulière sera portée sur le produit secondaire formé lors de la décomposition de la cyanamide en mélamine ($3\text{H}_2\text{CN}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$). En effet, la cyanamide étant introduite en large excès dans le mélange, une quantité importante de mélamine est éliminée lors de la réaction. Ainsi, pour éviter une obstruction des tuyaux à la sortie du four, de la laine de roche est placée

dans le four tubulaire, au niveau des refroidisseurs, pour forcer la mélamine à se condenser dans cette zone froide. Après retour à température ambiante, la poudre de MnNCN gris clair formée sous forme solide très friable, est collectée, broyée et stockée au dessiccateur (Eq. IV.3).



Le rôle exact de l'atmosphère NH_3 est encore inconnu, néanmoins, une atmosphère pauvre en oxygène est probablement préférable. Le même protocole expérimental sous flux de N_2 , ne permet pas à la réaction de se produire (présence de MnCO_3 dans le produit final).

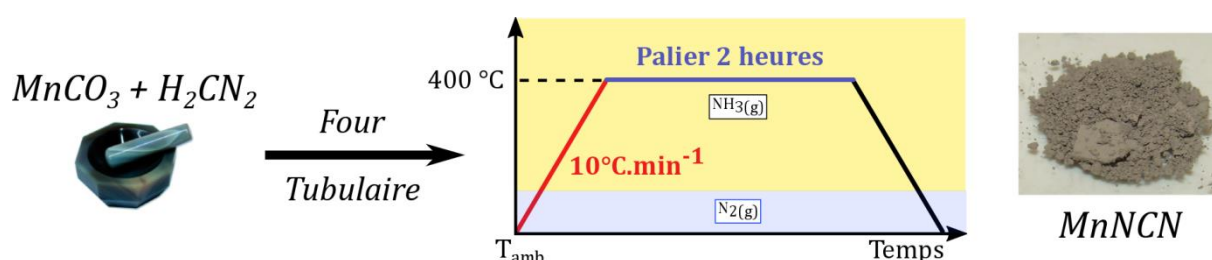


Figure IV.9 : Protocole expérimental de la synthèse de MnNCN par traitement thermique d'un mélange MnCO_3 et H_2CN_2 sous flux d'ammoniac

Dans le cadre de notre étude, l'utilisation de produits commerciaux, connus pour être de tailles micrométriques et de surfaces spécifiques faibles, est défavorable à la stabilisation de nanoparticules lors d'une réaction solide-solide. Ainsi, un carbonate de manganèse synthétisé au laboratoire par précipitation a également été utilisé comme précurseur à la préparation de MnNCN. Pour cela, une solution aqueuse de manganèse est préparée en dissolvant 1,5 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Alfa aesar) dans 15 mL d'eau distillée. Puis 1,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3 (99,9 %, Aldrich) sont dissous dans 22 mL d'eau distillée et finalement ajouté au goutte à goutte sous agitation à la solution de manganèse. On observe alors la précipitation instantanée d'un solide marron crème (Fig. IV.10). La solution est ensuite laissée sous agitation pendant 30 minutes. Puis, le solide est séparé de la solution par centrifugation (2500 rpm pendant 5 min), de nouveau dispersé dans 50 mL d'eau distillée et séparé par centrifugation. Ces cycles de dispersion/séparation sont répétés 3 fois dans 50 mL d'eau distillée dans le but d'éliminer les produits secondaires formés lors de la réaction ($\text{NaCl} \dots$) (Eq. IV.4). Après séchage sous vide, la poudre broyée est stockée au dessiccateur. Elle sera nommée $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$ par la suite.

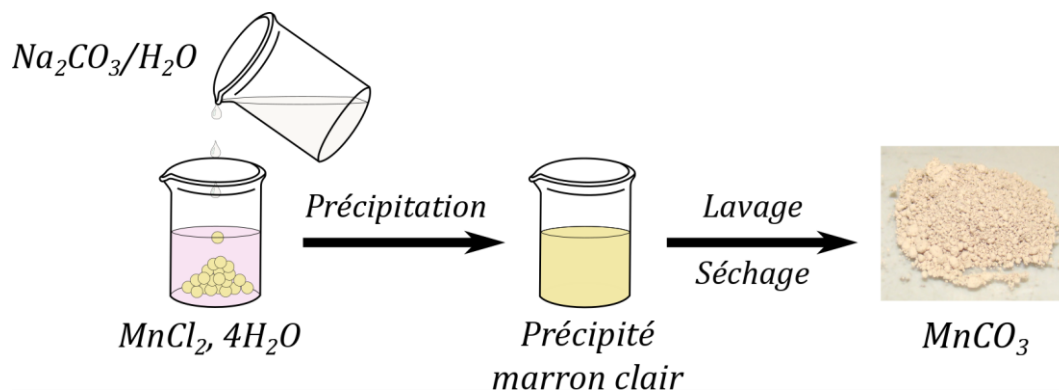


Figure IV.10 : Protocole expérimental de la synthèse de MnCO_3 par précipitation

De façon similaire à NiNCN , nous avons cherché à obtenir des matériaux nanostructurés de grandes surfaces spécifiques. Ainsi, 4 matériaux MnNCN ont été synthétisés à partir de deux précurseurs différents de carbonate de manganèse ($\text{MnCO}_3\text{-Com}$ et $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$) et en modifiant quelques paramètres du protocole expérimental présenté en figure IV.9 :

- Mélange $\text{MnCO}_3\text{-Com}$ + H_2CN_2 chauffé à 400 °C pendant 2 heures (MnNCN-1)
- Mélange $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$ + H_2CN_2 chauffé à 400 °C pendant 2 heures (MnNCN-2)
- Mélange $\text{MnCO}_3\text{-Com}$ + H_2CN_2 chauffé à 500 °C pendant 2 heures (MnNCN-3)
- Mélange $\text{MnCO}_3\text{-Com}$ + H_2CN_2 + minéralisateur LiCl/KCl (46/56) chauffé à 400 °C pendant 2 heures (MnNCN-4)

IV.1.c.2 Analyses structurales par DRX

L'ensemble des échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X dans le but de déterminer les différentes phases présentes, leurs structures et leur état de cristallisation ou la présence éventuelle d'impuretés (Fig. IV.11). Comme attendu, le diagramme RX du carbonate de manganèse ($\text{MnCO}_3\text{-Com}$) correspond parfaitement à la phase MnCO_3 (Fiche JCPDS 900-0098) avec des pics de diffraction fins et intenses caractéristiques des poudres micrométriques. $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$, préparé au laboratoire, présente lui aussi un profil de raies identique à $\text{MnCO}_3\text{-Com}$, sans aucune impureté détectée. De plus, les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction sont plus grandes que dans le cas du produit commercial, ce qui confirme la présence d'une morphologie différente et probablement des cristallites plus petites (pouvant suggérer des particules plus petites). Les échantillons MnNCN-1 à 4 présentent tous des diagrammes s'indexant dans une structure de type MnNCN (Fiche JCPDS 110-0722) et présentant des profils

de raies différents fonction des conditions de préparation. Dans le cas de MnNCN-1 et 2, le protocole de synthèse est le même, seul le précurseur est différent ($\text{MnCO}_3\text{-Com}$ et $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$ respectivement). Nous remarquons que le diagramme DRX du produit final dépend de celui du précurseur. Ainsi, en utilisant des précurseurs avec des profils de raie différents, il est *a priori* possible de conserver le même type de profil. Plus le précurseur est cristallisé, et plus le produit le sera également. Ceci est aisément explicable par la différence de réactivité existante entre nano et microparticules. MnNCN-3, synthétisé à plus haute température que MnNCN-1 (500 °C contre 400 °C), apparaît mieux cristallisé, et stable jusqu'au moins 500 °C. Enfin, MnNCN-4 préparé en présence d'un minéralisateur LiCl/KCl, présente un état de cristallisation différent avec les pics (00l) très fins et anormalement très intenses (par rapport aux MnNCN précités). Ceci confirme, *a priori*, l'obtention de morphologies différentes sous forme de bâtonnets ou de plaquettes fortement orientés selon l'axe c. Ainsi, à partir de notre nouveau protocole de synthèse, 4 carbodiimides de manganèse ont été obtenus avec des profils de raies différents et avec seulement le carbonate de manganèse comme précurseur métallique.

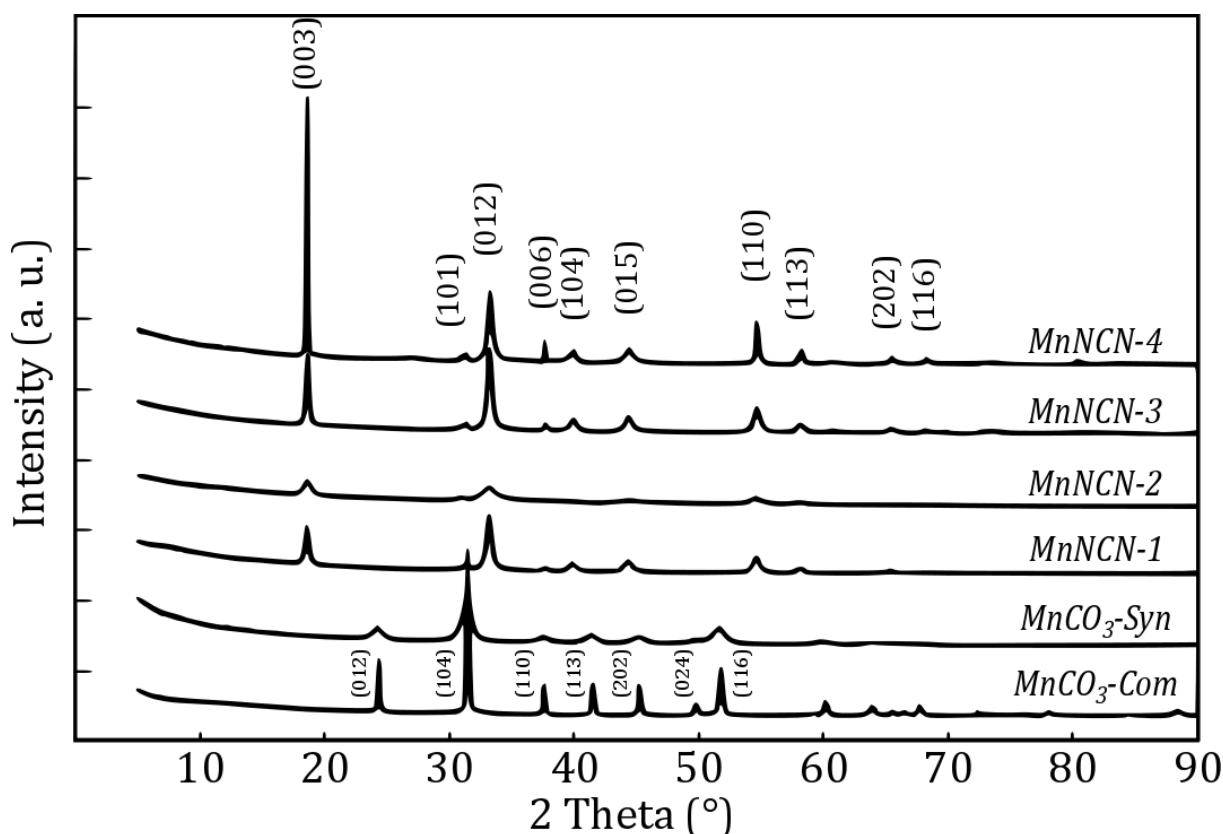


Figure IV.11 : Diagrammes DRX des précurseurs $\text{MnCO}_3\text{-Com}$, $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$ et des échantillons MnNCN-1, MnNCN-2, MnNCN-3 et MnNCN-4

Des affinements de type Rietveld ont par la suite été réalisés sur l'ensemble des échantillons (carbonates et carbodiimides de manganèse). Les affinements et les structures des

MnCO₃ n'ayant que peu d'intérêt pour notre étude, ceux-ci ne seront pas présentés ici (annexe 1). A contrario, un exemple d'affinement réalisé sur MnNCN-1 est présenté en figure IV.12.a. Celui-ci montre un excellent accord entre diagramme observé et diagramme calculé attestant de la pureté du matériau. Par ailleurs, la structure de MnNCN-1 et l'ensemble des données cristallographiques sont présentées en figure IV.12.b et tableau IV.4 respectivement (cf. annexe I pour les affinements de MnNCN-2 à 4).

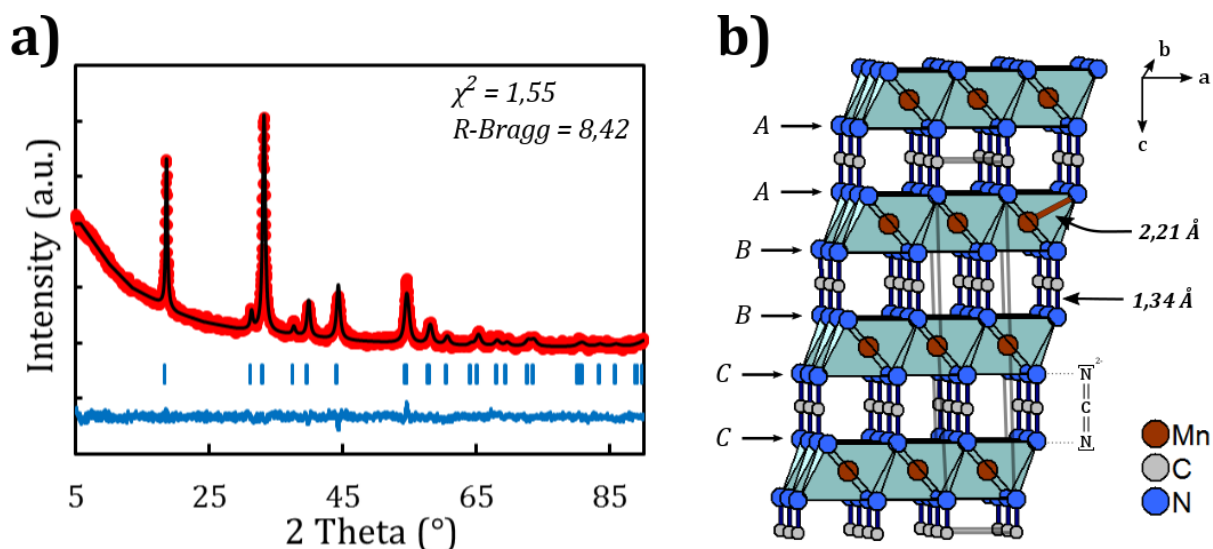


Figure IV.12 : a) Exemple d'affinement Rietveld réalisé sur le diagramme DRX de MnNCN-1 et b) structure cristallographique de MnNCN-1

La structure de MnNCN-1 basée sur l'affinement Rietveld (Fig. IV.12.b) est, de manière similaire à NiNCN, identique à la structure delafossite. Celle-ci décrit un empilement d'octaèdres [MnN₆] réguliers ($d_{\text{Mn-N}} = 2,21(1) \text{ \AA}$) empilés dans une séquence de plan d'atomes d'azote AA-BB-CC, correspondant au polytype rhomboédrique 3R (groupe d'espace R-3m). L'anion [N=C=N]²⁻ est en configuration linéaire et vient connecter les octaèdres selon l'axe c. La liaison C=N ($1,34(1) \text{ \AA}$) est identique à celle dans NiNCN ($1,34(1) \text{ \AA}$) et très inférieure à la liaison Cu-O dans CuAlO₂ (3R). Ainsi le paramètre de maille c de MnNCN est également plus petit que celui de CuAlO₂ (3R) ($14,36$ et $16,95 \text{ \AA}$ respectivement).

Tableaux IV.4 : Récapitulatif des données cristallographiques provenant des affinements Rietveld en fonction des différents échantillons

MnNCN-1			$R_{\text{Bragg}} = 8,42 / \chi^2 = 1,55$	
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Taux d'occ.
R -3 m	a = 3,3681(4) \AA c = 14,343(4) \AA	Mn (0; 0; ½) - 3a	0,4(1)	0,93(1)
		C (0; 0; 0) - 3b	1	1
		N (0; 0; 0,093(1)) - 6c	0,9(3)	1

MnNCN-2			$R_{\text{Bragg}} = 11,45 / \chi^2 = 1,81$	
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Taux d'occ.
R -3 m	a = 3,367(2) \AA c = 14,33(2) \AA	Mn (0; 0; ½) - 3a	1,8(2)	0,88(1)
		C (0; 0; 0) - 3b	1	1
		N (0; 0; 0,106(1)) - 6c	1	1

MnNCN-3			$R_{\text{Bragg}} = 8,83 / \chi^2 = 2,66$	
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Taux d'occ.
R -3 m	a = 3,3654(6) \AA c = 14,33(2) \AA	Mn (0; 0; ½) - 3a	1,8(6)	0,99(1)
		C (0; 0; 0) - 3b	0,51(3)	1
		N (0; 0; 0,094(1)) - 6c	1	1

MnNCN-4			$R_{\text{Bragg}} = 13,66 / \chi^2 = 6,42$	
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Taux d'occ.
R -3 m	a = 3,3613(7) \AA c = 14,35(2) \AA	Mn (0; 0; ½) - 3a	0,87(8)	0,75(1)
		C (0; 0; 0) - 3b	4,8(7)	1
		N (0; 0; 0,102(1)) - 6c	8,1(6)	1

L'ensemble des données cristallographiques des échantillons MnNCN sont résumés dans les tableaux IV.4. Cependant, certains facteurs d'agitation thermique du carbone ou de l'azote n'ont pas pu être affinés et notamment pour les échantillons les moins bien cristallisés. Les données relatives aux précurseurs carbonates sont par ailleurs regroupées dans l'annexe I. La totalité des échantillons MnNCN cristallisent bien dans une structure de type delafossite de groupe d'espace R -3 m, (polytype 3R). Il est très intéressant de noter que les carbodiimides de

nickel et de manganèse ne cristallisent pas dans le même groupe d'espace, correspondant aux deux polytypes de la structure delafossite (2H et 3R respectivement). De façon identique à NiNCN, seuls les paramètres de maille a , c et la position atomique $z(N)$ sont ajustables. Les paramètres a et c déterminés sont similaires à ceux référencés par X.Liu *et al.* ($a = 3,3583(4) \text{ \AA}$, $c = 14,347(2) \text{ \AA}$). Par-contre, ces derniers répertorient un $z(N) = 0,5855(3)$. Cette valeur, plutôt élevée et au-delà de $z(Mn) = 0,5$ est en désaccord avec la structure delafossite 3R. Une erreur a dû se glisser dans cette publication¹² avec $z(N) = 0,0855(3)$ au lieu de $0,5855(3)$. Cette valeur corrigée serait alors en accord avec nos résultats, et la structure delafossite 3R.

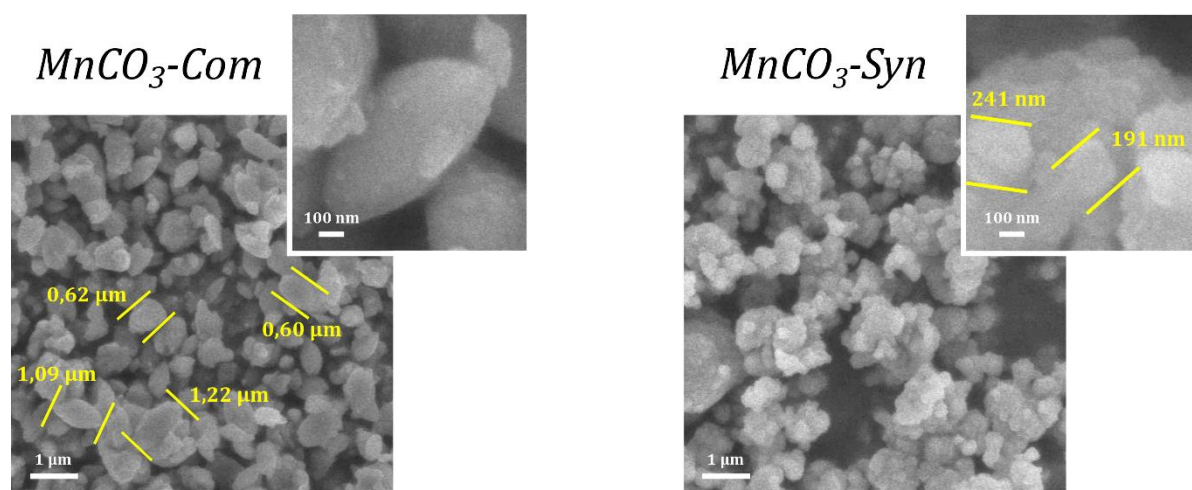
Concernant les facteurs d'agitation thermique, ceux-ci sont généralement peu élevés ou proche de 1 ou 2 $\text{\AA}^2$ pour les différents atomes. Cependant, les B_{iso} de l'azote et du carbone de MnNCN-4 sont très élevés (8,1 $\text{\AA}^2$ et 4,8 $\text{\AA}^2$ respectivement). Mais la qualité de l'affinement est peu satisfaisante au vu des R_{bragg} et χ^2 élevés (13,66 et 6,42 respectivement). Néanmoins, les taux d'occupation sur le site du manganèse ont pu être déterminés sur les échantillons. Il en résulte que MnNCN-2, préparé à la température la plus élevée de 500 °C, est quasiment stœchiométrique avec un taux d'occupation sur le site du Mn à 0,99. Pour les 3 échantillons préparés à 400 °C, les taux d'occupation révèlent des matériaux probablement sous-stœchiométriques en manganèse avec des taux allant de 0,93 pour MnNCN-1, à 0,75 pour MnNCN-4 (ce taux est peut être sous-estimé au vu de la qualité de l'affinement).

Ces résultats sont plutôt en bon accord avec NiNCN, à savoir qu'à 400 °C nous formons un carbodiimide de manganèse sous-stœchiométrique en manganèse ($Mn_{1-x}NCN$) mais avec des taux de lacunes métalliques inférieurs à NiNCN (pouvant par ailleurs induire, par équilibre des charges, la présence d'une valence mixte Mn^{3+}/Mn^{2+}). Alors qu'à 500 °C, MnNCN est stœchiométrique.

IV.1.c.3 Analyses microstructurales et analyses élémentaires O/N

Les synthèses des carbodiimides de manganèse MnNCN (ou $Mn_{1-x}NCN$), ont été réalisées avec succès. L'objectif maintenant est de déterminer celui présentant les meilleures caractéristiques pour son intégration en DSSC-p. Ainsi, des premières analyses par MEB ont été menées pour déterminer la morphologie des $MnCO_3$ et MnNCN (Fig. IV.13). Comme attendu après les analyses DRX, $MnCO_3$ -Com et $MnCO_3$ -Syn possèdent deux morphologies strictement différentes. Dans le cas du précurseur commercial, des particules ovales, homogènes et dispersées, de dimension $1,1 \times 0,6 \text{ \mu m}$ sont observables. A contrario, le précurseur synthétisé se présente sous forme de particules sphériques d'environ 200 nm, formant des petits agglomérats. MnNCN-1 et MnNCN-2, bien que préparés dans les mêmes conditions mais avec deux

précurseurs différents, possèdent des morphologies assez similaires. En effet, MnNCN-1 présente des particules (0,30 - 0,40 μm) pouvant former de gros agglomérats. Pour MnNCN-2, les tailles de particule sont un peu plus grandes (0,50 μm), formant là aussi de gros agglomérats. Ainsi, l'utilisation d'un précurseur aux tailles de particule plus petites ne permet pas de transposer la même morphologie dans le carbodiimide correspondant. En effet, la synthèse étant réalisée dans un large excès de H_2CN_2 , qui a un très bas point de fusion (à 45 $^\circ\text{C}$), va jouer également le rôle de fondant lors de la synthèse. Ainsi, on peut supposer que des particules plus petites vont avoir tendance à s'agglomérer plus facilement dans le fondant pour former des particules plus grandes et des agglomérats (en plus de la température à 400 $^\circ\text{C}$). Des analyses par MET seraient nécessaires pour déterminer l'état de cristallisation ainsi que les tailles de cristallites de MnNCN-2 pour les corrélérer avec le diagramme DRX. L'échantillon MnNCN-3 présente une morphologie semblable à celle de MnNCN-1, à savoir des particules (0,40 – 0,60 μm) fortement agglomérées. L'augmentation des tailles de particule est en accord avec l'élévation de la température de synthèse par rapport à MnNCN-1 (500 $^\circ\text{C}$ contre 400 $^\circ\text{C}$). Le dernier matériau MnNCN-4 présente une morphologie très différente de celles pré-citées. En effet, l'utilisation d'un minéralisateur *in-situ* à la réaction permet de former des plaquettes de grandes dimensions (1,3 μm x 200 nm). Quelques petites particules sont encore présentes rendant la morphologie pas totalement homogène (peut-être l'origine des affinements Rietveld difficiles). Cependant, on peut supposer que, dans un cas similaire à NiNCN-ref, des temps de cristallisation plus long en minéralisateur seraient nécessaires pour y parvenir. En accord avec le diagramme RX et la structure, les plaquettes s'orientent préférentiellement selon l'axe c, d'où les pics de diffraction (00l) très intenses.



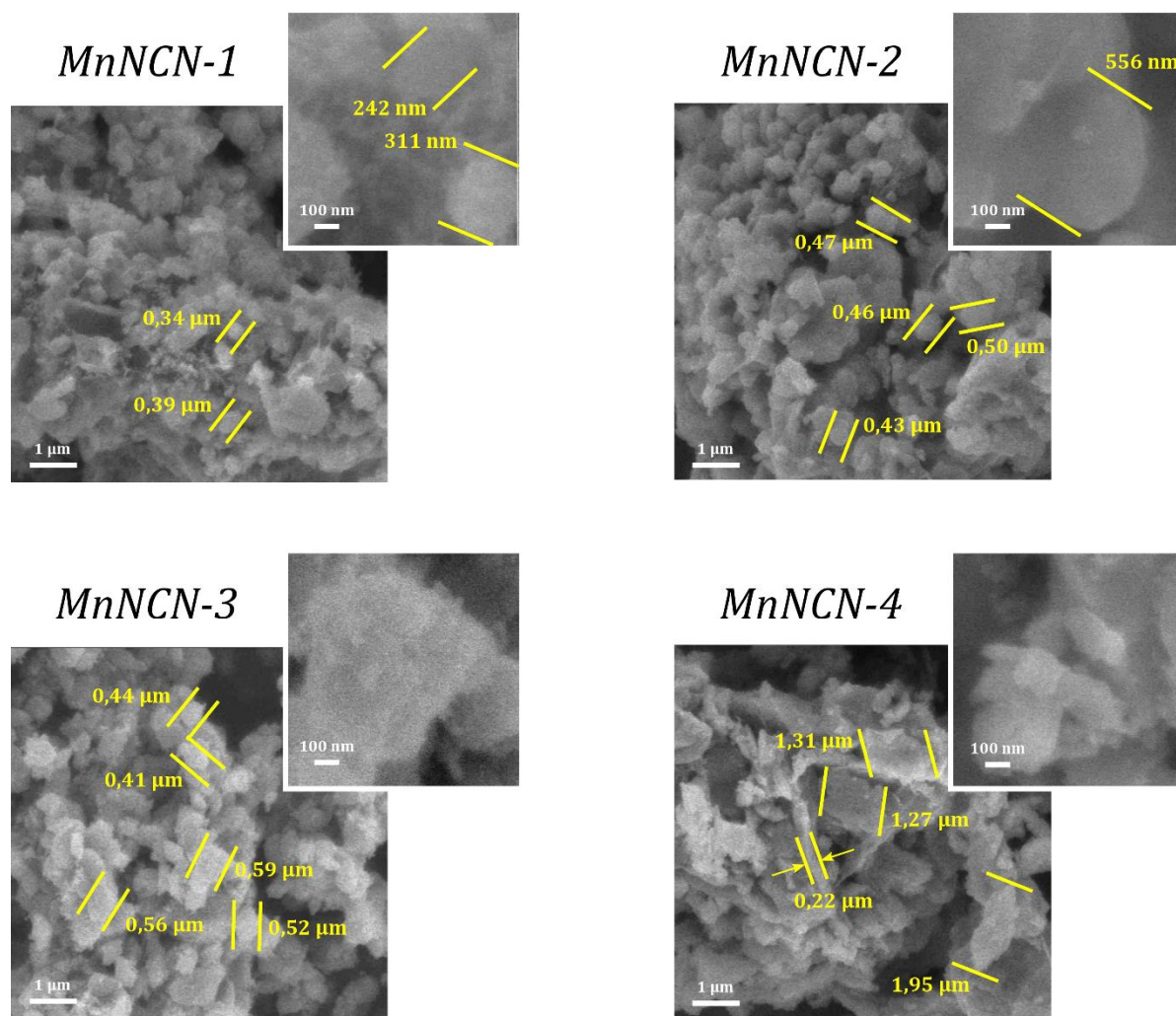


Figure IV.13 : Images MEB pour les échantillons $\text{MnCO}_3\text{-Com}$, $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$ et des échantillons MnNCN-1 , MnNCN-2 , MnNCN-3 et MnNCN-4 avec deux grossissements différents ($\times 10\,000$ et $\times 50\,000$ en image insérée). Entre deux traits jaunes sont matérialisées les dimensions des particules ou plaquettes les plus visibles

Les échantillons ont ensuite été caractérisés par mesures de surface spécifique (S_{BET}) (Tab. IV.5). Les surfaces spécifiques révèlent que $\text{MnCO}_3\text{-Com}$ possède une plus faible surface de $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$. Cependant, l'utilisation d'un précurseur de grande surface spécifique n'a pas eu l'effet escompté. En effet, MnNCN-1 et MnNCN-2 possèdent des surfaces identiques d'environ $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, en accord avec des morphologies très similaires. Il est ainsi très surprenant que la morphologie ou la surface spécifique du précurseur n'influencent pas celles du produit final lors de la réaction. Comme expliqué précédemment, la cyanamide fondue joue un rôle de fondant défavorable à la stabilisation de nanoparticules ou de surfaces spécifiques importantes. Après synthèse à 500°C (MnNCN-3), la surface spécifique diminue ($12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) due à l'augmentation des tailles de particules. Enfin, MnNCN-4 qui a montré la morphologie la plus différente des précédents MnNCN , possède la plus grande surface spécifique mesurée de $31 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'utilisation du minéralisateur permet donc à la fois de modifier la

morphologie du carbodiimide de manganèse et d'optimiser la surface. Ce matériau possède donc les meilleurs caractéristiques pour une utilisation en DSSC-p.

Tableau IV.5 : Récapitulatif des dosages élémentaires O/N, des surfaces spécifiques (S_{BET}), de la morphologie et des couleurs en fonction des différents échantillons

Echantillon	%wt. N	%wt. O	$S_{BET}(m^2.g^{-1})$	Morphologie	Couleur
MnCO ₃ -Com	0,01	39,4	10	Particules (50-150 μm)	Marron
MnCO ₃ -Syn	0,10	42,4	130	Particules (200 nm)	Marron crème
MnNCN-1	33,3	7,1	22	Particules (0,30 -0,40 μm)	Gris clair
MnNCN-2	35,9	7,8	21	Particules (0,50 μm)	Gris clair
MnNCN-3	28,2	2,4	12	Particules (0,40 – 0,60 μm)	Gris clair
MnNCN-4	33,1	6,8	31	Plaquettes (1,3 μm x 200 nm)	Gris clair

Enfin, à l'instar des carbodiimides de nickel, l'ensemble des matériaux MnNCN préparés, ont également été caractérisés par dosages élémentaires O/N. Les pourcentages massiques d'oxygène des précurseurs de carbonates (39,4 et 42,4 % pour MnCO₃-Com et MnCO₃-Syn respectivement) sont semblables à celui calculé à 42,76 %. Le taux d'azote est quant à lui négligeable dans les deux matériaux. Par contre, les échantillons MnNCN synthétisés à 400 °C possèdent des %wt. N (33,3, 35,9 et 33,1 % pour MnNCN-1,2 et 4 respectivement) et %wt. O (7,1, 7,8, et 6,8 % pour MnNCN-1,2 et 4 respectivement) supérieurs aux pourcentages calculés (29,50 %) pour l'azote et nul pour l'oxygène. Comme pour NiNCN, l'état de cristallisation ne semble pas affecter les taux d'azote ou d'oxygène. A contrario, pour l'échantillon préparé à 500 °C (MnNCN-3), l'excès d'oxygène est quasiment éliminé (2,4 %) et le pourcentage d'azote (28,2 %) est très proche de celui calculé.

Ceci confirme, *a priori*, la discussion menée sur NiNCN. En effet, le taux d'oxygène semble être dépendant de la non-stœchiométrie en manganèse. Plus le matériau est stœchiométrique, plus le taux d'oxygène est bas (MnNCN-3) mais possède une surface spécifique plus faible. De manière générale, les surfaces spécifiques de MnNCN (< 30 m².g⁻¹) sont moindres que celles de NiNCN (> 60 m².g⁻¹). Il en résulte alors que les matériaux carbodiimides de manganèse sont plus stœchiométriques que les carbodiimides de nickel. De façon similaire à NiO (chapitre III), il

semblerait que la composition chimique soit directement reliée à la surface spécifique (notamment pour MnNCN-4). Notons que dans le cas des MnNCN préparés à 400 °C, les taux d'azote expérimentaux sont supérieurs à celui calculé (contrairement à NiNCN) mais les taux d'oxygène sont inférieurs à ceux de NiNCN. Nous pouvons supposer que, pour des raisons de passivation de surface, que l'excès d'azote et d'oxygène soient localisés en surface des particules. La source de l'azote excédentaire peut être attribuée soit à la cyanamide en excès, soit à l'atmosphère réactive d'ammoniac. Contrairement à NiNCN où nous supposons une surface totalement oxydée (pas d'excès d'azote), il semblerait alors que MnNCN soit légèrement plus stable sous air que NiNCN (mais avec des surfaces spécifiques drastiquement différentes). Par ailleurs, l'oxygène étant facilement éliminable avec la température (de 400 °C pour MnNCN-1 à 500 °C pour MnNCN-3), il est raisonnable de penser que l'oxygène se situe en surface des particules plutôt que dans le bulk (probablement sous forme de carbonates (CO_3^{2-}) au vu du précurseur utilisé).

IV.1.d Etude du carbodiimide de cuivre CuNCN

IV.1.d.1 Synthèse de CuNCN

En 2005, X. Liu *et al.* publient la synthèse du carbodiimide de cuivre CuNCN suivant un protocole, similaire à NiNCN, en solution aqueuse de cyanamide¹³. Cette synthèse est réalisée via l'oxydation progressive en solution d'un composé intermédiaire blanc pâle de $\text{Cu}_4(\text{NCN})_2\text{NH}_3$ ¹⁶.

Pour ce faire, une solution aqueuse de cuivre (II) bleutée est préparée en dissolvant 3,40 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Aldrich) dans 10 mL d'eau distillée. Puis 1,64 g de cyanamide pulvérulente dissous dans 10 mL d'eau sont ajoutées à la solution de cuivre (II). Une deuxième solution est préparée en dissolvant 2,52 g de sulfite de sodium (Na_2SO_3 , Aldrich) dans 10 mL d'eau distillée. Celle-ci est ensuite ajoutée, sous agitation, à la solution de cuivre pour former une solution vert foncé de cuivre (I). Le sulfite de sodium joue ici le rôle d'un agent réducteur pour prévenir l'oxydation du cuivre(I) en cuivre (II) en solution. Après ajout d'une solution d'ammoniaque concentrée jusqu'à environ pH 9, la formation instantanée d'un précipité noir est observée, contrairement aux observations référencées par X. Liu *et al.* (précipitation du composé blanc pâle). Il est alors probable que nous formions directement CuNCN en conditions basiques. Cependant, la solution étant encore riche en ammoniaque, celle-ci est laissée sous agitation une nuit jusqu'à évaporation totale de l'ammoniac (Fig. IV.14).

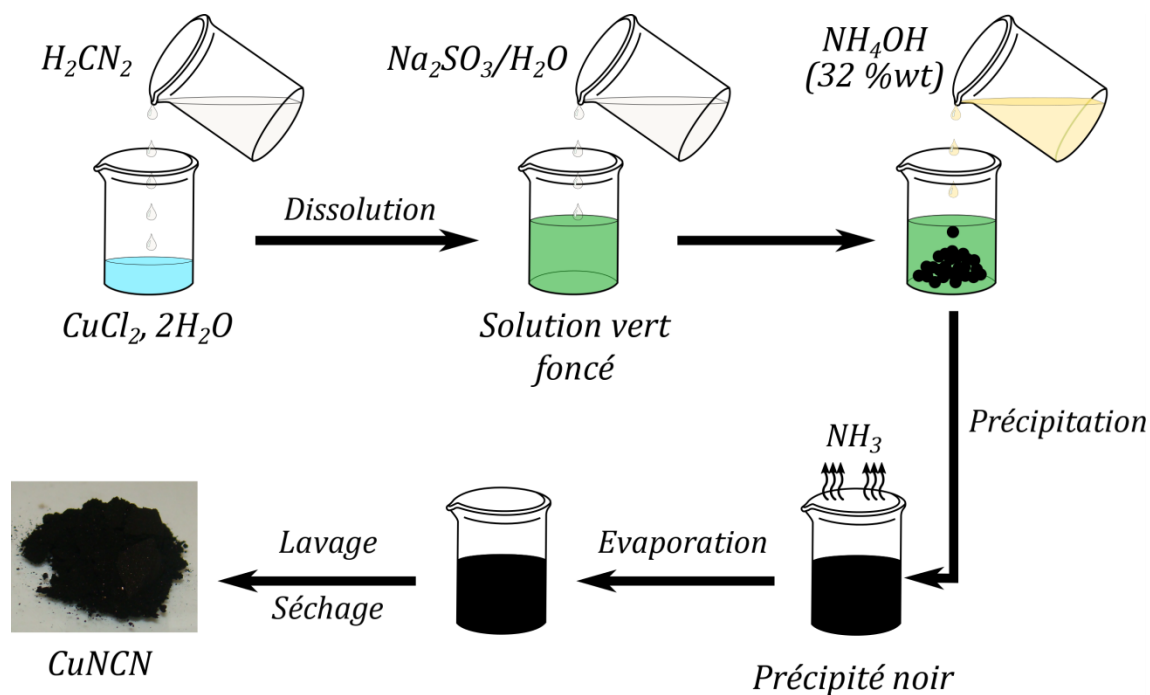


Figure IV.14 : Protocole expérimental de la synthèse de CuNCN par voie aqueuse

Le solide noir ainsi formé est ensuite séparé de la solution par centrifugation (2500 rpm pendant 5 min), de nouveau dispersé dans 50 mL d'eau distillée et séparé par centrifugation. Ces cycles de dispersions/séparations sont répétés 6 fois dans 50 mL d'eau distillée dans le but d'éliminer les groupements résiduels (Na^+ , SO_3^{2-} , Cl^- ...). Après séchage sous vide, la poudre broyée est stockée au dessiccateur et nommée CuNCN.

Notons, que d'après la littérature, cette voie de synthèse permet de former directement le carbodiimide de cuivre sans passer par un hypothétique précurseur " $\text{Cu}(\text{HNCN})_2$ " comme pour le nickel ($\text{Ni}(\text{HNCN})_2$). Ainsi, un seul échantillon sans post-traitement thermique a été synthétisé puis caractérisé dans la suite de ce manuscrit. De plus, il a récemment été répertorié une nouvelle voie de synthèse non aqueuse en présence de benzylamine pour préparer des nanoparticules de CuNCN (et MnNCN). Ces synthèses nécessitent des conditions drastiques sans oxygène (précurseurs anhydres, synthèse en boîte à gants sous argon)¹⁷.

IV.1.d.2 Analyses structurales par DRX

La poudre noire obtenue a été caractérisée par DRX, dont l'affinement Rietveld est directement présenté en figure IV.15.a. Celui-ci est réalisé dans le groupe d'espace Cmc₂m (différent de ceux référencés pour la structure de type delafossite) comme proposé par X.Liu *et al.*¹³. Celui-ci nous montre que la phase CuNCN est obtenue sans impureté et très bien cristallisée. Ceci confirme que le carbodiimide de cuivre peut être directement synthétisé par

voie cyanamide aqueuse. CuNCN adopte une structure proche de la delafossite 2H avec un empilement, selon l'axe c , d'octaèdres $[\text{CuN}_6]$ dans une séquence de plan d'atomes d'azote AA-BB (Fig. IV.15.b). Cependant, les octaèdres sont très fortement distordus avec une distance entre cuivre et azote au sommet ($2,63 \text{ \AA}$) supérieure à la distance entre cuivre et azote dans le plan carré ($2,02 \text{ \AA}$). Cette forte déformation de type Jahn-Teller¹³ entraîne un abaissement de la symétrie et un changement de groupe d'espace par rapport à la delafossite 2H (de $P6_3/mmc$ à $Cmcm$ pour CuNCN). Cette distorsion est généralement observée pour le Cu(II) (d^9) dans un environnement octaédrique. En effet, en configuration d^9 , 6 électrons remplissent la totalité des niveaux t_{2g} et 3 électrons ne remplissent que partiellement les niveaux e_g . Par effet d'une distorsion Jahn-Teller, une levée de dégénérescence des niveaux e_g se produit pour diminuer l'énergie du système comme proposé par P. Comba *et al.*¹⁸.

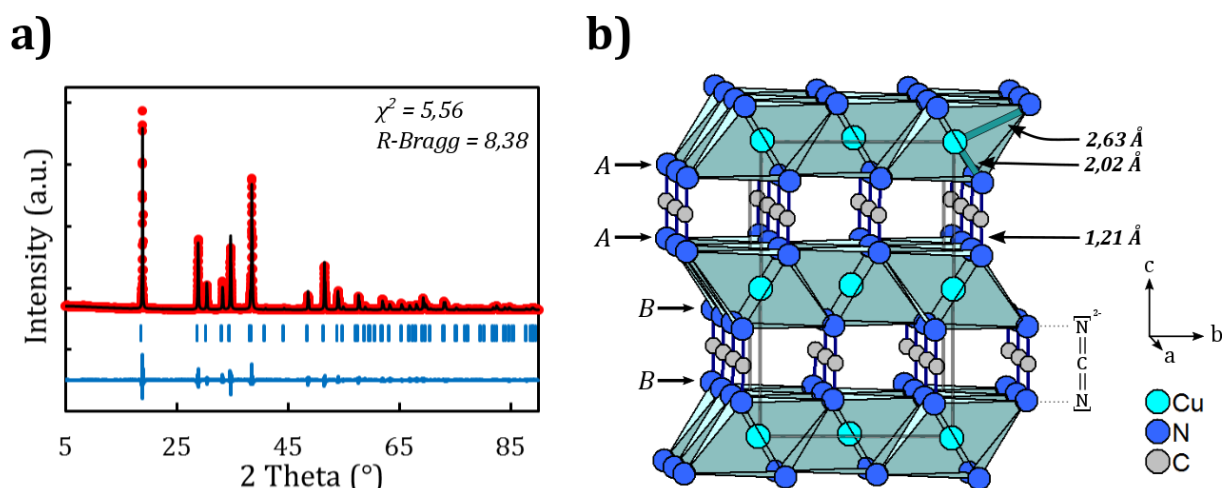


Figure IV.15 : a) Affinement Rietveld réalisé sur le diagramme DRX de CuNCN et b) structure cristallographique de CuNCN

Les données cristallographiques issues de l'affinement Rietveld sont présentées dans le tableau IV.6. Les paramètres de maille obtenus sont en parfait accord avec ceux répertoriés par X.Liu *et al.* (i.e $a = 2,992 \text{ \AA}$, $b = 6,178 \text{ \AA}$ et $c = 9,400 \text{ \AA}$). L'affinement des positions atomiques $y(\text{N})$, $z(\text{N})$, $y(\text{C})$ (seules positions ajustables dans cette structure), sont également similaires à celles référencées (i.e $y(\text{N}) = 0,382$, $z(\text{N}) = 0,382$, $y(\text{C}) = 0,389$). Ceci confirme que l'affinement Rietveld réalisé sur CuNCN préparé au laboratoire est de bonne qualité. De plus, le taux d'occupation sur le site du cuivre peut être déterminé au vu des facteurs d'agitation thermique peu élevés. Celui-ci révèle que le taux d'occupation est de 1 soit 100 % du site 4a est occupé par l'atome de cuivre. Ainsi, de façon plutôt étonnante et contrairement à NiNCN, la synthèse de CuNCN stœchiométrique est directement réalisée par chimie douce, sans post-traitement thermique.

Tableau IV.6 : Récapitulatif des synthèses et des données cristallographiques provenant des affinements Rietveld (groupe d'espace, paramètres de maille et taux d'occupation) de CuNCN

CuNCN			$R_{\text{Bragg}} = 8,39 / \chi^2 = 5,56$	
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	B_{iso} ($\text{\AA}^2$)	Taux d'occ.
Cmcm	a = 2,9913(1) $\text{\AA}$	Cu (0; 0; 0) - 4a	1,71(4)	1,00(1)
	b = 6,1833(2) $\text{\AA}$	C (0; 0,383(1); 0,378(1)) - 4c	0,2(1)	1
	c = 9,4039(6) $\text{\AA}$	N (0; 0,389(1); $\frac{1}{2}$) - 8b	1,1(2)	1

IV.1.d.3 Analyses microstructurales et analyses élémentaires O/N

La caractérisation de la morphologie de CuNCN par MEB (Fig. IV.16) révèle la présence de grandes plaquettes de dimension 1 à 3 x 0,5 μm . Une telle morphologie est en accord avec la très bonne cristallisation de CuNCN détectée par DRX avec la présence de pics très fins. De plus, la mesure de surface spécifique effectuée sur ce matériau montre une faible valeur de 3 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ rendant CuNCN peu intéressant en vue de son utilisation en DSSC-p. De plus, cette valeur prouve une nouvelle fois que pour un matériau de faible surface spécifique et bien cristallisé, celui-ci est stœchiométrique.

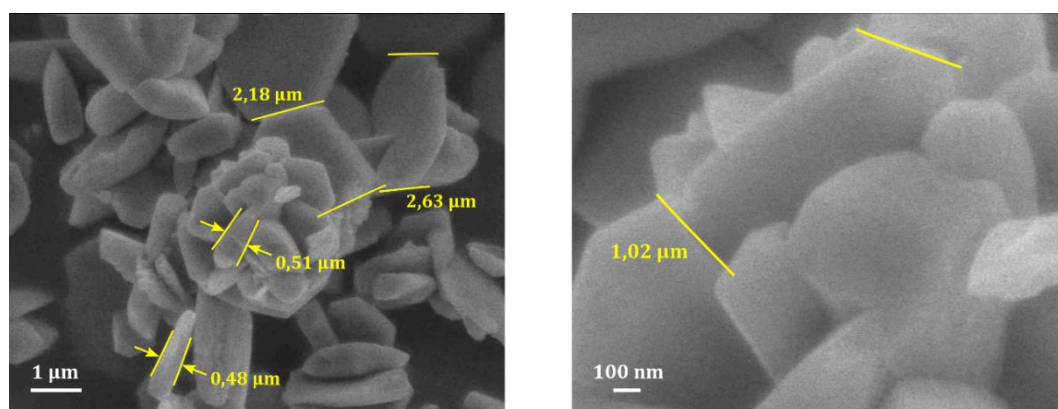


Figure IV.16 : Images MEB pour l'échantillon CuNCN avec deux grossissements différents ($\times 10\,000$ à gauche et $\times 50\,000$ à droite). Entre deux traits jaunes sont matérialisées les dimensions des plaquettes les plus visibles

Par ailleurs, Les résultats DRX et MEB démontrent de manière générale, que la chimie des carbodiimides des métaux de transition est très complexe. En effet, les atomes de nickel et de cuivre étant voisins dans le tableau périodique, leur réactivité en milieu cyanamide aqueuse est totalement différente. Le nickel précipite sous forme de particules de $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ de grande surface spécifique ($63 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), alors que le cuivre précipite directement sous forme plaquettes de CuNCN, stœchiométrique, de faible surface spécifique.

Enfin les dosages élémentaires O/N montrent un pourcentage massique d'azote de 25,8 %, proche de la valeur théorique de 27,05 %. De plus, malgré l'absence de post-traitement

thermique, CuNCN possèdent un très faible %wt. O de 1,93 %. Ceci confirme que les matériaux très bien cristallisés et de faible surface spécifique ont des pourcentages massiques d'oxygène mesurés plus faibles.

IV.1.e Relation entre la composition chimique et la surface spécifique ?

Les synthèses et les analyses menées sur les carbodiimides de métaux de transition à base de nickel, manganèse et cuivre tendent à démontrer empiriquement qu'une relation claire existe entre la composition chimique (taux de lacunes métalliques et taux d'oxygène et d'azote) et la surface spécifique.

En effet, dans le cas du nickel, les différentes analyses ont révélées que les matériaux étaient fortement non stœchiométriques en nickel ($> 10\%$) avec des taux d'oxygène non négligeables mais de grandes surfaces spécifiques ($> 60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Manipuler de tels matériaux sous air engendre donc la formation d'une couche d'oxygène en surface des particules, rendant les matériaux globalement sous-stœchiométriques en nickel et riches en oxygène ($\approx 10\%$ massique). Le cas intermédiaire est celui du manganèse. La synthèse de MnNCN permet de préparer des matériaux très légèrement sous-stœchiométriques en métal ($< 10\%$) avec des surfaces spécifiques proches de $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des pourcentages massiques d'oxygène intermédiaires ($\approx 7\%$). Par ailleurs, la synthèse de MnNCN à 500°C (MnNCN-3) démontre que lorsque la surface spécifique diminue, le taux d'oxygène diminue également et le matériau devient stœchiométrique. Enfin, le dernier cas est celui de CuNCN. A l'opposé de NiNCN, CuNCN est préparé directement en solution avec une très faible surface spécifique ($3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et un faible taux d'oxygène (1,93 % massique) pour un matériau stœchiométrique en cuivre. Ceci est un cas identique à MnNCN-3, à savoir que lorsque la surface spécifique est faible, la composition chimique est proche de la stœchiométrie. Et inversement, lorsque la surface spécifique est élevée, la composition chimique dévie fortement de la stœchiométrie (lacunes métalliques et présence d'oxygène, voire excès d'azote suivant la méthode de synthèse).

IV.2 Détermination du type de conductivité

Comme rappelé dans le paragraphe IV.1.a, la majorité des oxydes à structure delafossite (notamment à base de cuivre(I)) sont des semi-conducteurs de type p. L'intérêt des carbodiimides à base de nickel, manganèse et cuivre réside donc dans leur structure de type

delafossite (NiNCN et MnNCN) ou très proche (CuNCN). De plus, l'oxyde de nickel (NiO) et de cuivre (CuO) étant des semi-conducteurs de type p, ces atomes sont favorables à la stabilisation de la conduction de type p. Ainsi, les matériaux MNCN ($\text{M} = \text{Ni, Mn, Cu}$) possèdent donc des caractéristiques indéniables pour être des semi-conducteurs de type p.

IV.2.a Stabilités thermiques sous air et N_2

La détermination du type de conductivité passe par la préparation d'une électrode de travail à base de l'échantillon à analyser sous forme de pastille frittée comme mentionné dans le chapitre II. Cependant, la stabilité du matériau étant encore inconnue, il est ainsi nécessaire de déterminer la température et l'atmosphère de frittage afin de ne pas détériorer l'échantillon. Des analyses ATG ont permis de déterminer les domaines de stabilité des différents carbodiimides de métaux de transition sous deux types d'atmosphères (air et N_2) (Fig. IV.17). Celles-ci ont été menées uniquement sur l'échantillon le plus stœchiométrique (à savoir NiNCN-ref , MnNCN-3 et CuNCN) de chaque série de métaux.

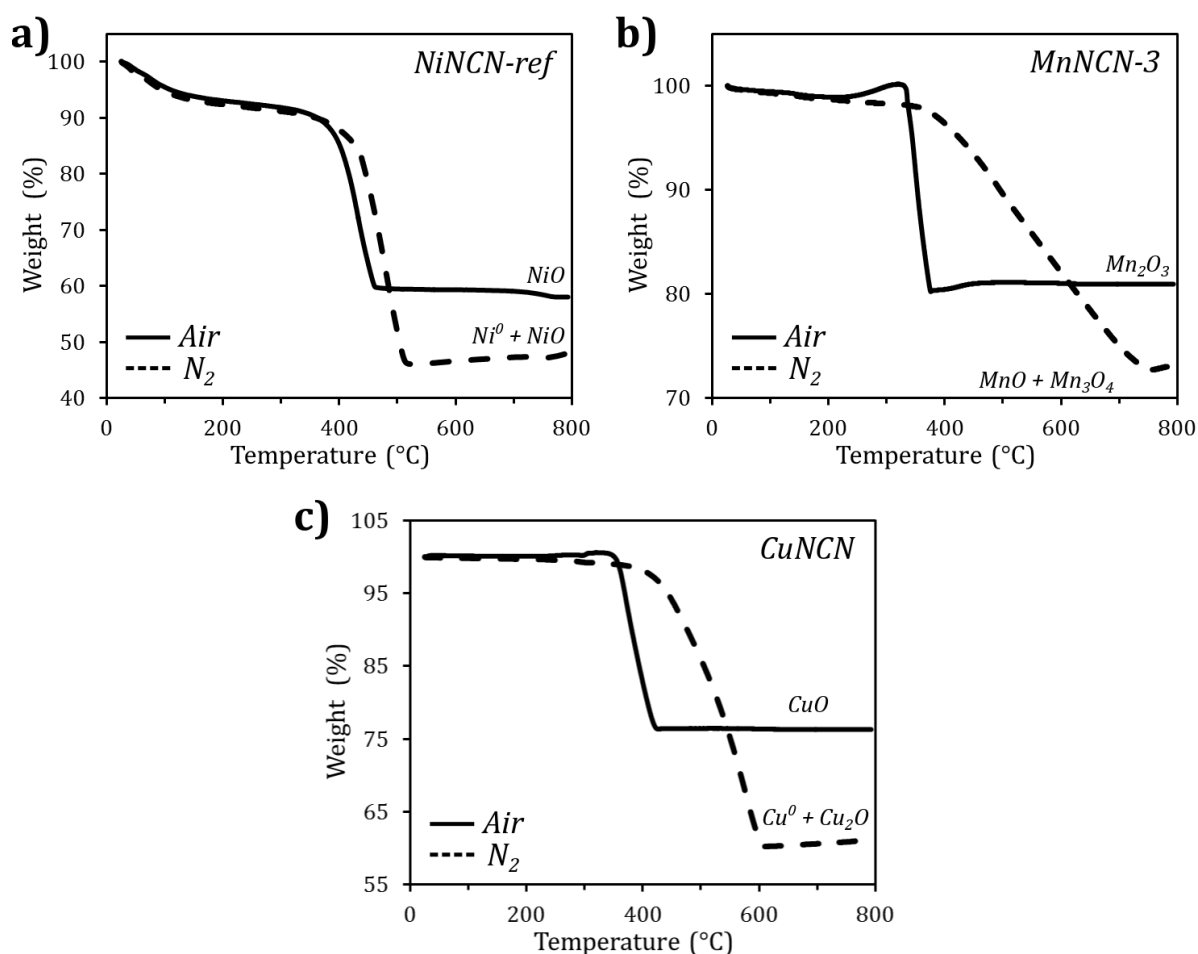


Figure IV.17 : Analyses ATG sous air et N_2 pour a) NiNCN-ref , b) MnNCN-3 et c) CuNCN

Le comportement thermique sous air est relativement similaire pour les trois échantillons mais clairement différent sous N_2 . De manière générale, les carbodiimides de métaux de transition semblent être plus stable sous N_2 que sous air (hormis pour NiNCN-ref). Ceci est plutôt logique au vu de leur synthèse et de leur composition chimique. Notons que l'appareillage ATG n'étant pas totalement étanche, de l'air a pu pénétrer au moment de l'analyse. Ceci peut expliquer la formation de phases oxydes à 800 °C dans les trois cas (confirmé par DRX).

NiNCN-ref est stable jusqu'à 350 °C sous air et 400 °C sous N_2 (Fig. IV.17.a). C'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons choisi de diminuer légèrement la température de synthèse (de 400 à 380 °C sous N_2) pour éviter une détérioration du matériau. Le profil de perte massique sous air et N_2 est quasiment similaire avec une décomposition relativement spontanée en NiO et NiO+Ni⁰ respectivement. Dans le cas du MnNCN-3, celui possède deux profils de décomposition bien distincts avec une perte massique spontanée vers 320 °C sous air en Mn_2O_3 et une perte beaucoup plus diffuse de 350 à 750 °C sous N_2 en MnO+ Mn_3O_4 (Fig. IV.17.b). Enfin CuNCN se décompose spontanément à 330 °C sous air (en CuO) contre 380 °C sous N_2 (en Cu_2O et Cu⁰) avec une perte massique beaucoup plus modérée jusqu'à 600 °C (Fig. IV.17.c). Il n'est pas étonnant de stabiliser le nickel et cuivre métalliques sous N_2 , étant donné que les échantillons sont riches en carbone qui joue le rôle de réducteur. De plus pour identifier numériquement les pertes massiques, des ATG couplées à la spectroscopie de masse sont envisagées sur des matériaux aux compositions exactes connues.

Les trois échantillons semblent donc être stables jusqu'à approximativement 320 °C quel que soit l'atmosphère. Dans un souci de recuire les échantillons sous forme de pastilles de façon homogène, celles-ci ont donc été "frittées" naturellement à une température de 300 °C sous N_2 pendant 30 min.

IV.2.b Mesures de capacitance

L'ensemble des carbodiimides de manganèse, de nickel et de cuivre présentés aux cours de ce manuscrit possèdent tous des caractéristiques intéressantes (structures, morphologies, surfaces spécifiques...) en vue de leur intégration dans les cellules à colorant de type p. Cependant, si certains matériaux répondent au cahier des charges des semi-conducteurs énoncées au chapitre I, aucun d'entre eux n'a encore été caractérisé comme semi-conducteurs de type p, condition *sine qua non* pour envisager une application en DSSC-p.

La détermination du type de conductivité a été réalisée à l'aide de mesures électrochimiques par méthode Mott-Schottky. Les temps de préparation d'électrode, de mesure et de traitement de données étant très longs, seuls quelques carbodiimides de métaux de transition ont pu être testés. Ceux-ci ont été choisis en fonction de leurs caractéristiques intéressantes pour une utilisation en DSSC-p (morphologie, surface spécifique, composition...). La figure IV.18 présente donc les graphiques de Mott-Schottky pour l'échantillon NiNCN-3, NiNCN-ref, MnNCN-1 et MnNCN-3. Aucune donnée sur CuNCN n'est présentée ici. Les mesures n'ont pas révélé le comportement semi-conducteur de ce matériau. Ce résultat est plutôt surprenant au vu du degré d'oxydation II du cuivre (comme dans Cu(II)O type p) et de sa coloration noire. Cependant, CuNCN ne possédant pas une réelle structure de type delafossite, nous pouvons alors nous interroger sur l'importance de ce type structural pour stabiliser un matériau semi-conducteur.

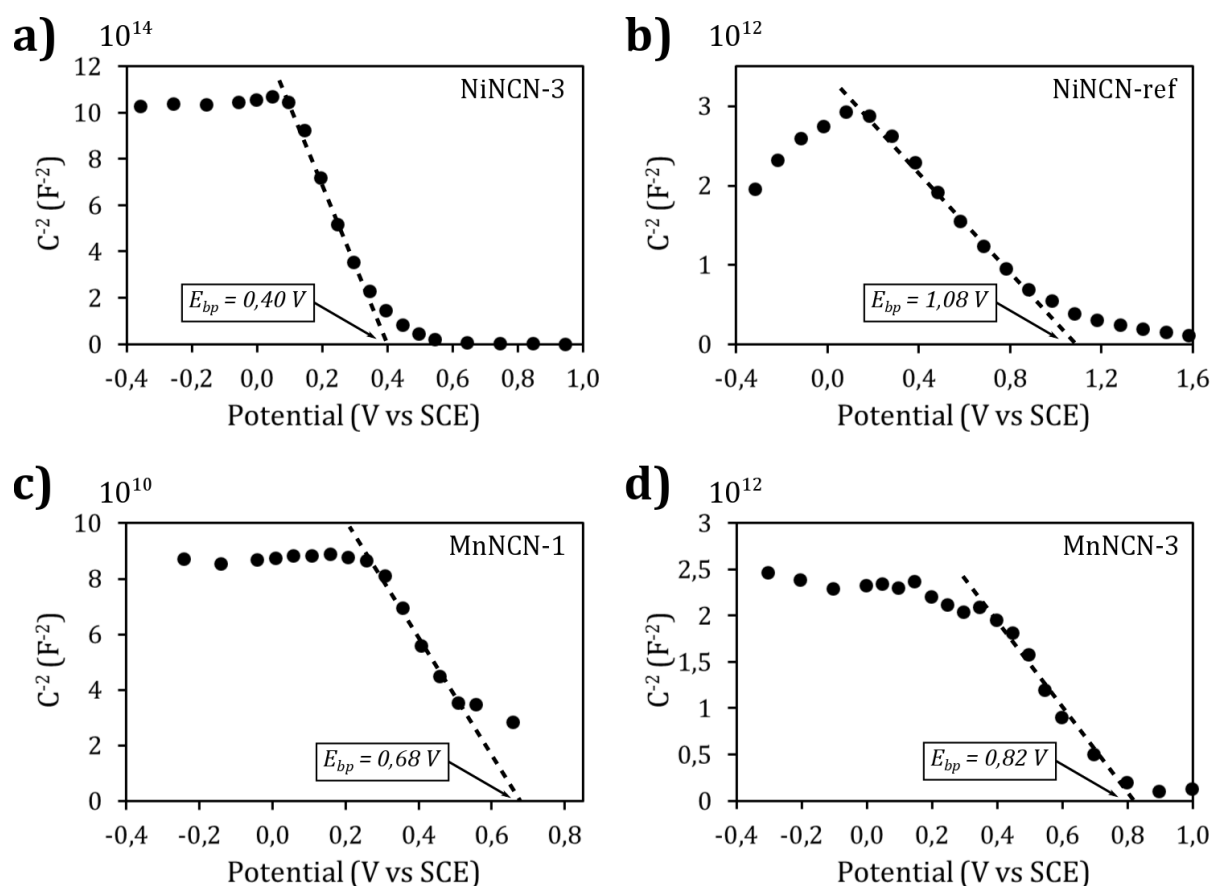


Figure IV.18 : Graphiques de Mott-Schottky pour a) NiNCN-ref, b) NiNCN-3, c) MnNCN-1 et d) MnNCN-3. Les mesures sont réalisées à pH = 6,7, dans un bain électrolytique de LiClO₄ (1M).

Concernant les carbodiimides de nickel, les graphiques de Mott-Schottky (Fig. IV.18.a et b) révèlent la présence d'une pente négative pour les deux échantillons, synonyme d'une conduction de type p. Le potentiel de bande plate (E_{bp}) est lui déterminé à 0,40 V/ECS pour

NiNCN-3 et 1,08 V/ECS pour NiNCN-ref. Le potentiel de NiNCN-ref est donc plus de deux fois supérieur à celui de NiNCN-3, signifiant que la BV de NiNCN-ref est énergiquement plus basse que celle de NiNCN-3. De façon similaire à NiO-500 et NiO-900 (cf. chapitre III), il semblerait qu'un meilleur état de cristallisation augmente le potentiel de bande plate. Cependant, contrairement à NiO-900 où l'augmentation de l'état de cristallisation est réalisée au détriment de la surface spécifique, la morphologie de NiNCN-ref (sous forme de plaquettes) fait que malgré un bon état de cristallisation, la surface spécifique reste élevée. Ainsi, NiNCN-3 par sa grande surface spécifique ($130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et NiNCN-ref par son E_{bp} et surface spécifique élevés ($75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), sont deux matériaux aux caractéristiques intéressantes pour une application en DSSC-p. Le potentiel de bande plate apparaît ainsi fortement dépendant de la stœchiométrie et des états de surface.

Les graphiques de Mott-Schottky des deux carbodiimides de manganèse (Fig. IV.18.a et b) présentent également une pente négative traduisant une conductivité de type p. A pH (6,7) équivalent, les potentiels de bande plate de MnNCN-1 et MnNCN-3, respectivement de 0,68 V/ECS et 0,82 V/ECS, sont du même ordre de grandeur que ceux de NiNCN. MnNCN-3 étant légèrement mieux cristallisé que MnNCN-1, son potentiel de bande plate (0,82 V/ECS) est supérieur à celui de MnNCN-1 (0,68 V/ECS). Ceci confirme une nouvelle fois la relation entre état de cristallisation et E_{bp} . Cependant, dans le cas présent, la surface spécifique chute de 22 à $12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Le matériau MnNCN idéal pour une application en DSSC-p serait donc un compromis entre E_{bp} et surface spécifique.

Si l'origine exacte de la conductivité de type p reste encore à démontrer, nous pouvons tout de même supposer que dans le cas de NiNCN, une valence mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ peut en être la cause de façon similaire à NiO et à CuAlO_2 (Cu^{+2+} , cf. IV.2.a) (pouvant expliquer par ailleurs la coloration marron/ marron foncé). Par contre dans le cas de MnNCN, il n'existe pas à notre connaissance de matériaux semi-conducteurs de type p à base de manganèse (hormis sous forme d'élément dopant). Cependant, le manganèse peut également présenter de nombreux degrés d'oxydation (II, III, IV, VII) dans une coordination 6 pouvant favoriser une valence mixte et la conduction de type p. De plus, MnNCN-1 et MnNCN-3 ayant des compositions chimiques relativement différentes, notamment sur le taux en oxygène, nous pouvons en déduire que l'origine du type n'est pas due à la présence de cet oxygène. Des synthèses de NiNCN et MnNCN sans traces d'oxygène seraient nécessaires pour confirmer cette observation.

Ainsi, NiNCN et MnNCN sont les premiers carbodiimides de métaux de transition, avec une structure de type delafossite, à être caractérisés comme des semi-conducteurs de type p. De plus, dans le cas de notre étude sur la recherche de nouveaux semi-conducteurs de type p pour des applications en DSSC-p, ces deux matériaux se révèlent particulièrement intéressants. En

effet, ceux-ci possèdent une bande de valence plus profonde, à pH équivalent, que Ni_{1-x}O peu et fortement déficitaire en nickel à 0,33 et 0,5 V/ECS respectivement (cf. chapitre III) ou que la plupart des delafossites oxydes telles que CuGaO_2 à 0,49 V/ECS¹⁹ ou CuCrO_2 à 0,60 V/ECS²⁰ (mesurée à pH équivalent ou proche). Ainsi, de telles profondeurs de bande de valence seraient un atout considérable pour augmenter les tensions de circuit ouvert (V_{oc}) et, de ce fait, les rendements des DSSCs-p.

IV.3 Performances des DSSCs-p à base de NiNCN

La synthèse et la caractérisation de la conduction de type p dans les carbodiimide de métaux de transition ayant été réalisées que très tardivement, une seule cellule à base de NiNCN (NiNCN-ref) a pu être testée. De plus, ce matériau n'étant pas un oxyde, nous avons été de nouveau confrontés à des problèmes lors du recuit du film pour éliminer les constituants organiques de la pâte rhéologique. Comme pour NiO, le film de NiNCN a été préalablement recuit à 350 °C sous air pendant 1h. Cependant, le matériau a alors été dégradé en oxyde de nickel. Au vu des analyses ATG sous air, il semblerait bien qu'à 350 °C le matériau NiNCN commence à se décomposer en NiO (cf. IV.1.e.1). Nous avons alors réduit le temps de recuit de 1 heure à seulement 10 min pour stabiliser une couche de NiNCN avec succès (confirmé sans traces de NiO par infra-rouge). L'électrolyte (LiClO_4) et le médiateur rédox ($[\text{Co}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+/3+}$) restent identiques. Malheureusement, le colorant DPP-NDI n'étant plus disponible au laboratoire CEISAM, un nouveau colorant a été utilisé, le YF64 avec une structure moléculaire très similaire à celle du DPP-NDI. L'image de la cellule solaire une fois montée est représentée en figure IV.19.

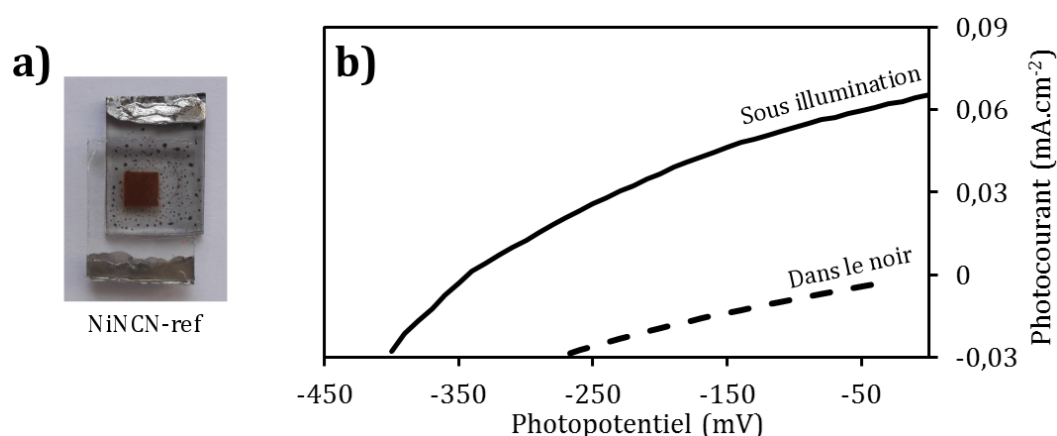


Figure IV.19 : a) image d'une DSSCs-p et b) courbes courant/tension dans le noir et sous illumination d'une DSSCs-p à base de NiNCN-ref

Les courbes de courant/tension ainsi que les performances associées de la cellule solaire à base de NiNCN-ref, présentées en figure IV.19 et dans le tableau IV.6 respectivement, révèlent

l'apparition du premier photocourant délivré par une cellule solaire à base d'un carbodiimide de métal de transition.

Tableau IV.6 : Récapitulatif des performances photovoltaïques des échantillons NiNCN-ref

Echantillon	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm⁻²)	FF (%)	Rendement (η) (%)
NiNCN-ref	341	0,065	33	0,0073

Les résultats montrent tout d'abord une V_{oc} identique à celle de NiO Inframat (cf. chapitre III) de 341 mV. Ainsi, malgré une bande de valence trois fois plus profonde que NiO, la tension de circuit ouverte n'est pas significativement augmentée (des recombinaisons de charges e^-/h^+ ou une interface SC/colorant non optimisé peuvent en être les causes). Notons que la V_{oc} étant dépendante du potentiel d'oxydoréduction du couple Co(II/III) (et de la BV du semi-conducteur de type p), l'utilisation d'un autre colorant ne devrait pas, *a priori*, affecter ces résultats. Cependant, le photocourant de circuit ouvert (J_{sc} à 0,065 mA.cm⁻²) est nettement inférieur à celui de NiO Inframat (0,3139 mA.cm⁻², chapitre III). Par contre, l'utilisation d'un nouveau colorant peut ici impacter le résultat si la quantité de porteurs de charge injectés est différent du DPP-NDI. En effet, pour injecter des trous dans la totalité de la BV du SC-p, l'orbitale HOMO du colorant doit être très basse en énergie par rapport à celle-ci. On peut alors supposer que l'énergie HOMO de YF64 n'est pas adaptée à la BV de NiNCN. Une telle différence de J_{sc} peut également être due aux propriétés intrinsèques de NiNCN avec une densité ou une mobilité de porteurs de charge inférieure à NiO ou à une faible adsorption du colorant à la surface de NiNCN. Il en résulte alors un rendement (η) de conversion très faible de 0,0073 % (malgré un bon facteur de forme, FF = 33 %) très inférieur à NiO Inframat (η = 0,0322 %).

S'il est encore trop tôt pour parler de NiNCN comme un matériau prometteur pour remplacer NiO dans les DSSCs-p, ces premiers résultats montrent qu'il est possible d'utiliser les carbodiimides de métaux de transition, qui plus est des matériaux non oxydes, dans les DSSCs-p. Par ailleurs, de nombreux paramètres restent encore à optimiser (le colorant, le recuit du film, matériaux de plus grande surface spécifique (NiNCN-3)...) pour tirer la pleine mesure des performances photovoltaïques du carbodiimide de nickel.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons initié des études vers la stabilisation de nouveaux semi-conducteurs de type p. Dans ce cadre, une nouvelle famille de matériaux que sont les carbodiimides de métaux de transition (Mn → Cu) avec une structure de type delafossite, nous

ont paru être prometteurs. L'objectif final étant de pouvoir les intégrer dans des cellules à colorant en lieu et place de l'oxyde de nickel.

Le premier matériau étudié a donc été le carbodiimide de nickel NiNCN (polytype 2H). Celui-ci s'est révélé être un semi-conducteur de type p avec un potentiel de bande plate pour NiNCN-ref (1,08 V/ECS) trois fois plus profond que celui de NiO (0,33 V/ECS). De plus, l'optimisation des paramètres de synthèse a permis de préparer un carbodiimide de nickel de grande surface spécifique ($130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), essentielle pour une bonne intégration en DSSC-p. Puis, le carbodiimide de manganèse MnNCN (polytype 3R) a été préparé à partir d'une nouvelle voie de synthèse utilisant uniquement du manganèse comme source métallique. Celui-ci s'est également révélé être un semi-conducteur de type p avec un potentiel de bande plate pour MnNCN-3 (0,82 V/ECS) deux fois plus profond que celui de NiO. La surface spécifique est encore loin d'être aussi élevée que celle de NiNCN, même si l'utilisation d'un flux (LiCl/KCl) s'est révélée être prometteuse. Le dernier matériau étudié est le carbodiimide de cuivre CuNCN (polytype 2H distordu). Celui-ci ne présente malheureusement pas le comportement d'un semi-conducteur, mais s'apparente plus à celui d'un métal. Aucun potentiel de bande plate n'a donc pu être déterminé.

Enfin, malgré très peu d'échantillons testés, les mesures de NiNCN en cellule solaire ont montré que les carbodiimides de métaux de transition peuvent être utilisés pour de telles applications. L'optimisation des paramètres de fabrication des DSSCs-p à base de NiNCN et MnNCN sont encore en cours.

Comme énoncé en introduction de ce chapitre, les résultats obtenus sur ces matériaux carbodiimides de métaux de transition sont arrivés très tardivement. Nous nous sommes alors lancés dans une nouvelle chimie de matériaux non-oxydes, et relativement complexe. Les objectifs principaux étaient de pouvoir reproduire les synthèses des matériaux décrits dans la littérature dans le cas de NiNCN et CuNCN, voire développer une nouvelle méthode de synthèse (MnNCN). Après avoir synthétisé les matériaux et confirmé la reproductibilité des résultats, nous avons privilégié la détermination du type de conductivité. Une fois la conductivité de type p mesurée, nous nous sommes alors tournés vers les caractérisations physico-chimiques. Ainsi, dans un temps imparti, la totalité des mesures n'ont pas pu être réalisées (densité, infra-rouge, Raman...). Néanmoins, de nombreux travaux de synthèse (avec d'autres métaux de transition, tentative de nanostructuration...), de caractérisations (formulations chimiques, conduction de type p...) et de mesure en DSSC-p (fabrication de la première cellule) ont été tentés ou réussis. Ce chapitre ouvre clairement la voie vers de nouvelles études sur les carbodiimides de métaux de transition à structure delafossite, semi-conducteurs de type p.

Références du chapitre IV

- (1) Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. *Nature* **1997**, 389, 939.
- (2) Banerjee, A. N.; Chattopadhyay, K. K. **2008**, 109, 413.
- (3) Sheets, W. C.; Mugnier, E.; Barnabé, A.; Marks, T. J.; Poeppelmeier, K. R. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 7.
- (4) Beznosikov, B. V.; Aleksandrov, K. S. *Journal of Structural Chemistry* **2009**, 50, 102.
- (5) Ishiguro, T.; Kitazawa, A.; Mizutani, N.; Kato, M. *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 40, 170.
- (6) Köhler, B. U.; Jansen, M. *Zeitschrift für Kristallographie* **1983**, 165, 313.
- (7) Shannon, R. D.; Rogers, D. B.; Prewitt, C. T.; Gillson, J. L. *Inorganic chemistry* **1971**, 10, 723.
- (8) Kawazoe, H.; Yanagi, H.; Ueda, K.; Hosono, H. *MRS Bulletin* **2000**, 25, 28.
- (9) Porat, O.; Riess, I. *Solid State Ionics* **1995**, 81, 29.
- (10) Liu, X.; Stork, L.; Speldrich, M.; Lueken, H.; Dronskowski, R. *Chemistry* **2009**, 15, 1558.
- (11) Krott, M.; Liu, X.; Fokwa, B. P.; Speldrich, M.; Lueken, H.; Dronskowski, R. *Inorganic chemistry* **2007**, 46, 2204.
- (12) Liu, X.; Krott, M.; Müller, P.; Hu, C.; Lueken, H.; Dronskowski, R. *Inorganic chemistry* **2005**, 44, 3001.
- (13) Liu, X.; Wanke, M. A.; Lueken, H.; Dronskowski, R. *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* **2005**, 60b, 593.
- (14) Krott, M.; Liu, X.; Müller, P.; Dronskowski, R. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, 180, 307.
- (15) Becker, M.; Jansen, M. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **2001**, 57, 347.
- (16) Liu, X.; Müller, P.; Dronskowski, R. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, 631, 1071.
- (17) Koziej, D.; Krumeich, F.; Nesper, R.; Niederberger, M. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 5122.
- (18) Comba, P.; Zimmer, M. *Inorganic chemistry* **1994**, 33, 5368.
- (19) Renaud, A.; Chavillon, B.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Pauporté, T.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 14353.
- (20) Xiong, D.; Xu, Z.; Zeng, X.; Zhang, W.; Chen, W.; Xu, X.; Wang, M.; Cheng, Y.-B. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 24760.

Conclusion générale & Perspectives

Ces travaux de thèse se rapportent au projet de développement de "cellules photovoltaïques à colorant par sensibilisation d'oxydes semi-conducteurs de type p" sur un nouvel axe de recherche dans le domaine des matériaux entre Rennes et Nantes. Cette thèse avait donc pour objectif la synthèse et la caractérisation de matériaux semi-conducteurs de type p nanostructurés en vue de les intégrer dans des dispositifs photovoltaïques à bas coût, dits cellules à colorant de type p (DSSC-p). L'étude de précédents travaux sur ces cellules solaires nous a rapidement montré que les rendements de photoconversion étaient encore loin d'atteindre ceux de leurs homologues de type n (DSSC-n). Ainsi, pour entrevoir des augmentations de rendement significatives, les semi-conducteurs étudiés doivent répondre à un cahier des charges précis, à savoir, posséder une bande de valence basse en énergie, une grande surface spécifique, une bonne conduction et une bonne transparence. Cette thèse s'est donc fortement axée sur l'étude de matériaux oxydes, oxydes dopés ou non-oxydes semi-conducteurs de type p sous forme de nanoparticules.

La première partie a porté sur l'étude de l'oxyde de nickel (NiO), l'actuel matériau de référence dans les DSSCs-p. Afin d'améliorer les performances de NiO dans ces cellules, une stratégie a été mise en place par l'optimisation de sa nanostructuration, sa forte non-stœchiométrie en nickel et par son dopage à l'azote, paramètres tous favorables à la stabilisation de la valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Cette longue étude a été initiée à partir d'un précurseur original nanostructuré $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ à forte valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ et de grande surface spécifique ($250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Le ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 2$ a été confirmé par deux techniques différentes (XPS et magnétisme). La décomposition thermique sous air de ce précurseur a été minutieusement étudiée afin de contrôler la taille des particules des poudres NiO préparées. Les différentes analyses tendent à prouver qu'à des températures inférieures à 600°C , des nanoparticules de Ni_{1-x}O inférieures à 30 nm sont formées avec des taux de lacunes de nickel variables, des groupements OH^- et CO_3^{2-} présents en surface et de grandes surfaces spécifiques. Ainsi, plus une particule de "NiO" est petite, plus la composition chimique de celle-ci sera fortement impactée par rapport à celle de NiO bulk. L'ensemble de ces caractéristiques expérimentales ont alors pu être reliées en fonction de deux modèles théoriques "cœur-coquille" (avec et sans variable libre) permettant de mettre en exergue l'impact de la nanostructuration de NiO sur la composition chimique finale du matériau. De plus, la décomposition sous ammoniac à basse température de $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ a permis de stabiliser l'oxyde de nickel dopé azote (NiO:N) sous forme de nanoparticules de grande surface spécifique également. Ainsi, les matériaux réalisés aux basses températures de décomposition (sous air et sous ammoniac) se sont révélés être les plus prometteurs (forte non-stœchiométrie $V_{\text{Ni}} = 25 \%$, grandes surfaces spécifiques $\geq 200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) avec des potentiels de bande plate ($0,5 \text{ V/ECS}$) supérieurs à celui de NiO ($\approx 0,30 \text{ V/ECS}$) (d'où

des BV plus profondes énergétiquement) couramment utilisé dans les DSSCs-p. Cependant, les premiers essais de ces matériaux en cellules à colorant ne se sont pas révélés aussi prometteurs dans nos conditions expérimentales. En effet, le protocole de fabrication d'une cellule, non adapté pour des matériaux préparés à basse température, nécessite encore des ajustements (température et temps de recuit de la pâte notamment) pour tirer bénéfice à la fois de la grande surface spécifique, de la non-stœchiométrie en nickel et du dopage d'azote.

La deuxième partie de cette thèse s'est consacrée à l'étude de nouveaux semi-conducteurs de type p. En ce sens, une nouvelle famille de matériaux non-oxydes, se sont révélés être prometteurs : les carbodiimides de métaux de transition (MNCN avec $M = Mn \rightarrow Cu$). Ces matériaux possèdent un type structural identique à celui des oxydes delafossites à savoir, l'anion linéaire NCN^{2-} vient connecter des octaèdres $[MN_6]$ selon l'axe c. Ainsi, trois matériaux ont fait l'objet d'une étude plus approfondie : NiNCN, MnNCN et CuNCN. La chimie des carbodiimides s'est révélée être complexe puisque pour chaque métal utilisé, correspond une synthèse chimique différente. Dans le cas de NiNCN, nous avons préparé différents matériaux aux caractéristiques intéressantes avec de grandes surfaces spécifiques (75 et $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Ceux-ci ont été caractérisés comme des semi-conducteurs de type p avec des potentiels de bande plate supérieurs à ceux de NiO ($0,4$ et $1,08 \text{ V/ECS}$). Dans le cas de MnNCN, une nouvelle synthèse originale par voie solide-solide nous a permis de préparer différents MnNCN mais avec des surfaces spécifiques moindres ($\approx 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) mais également caractérisés comme des semi-conducteurs de type p. Les potentiels de bande plate déterminés sont de nouveaux supérieurs à ceux de NiO ($0,68$ et $0,82 \text{ V/ECS}$). Ces deux nouveaux SC-p possèdent donc des caractéristiques intéressantes pour espérer augmenter les rendements des DSSCs-p. La première cellule montée à base de NiNCN a permis de mettre en évidence que les carbodiimides de métaux de transition peuvent être testés dans ces cellules. Cependant, il reste encore à concevoir une cellule à base de MnNCN et à optimiser la fabrication de cellules NiNCN.

Cette thèse s'est donc fortement axée sur une chimie complexe mais très intéressante : la chimie des nanomatériaux. L'étude de matériaux à l'échelle nanométrique s'est révélée être très différente de celle des matériaux bulk. Les tailles finies des nano-objets ont pour effet d'exacerber le ratio surface sur volume modifiant drastiquement les réactivités, les stabilités, les compositions chimiques, les caractéristiques, les propriétés... des nanomatériaux. Il en résulte alors qu'il devient extrêmement compliqué de contrôler les états de surface, fortement dépendants des atmosphères de synthèses et ambiantes. Néanmoins, cette chimie permet d'employer de très nombreuses techniques de synthèses et de caractérisations afin d'identifier avec précision les nanomatériaux et d'élargir ainsi son domaine de compétence dans la science des matériaux.

Annexes I & II

Annexe I : Données complémentaires du chapitre IV

Cette annexe I récapitule les affinements Rietveld et les données cristallographiques des carbodiimides de nickel (NiNCN), de manganèse (MnNCN) et des carbonates de manganèse (MnCO_3) non présentés lors du chapitre IV.

1 Affinements Rietveld de NiNCN

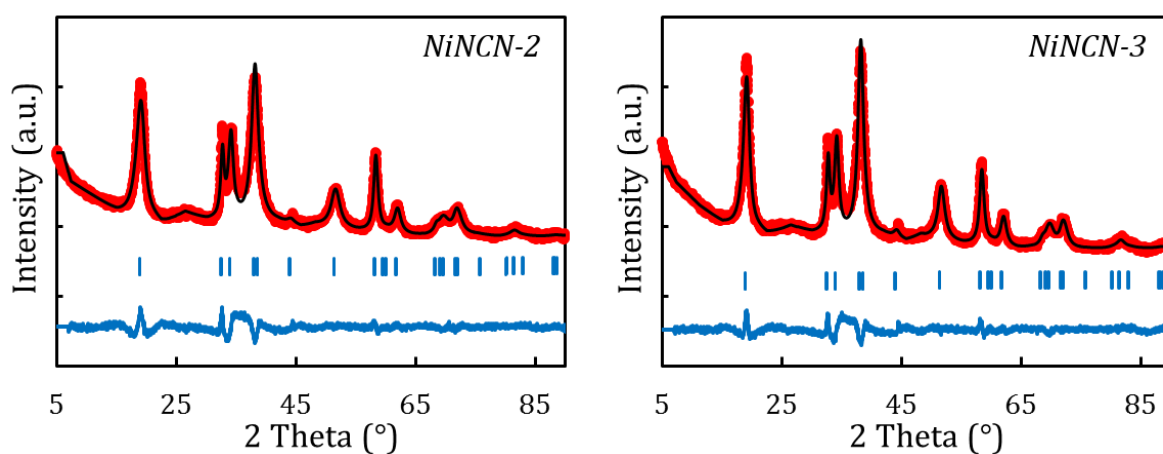
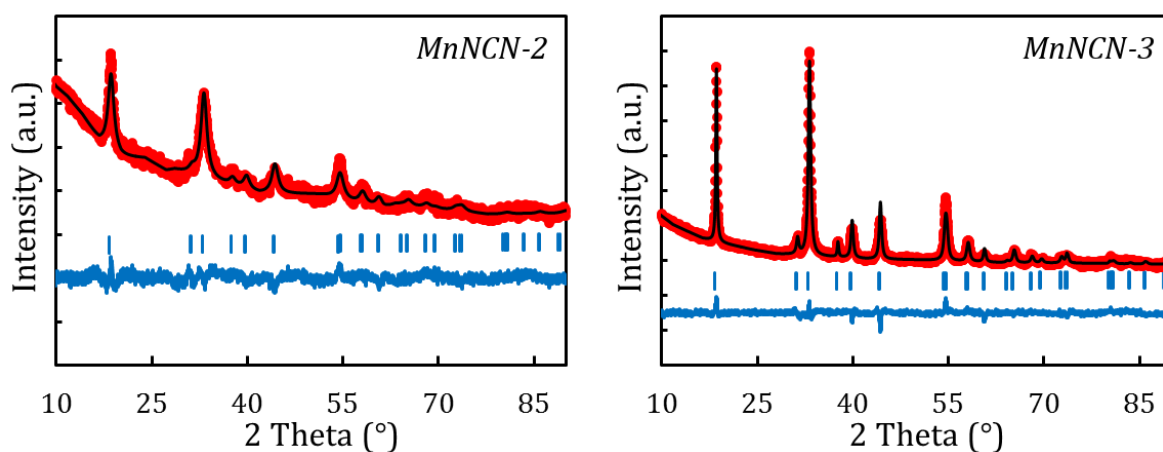


Figure 1 : Affinements Rietveld des échantillons NiNCN-2 et NiNCN-3

2 Affinements Rietveld de MnNCN



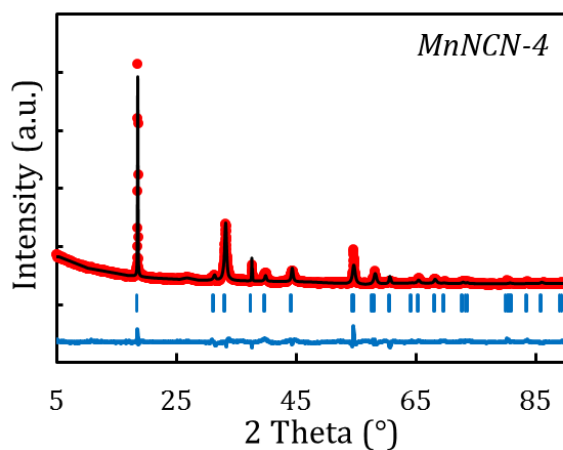


Figure 2 : Affinements Rietveld des échantillons MnNCN-2, MnNCN-3 et MnNCN-4

3 Affinements Rietveld de MnCO_3

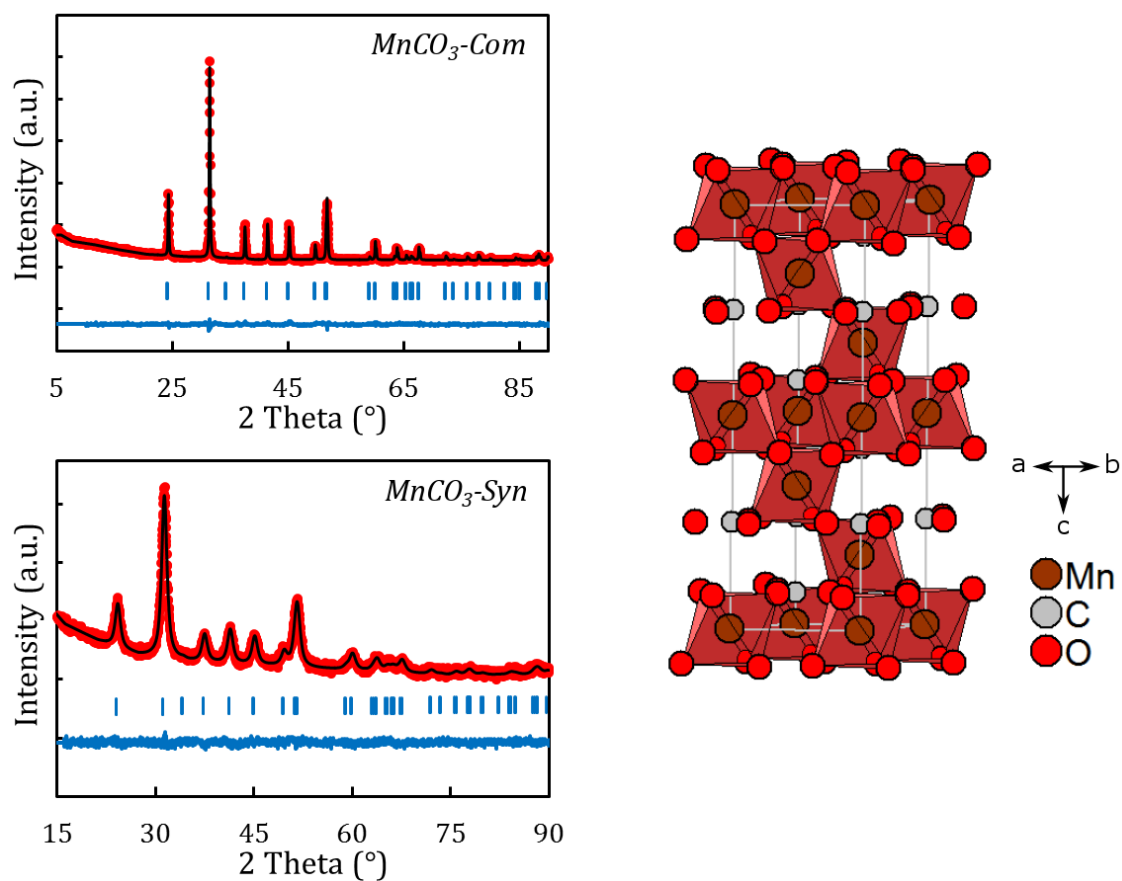


Figure 3 : Affinements Rietveld des échantillons $\text{MnCO}_3\text{-Com}$ et $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$ et structure cristallographique de $\text{MnCO}_3\text{-Com}$

Tableaux 1 : Récapitulatif des données cristallographiques provenant des affinements Rietveld de $\text{MnCO}_3\text{-Com}$ et $\text{MnCO}_3\text{-Syn}$

$\text{MnCO}_3\text{-Com}$			$R_{\text{Bragg}} = 6,68 / \chi^2 = 1,90$	
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Taux d'occ.
R -3 c	a = 4,801(1) \AA c = 15,685(6) \AA	Mn (0; 0; 0) – 6b	1,09(5)	0,95
		C (0; 0; ¼) – 6a	3,8(3)	1
		O (0,275; 0; ¼) – 18e	1,7(2)	1

$\text{MnCO}_3\text{-Syn}$			$R_{\text{Bragg}} = 4,58 / \chi^2 = 1,28$	
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position at. (x;y;z)	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Taux d'occ.
R -3 c	a = 4,800(6) \AA c = 15,718(3) \AA	Mn (0; 0; 0) – 6b	1,24(7)	0,89
		C (0; 0; ¼) – 6a	2,6(4)	1
		O (0,274; 0; ¼) – 18e	1,8(2)	1

Annexe II : dioxyde de titane (TiO_2) dopé N

1 Introduction

Le matériau étudié au cours de cette annexe II est le dioxyde de titane (TiO_2) semi-conducteur de type n. TiO_2 est très bien connu dans la littérature pour de multiples applications et notamment dans le domaine de l'énergie et de l'environnement tel que la photodégradation de l'eau, la photocatalyse, le photovoltaïque, ou encore comme pigment ou absorbeur d'UV...¹. Cet oxyde présente les avantages d'être très stable chimiquement, non toxique, transparent dans le visible, abondant et bon marché, ce qui en fait un matériau de choix dans les dispositifs souhaitant réduire les coûts de production. Il est d'ailleurs, depuis plus de 25 ans l'actuel matériau de référence dans les cellules à bas coût de Grätzel (cf. chapitre I). De ce fait, le dioxyde de titane a fait l'objet d'innombrables études pour contrôler sa morphologie sous forme bulk ou nanométrique (de la sphère aux tubes, fibres, feuillets ou des architectures interconnectés) en fonction des synthèses chimiques (par voies de co-précipitation, sol-gel, solvothermale, hydrolyse-condensation, colloïdale...)^{1,2}.

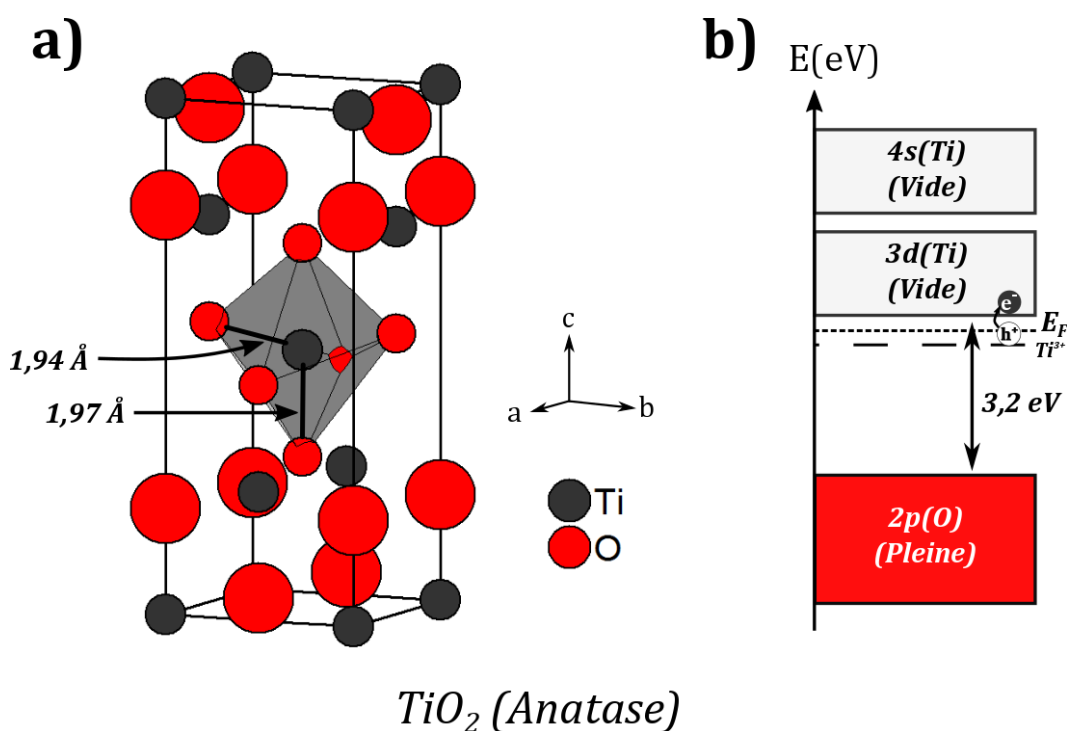


Figure 1 : Représentation de a) la structure cristallographique et b) la structure de bandes de TiO_2 anatase ($141/\text{amd}$ $a = b = 3,79 \text{ \AA}$ et $c = 9,51 \text{ \AA}$)

Les structures les plus répandues dans lesquelles cristallise TiO_2 sont : l'anatase ($141/\text{amd}$), représentée en figure 1.a, le rutile ($P42/\text{mnm}$) et la brookite ($Pbca$). Dans les 3 cas,

cet oxyde est blanc avec un grand gap de 3,2, 3,0 et 3,3 eV pour l'anatase, le rutile et la brookite respectivement^{3,4}. Il est communément admis que la structure la plus stable à température ambiante est la structure rutile. Cependant, c'est le TiO₂ à structure anatase qui présente le plus grand intérêt pour une utilisation dans les DSSCs puisqu'il sera plus enclin à la nanostructuration. Toutefois, dans son état naturel, TiO₂ est un semi-conducteur de type n. De plus, dans son degré d'oxydation (IV), le titane est en configuration d^0 . Ainsi la structure de bandes de TiO₂ se compose d'une bande de valence majoritairement $2p(O)$ et d'une bande de conduction essentiellement $3d(Ti)$ (Fig. 1.b). La conduction de type n est alors attribuée à une sous-stœchiométrie en oxygène induisant une valence mixte Ti^{4+}/Ti^{3+} par équilibre des charges. Ceci aura pour effet d'ajouter un électron au niveau du bas de la BC, stabilisant de ce fait un niveau d'énergie en dessous de la BC. Ce niveau localisé devient alors le niveau donneur impliquant la stabilisation d'un semi-conducteur de type n. Ainsi, la réelle difficulté à inverser une semi-conductivité naturelle de type n en type p relève d'un grand intérêt scientifique fondamental pour des applications en DSSC. En effet, l'élaboration d'une cellule tandem TiO₂-n/TiO₂-p permettrait d'accéder à de fortes V_{OC} (cf. chapitre I), uniquement dépendant du gap de TiO₂. Là aussi, la structure anatase révèle tout son intérêt puisqu'elle possède un grand gap, d'où l'accès à une meilleure V_{OC} pour ce type de cellules solaires. Cependant, la stabilisation de porteurs de charge positive majoritaires dans un SC naturellement de type n relève d'un grand challenge.

En 2012, B. Chavillon *et al*, réussirent à synthétiser un ZnO dopé N semi-conducteur de type p sous forme pulvérulente en tirant bénéfice de la substitution O/N. Ce matériau et la nature des porteurs de charge s'avèrent stables pendant plus de deux ans⁵. En effet, l'oxygène et l'azote étant voisins dans le tableau périodique, ils partagent quasiment les mêmes caractéristiques (rayon ionique, électronégativité, énergie des orbitales $2p$) permettant, *a priori*, de favoriser cette substitution. Toutefois, la quantité d'azote insérée doit rester suffisamment faible pour permettre la création de porteurs de charge positive ($O^{2-} \rightarrow N^{3-} + h^+$) et éviter les phénomènes d'auto-compensation de charges ($3O^{2-} \rightarrow 2N^{3-} + V_O$). Le choix d'un précurseur très réactif et riche en oxygène (le peroxyde de zinc, ZnO₂) chauffé sous flux d'ammoniac a permis de former un Zn_{1-x}O:N fortement non-stœchiométrique en zinc ($V_{Zn}=20\%$), nanoparticulaire ($\varnothing=15$ nm), dopé N ($\approx 1,5\%$ wt.) et de type p. Dans l'optique de réaliser un travail similaire pour TiO₂, nous nous sommes intéressés au dioxyde de titane dopé azote, matériau déjà très bien connu dans la littérature pour des applications en photocatalyse⁶⁻¹⁰. Cependant, aucune publication ne fait état, à l'heure actuelle, d'une semi-conductivité de type p dans TiO₂:N.

Une deuxième approche peut être envisagée pour stabiliser TiO₂ de type p, via la substitution du titane par un métal de transition de valence inférieure (M(II) ou M(III))

($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}^{3+} + 1\text{h}^+$). Ceci aura pour effet, *a priori*, de former des porteurs de charge de type trous et de favoriser la stabilisation de Ti^{4+} au détriment de Ti^{3+} et de la sous-stœchiométrie en oxygène (i. e. origines du type n dans TiO_2). Ceci impliquerait un M(III) plus stable de Ti(III). Dans ce cas, la littérature est beaucoup plus riche sur $\text{TiO}_2\text{:M}$ (M=métal de transition) de type p, sous forme de couches minces et réalisées par dépôt physique. Des dopages au chrome (Cr), nickel (Ni), fer (Fe) ou encore manganèse (Mn) ont permis de stabiliser des films de TiO_2 de type p¹¹⁻¹⁴. De plus, des calculs théoriques de structure de bandes effectués sur TiO_2 dopé zinc (Zn) permettrait d'accéder à la conductivité de type p dans des conditions riches en oxygène¹⁵. Cependant, dans le cadre de cette annexe, seule la partie sur $\text{TiO}_2\text{:N}$ sera développée.

Récemment, l'équipe de X. Zhang en Chine a réussi à stabiliser TiO_2 et ZnO non dopés, fortement lacunaire en métal (9,5 et 7,5 % mol pour TiO_2 et ZnO respectivement) et semi-conducteur de type p^{16,17}. Ces matériaux sont issus de la décomposition sous air d'un glycérolate de titane et de zinc synthétisés par voie solvothermale. Ainsi, seules des lacunes métalliques (au détriment des lacunes anioniques dans TiO_2 de type n) seraient nécessaires pour stabiliser la conduction de type p dans TiO_2 (et ZnO).

2 Synthèse de TiO_2 dopé N

TiO_2 dopé N étant très bien connu depuis de longues années, de multiples voies de synthèse existent dans la littérature. De nombreux précurseurs de titane (les alkoxydes, le sulfate, le chlorure...) et source d'azote (l'ammoniac(que), l'urée, ou autres composés aminés...) sont répertoriés pour préparer du dioxyde de titane dopé azote. Le laboratoire étant spécialisé dans les (oxy)nitrures préparés sous flux d'ammoniac, puis dans le but de reproduire des conditions de synthèse proche de ZnO:N , nous avons donc choisi l'ammoniac comme source d'azote.

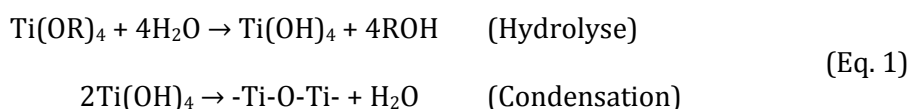
La nitruration de TiO_2 sous ammoniac est largement référencée pour des applications photocatalytiques notamment (paragraphe 1). Cependant, dans le but d'obtenir un matériau absorbant fortement dans le domaine du visible, des quantités d'azote pouvant aller jusqu'à 8 % atomique⁹ sont visées. Une telle concentration d'éléments dopants est donc propice à la stabilisation de lacunes anioniques par auto-compensation de charges ($3\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{N}^{3-} + \text{V}_\text{O}$), défavorables à la création de porteurs de charge de type p. Ainsi, pour stabiliser la conduction de type p dans TiO_2 , nous nous attacherons à insérer une quantité infime d'azote ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{N}^{3-} + \text{h}^+$) dans TiO_2 . De plus, en vue d'intégrer $\text{TiO}_2\text{-p}$ dans les DSSCs-p, l'objectif sera de synthétiser $\text{TiO}_2\text{:N}$ sous forme de nanoparticules. Pour ce faire, la première étape est de préparer TiO_2 sous forme nanoparticulaire par voie de chimie douce (i. e. favorable à la nanostructuration), puis

d'optimiser les paramètres de nitruration (température, temps...) pour limiter les quantités d'azote insérées tout en conservant le caractère nanométrique des particules.

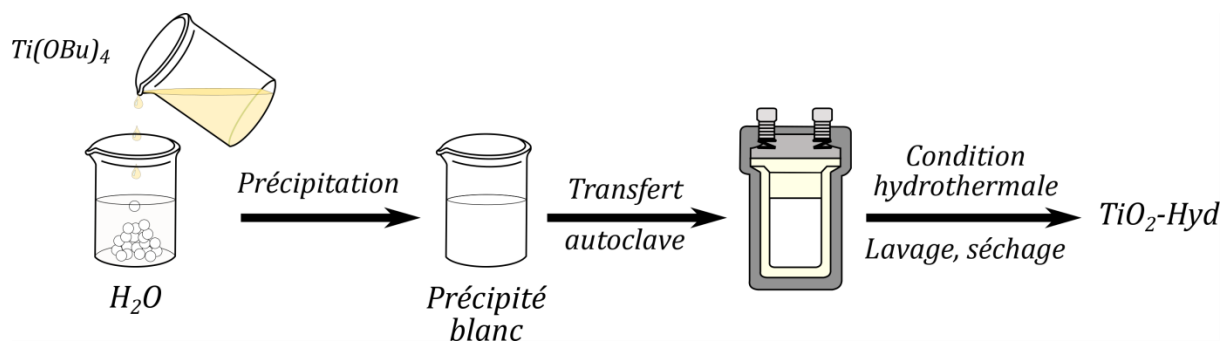
Ainsi, trois précurseurs différents de TiO_2 ont fait l'objet d'une étude de nitruration sous ammoniac. Le premier, nommé TiO_2 -Ald, est une poudre de TiO_2 anatase commercialisée par Aldrich avec des tailles de particule annoncées inférieures à 25 nm. Puis d'autres nanoparticules de TiO_2 synthétisées au laboratoire (par voie hydrothermale et voie hydrolyse-condensation, nommés respectivement TiO_2 -Hyd et TiO_2 -HC) ont été étudiées et dont les protocoles expérimentaux sont décrits ci-dessous.

2.a Préparation de deux précurseurs TiO_2 nanostructurés

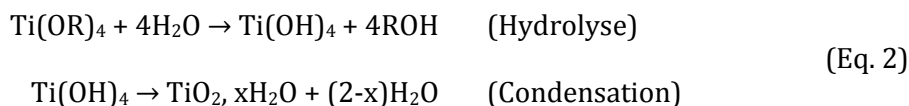
La première voie de synthèse, déjà répertoriée dans la littérature, est une synthèse s'apparentant à une voie sol-gel suivie d'un traitement hydrothermal^{18,19}. La première étape est l'hydrolyse d'un alkoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OR})_4$ avec R = groupe alkyle), suivit d'une condensation sous forme de gel. Celui-ci est ensuite "calciné" dans des conditions hydrothermales pour obtenir des nanoparticules de TiO_2 entre 10 et 30 nm suivant les conditions de synthèse (Fig. 2).



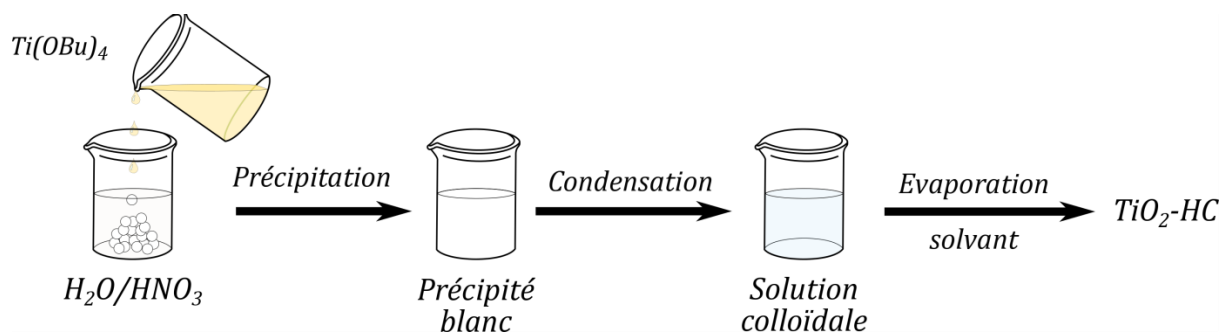
Expérimentalement, 1,43 mL de butoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{TiC}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$, Aldrich) sont dilués dans 2,73 mL d'éthanol absolu. Cette solution est ensuite ajoutée au goutte à goutte et sous agitation, à 6,9 mL d'eau distillée. On observe alors la précipitation immédiate d'un précipité blanc. La solution est ensuite laissée sous agitation pendant 2 heures. Puis, le gel est ensuite transféré dans une chemise en téflon de 21 mL (remplie approximativement à $\frac{1}{2}$ du volume total), puis placée dans un autoclave scellé. Celle-ci est ensuite placée dans une étuve à 160 °C pendant 24 h. Après retour à température ambiante, le solide blanc est séparé du liquide par centrifugation (4000 rpm), lavé 3 fois à l'eau distillée par des cycles de dispersion/centrifugation, puis séché à 80 °C pour former TiO_2 -Hyd.

Figure 2 : Protocole expérimental de la synthèse de $\text{TiO}_2\text{-Hyd}$

La deuxième technique de synthèse utilisée est également une voie d'hydrolyse-condensation d'un alkoxyde de titane^{9,20} (Fig. 3). Cependant, contrairement à la voie hydrothermale, l'hydrolyse-condensation permet de préparer directement, à pH acide, des nanoparticules de TiO_2 (3-10 nm) sans étape de post-calcination (Eq. 2).



Expérimentalement, 1,5 mL de Ti(OBu)_4 sont dilués dans 8-10 mL d'isopropanol (Carlo Erba). Cette solution est ensuite ajoutée au goutte à goutte et sous agitation à un grand volume d'eau distillée d'environ 350 mL ajustée à pH 1-2 par de l'acide nitrique concentré (HNO_3 , 68 %, Prolabo) (soit 2-3 mL). Un grand ratio molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ est nécessaire pour former de très petites particules²¹. Un précipité blanc se forme alors intensément. La solution est ensuite laissée une nuit sous agitation en chauffant très légèrement ($\approx 40^\circ\text{C}$) pour favoriser l'étape de condensation. Une solution bleutée et transparente est ainsi obtenue correspondant à une solution colloïdale de TiO_2 . Le solvant (de l'eau très majoritairement avec un peu de butanol (= ROH)) est évaporé au rotavapor sous vide à 60°C pour obtenir une poudre jaune-blanche. Dans le but d'éliminer un maximum d'acide résiduel, la poudre est de nouveau dispersée dans un fond d'eau distillée puis de nouveau évaporée. Le produit est finalement séché 3h dans une étuve à 60°C puis nommé $\text{TiO}_2\text{-HC}$.

Figure 3 : Protocole expérimental de la synthèse de $\text{TiO}_2\text{-HC}$

2.b Nitruration de nanoparticules de TiO_2 sous ammoniac

Après obtention des trois différents TiO_2 , environ 200 mg de ces derniers sont nitrurés sous flux d'ammoniac à des températures variant de 400 à 550 °C (Fig. 4). Pour plus de détails sur le protocole expérimental d'une nitruration, se reporter au chapitre II et III (synthèse de NiO dopé N). Après dopage azote de TiO_2 -Ald, TiO_2 -Hyd et TiO_2 -HC, des poudres jaunes –jaunes pâles sont obtenues et nommées TiO_2N -Ald, TiO_2N -Hyd et TiO_2N -HC respectivement.

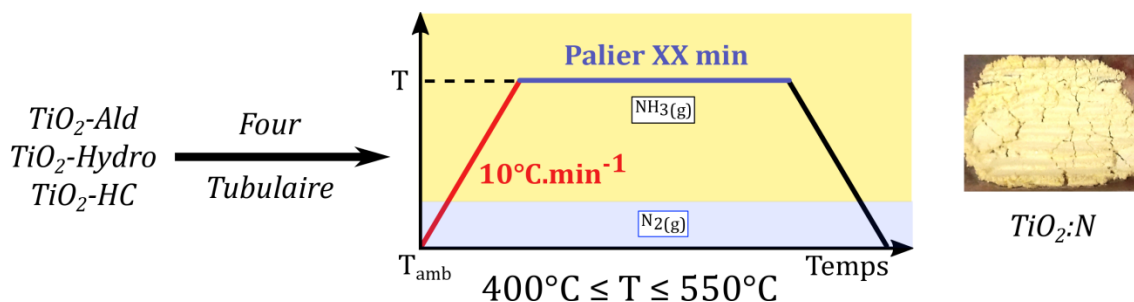


Figure 4 : Protocole expérimental de la synthèse de TiO_2 dopé N par nitruration sous ammoniac de TiO_2 -Ald, TiO_2 -Hyd et TiO_2 -HC

TiO_2 (fortement) dopé N est généralement préparé à une température de 550 °C (i. e correspondant à la température de craquage de l'ammoniac) pendant quelques heures^{6,7}. Cependant, comme vu précédemment, en fonction de la réactivité d'une poudre, de sa morphologie... il est possible de doper légèrement par de l'azote des oxydes. C'est pourquoi, les températures (et temps de paliers) ont été réduit en fonction des différents échantillons et de leurs caractéristiques pour insérer la plus faible quantité d'azote possible :

- TiO_2N -Ald est préparé par nitruration de TiO_2 -Ald à 550 °C pendant 3 heures.
- TiO_2N -Hyd est préparé par nitruration de TiO_2 -Hyd à 550 °C pendant 3 heures.
- TiO_2N -HC est préparé par nitruration de TiO_2 -HC à 400 °C pendant 30 minutes.

3 Analyses par DRX

Les dioxydes de titane dopés N (TiO_2N -Ald, TiO_2N -Hyd et TiO_2N -HC) ont été caractérisés par DRX (Fig. 5). L'ensemble des analyses sur les différents TiO_2N seront par ailleurs comparées avec l'échantillon commercial TiO_2 -Ald comme référence.

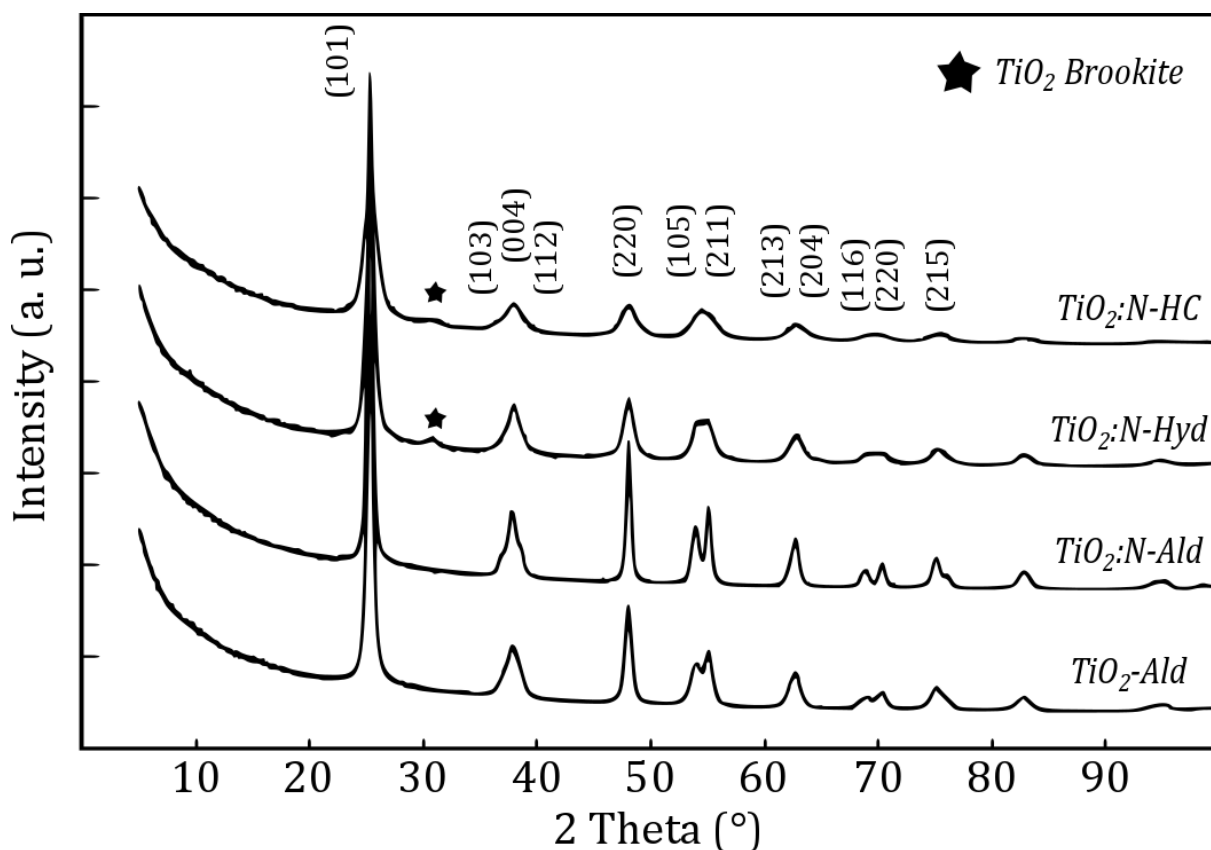


Figure 5 : Diagrammes DRX des échantillons $\text{TiO}_2\text{-Ald}$, $\text{TiO}_2\text{N-Ald}$, $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ et $\text{TiO}_2\text{N-HC}$

La totalité des diagrammes DRX peuvent être indexés dans une structure de type anatase (Fiche JCPDS 21-1272). Cependant, les échantillons $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ et $\text{TiO}_2\text{N-HC}$ issus d'un précurseur TiO_2 synthétisé par chimie douce présentent une impureté à $30,8^\circ$ (2θ) correspondant à la réflexion (121) de la phase brookite (Fiche JCPDS 16-0617). L'origine de la stabilisation de cette phase n'a pas pu être déterminée. Toutefois, elle est couramment observée dans les dioxydes de titane synthétisés présentant de petites tailles de particule.

D'un point de vue morphologie, les voies de synthèse utilisées permettent d'accéder à trois $\text{TiO}_2\text{:N}$ présentant des pics de diffraction avec des largeurs à mi-hauteur différentes et pouvant suggérer des tailles de particules variables. Ceci est par ailleurs confirmé par affinement Rietveld de la taille des cristallites montrant que $\text{TiO}_2\text{N-HC}$ possède de très petites cristallites (4,7 nm), inférieures à $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ (7,5 nm), $\text{TiO}_2\text{N-Ald}$ (16,5 nm), et $\text{TiO}_2\text{-Ald}$ (12,1 nm).

Notons que les précurseurs de $\text{TiO}_2\text{-Ald}$, $\text{TiO}_2\text{-Hyd}$ et $\text{TiO}_2\text{-HC}$ ont également été traités thermiquement dans des conditions identiques à $\text{TiO}_2\text{N-Ald}$, $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ et $\text{TiO}_2\text{N-HC}$ mais sous air (non présentés ici). Cette comparaison nous a permis de constater qu'aucune influence du dopage par l'azote (impureté, tailles des cristallites) n'était détectable.

4 Influence de l'azote sur le gap de $\text{TiO}_2\text{:N}$

La variété anatase du dioxyde de titane non dopé possède un gap optique de 3,2 eV soit une absorption dans l'ultraviolet (UV) proche des 390 nm. Une telle valeur de gap rend le matériau blanc (cf. chapitre II). Cependant, après dopage azote, le matériau devient jaune (jaune pâle), d'où, *a priori*, une réduction énergétique du band gap en deçà des 3 eV (correspondant à une absorption dans le violet-bleu d'où l'intérêt de TiO_2 dopé azote pour des applications en photocatalyse). Pour confirmer l'influence de l'azote sur l'absorption des $\text{TiO}_2\text{:N}$ synthétisés, des mesures en réflexion diffuse par spectroscopie UV-Visible ont été menées (Fig. 6). Celles-ci sont également comparées avec $\text{TiO}_2\text{-Ald}$ non dopé et de couleur blanche comme référence.

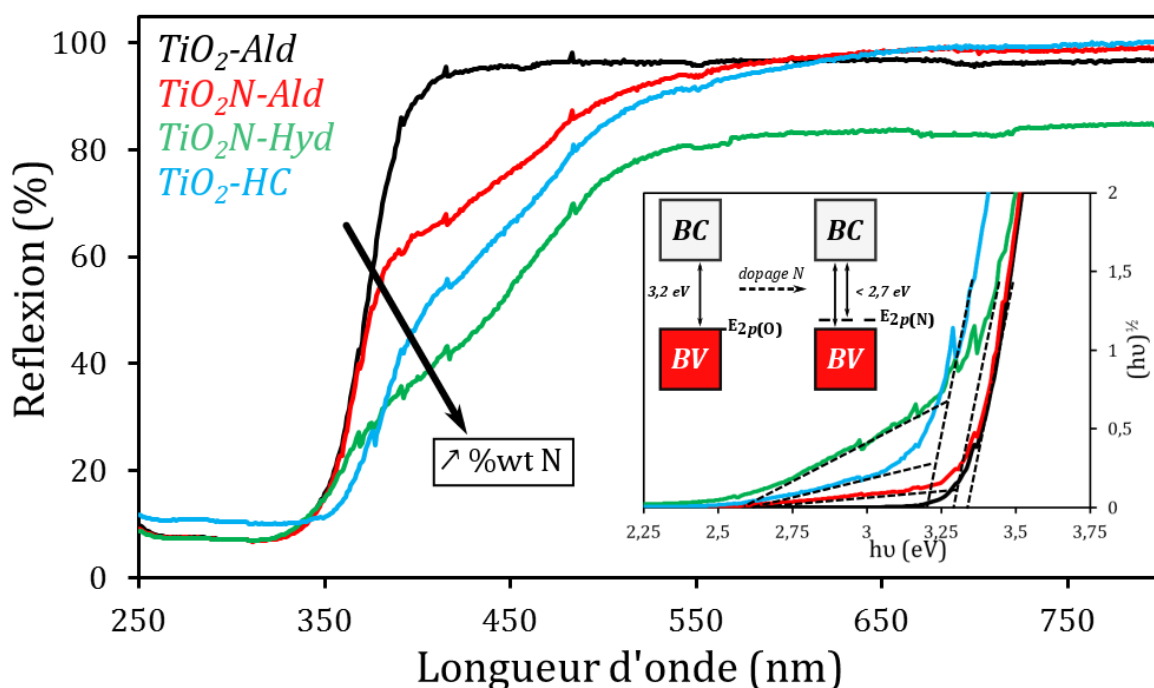


Figure 6 : Spectres de réflexion UV-VIS des échantillons $\text{TiO}_2\text{-Ald}$, $\text{TiO}_2\text{N-Ald}$, $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ et $\text{TiO}_2\text{N-HC}$ avec, en insert, les transformées de Kubelka-Munk associées ainsi qu'une représentation schématique des structures de bandes avant et après dopage azote

La figure 6 montre des profils différents en fonction des différents matériaux analysés. En effet, l'échantillon de référence possède un profil typique de TiO_2 avec un bord d'absorption vers les 375 nm, correspondant après transformée de Kubelka Munk à un gap de 3,33 eV déterminé graphiquement. Cette valeur expérimentale est semblable à celle de TiO_2 anatase (3,2 eV).

Après dopage azote, une deuxième bande d'absorption plus ou moins prononcée apparaît. Les spectres de $\text{TiO}_2\text{:N}$ se décomposent alors en deux bords d'absorption (couramment répertorié pour TiO_2 dopé N en photocatalyse⁶⁻⁸). L'un proche des 375 nm, correspondant à une

contribution de TiO_2 anatase, puis l'autre vers les 470 nm attribué au TiO_2 dopé N, comme proposé sur les structures de bandes simplifiées de TiO_2 puis $\text{TiO}_2\text{:N}$. En effet, avant dopage, la bande de valence est composée majoritairement des orbitales $2p(\text{O})$. La valeur du gap est alors de 3,2 eV. Après le dopage par une petite quantité d'azote, des niveaux d'énergie discrets vont s'insérer juste au-dessus de la bande valence, l'énergie des orbitales $2p(\text{N})$ étant légèrement supérieure à l'énergie des $2p(\text{O})$. Ainsi, un deuxième gap optique est créé avec une énergie inférieure à 3,2 eV permettant au matériau d'absorber dans le domaine du visible (typiquement proche des 2,7 eV). Dans un matériau fortement dopé azote, les nombreux niveaux d'énergie $2p(\text{N})$ insérés vont se condenser pour former une seule bande localisée au-dessus de la BV et entraînant une absorption unique dans le domaine du visible⁹. La contribution de l'absorption créée semble donc être dépendante de la quantité d'azote inséré. Pour confirmer ceci, des dosages élémentaires O/N ont été effectués sur l'ensemble des échantillons précités (Tab. 1). Les dosages d'azote montrent un excellent accord avec "l'intensité" de la seconde bande d'absorption (représentée en flèche noire, Fig. 6), à savoir, le pourcentage massique d'azote de $\text{TiO}_2\text{-Ald}$ (0,2 %) < $\text{TiO}_2\text{N-Ald}$ (0,4 %) < $\text{TiO}_2\text{N-HC}$ (0,6 %) < $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ (0,8 %). Cependant numériquement, les gaps déterminés à partir des graphiques de Kubelka-Munk pour $\text{TiO}_2\text{N-Ald}$, $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ et $\text{TiO}_2\text{-HC}$ présentent des valeurs similaires (Tab. 1).

Les dosages d'oxygène nous ont également permis d'établir les formulations des $\text{TiO}_2\text{:N}$ (et $\text{TiO}_2\text{-Ald}$) basées uniquement sur le pourcentage massique d'azote et d'oxygène mesuré et ramenées à un titane (Tab. 1).

Tableau 1 : Récapitulatif des synthèses, des dosages élémentaires, des gaps et des tailles de cristallite en fonction des différents échantillons

Echantillon	Synthèse	%Wt. O	%Wt. N	Gap(s) (eV)	Formulation
$\text{TiO}_2\text{-Ald}$ (Calculé)	-	40,9 (40,05)	0,2	3,33	$\text{TiO}_{2,16}\text{N}_{0,01}$
$\text{TiO}_2\text{N-Ald}$	$\text{TiO}_2\text{-Ald}$ 550 °C, 3h, NH_3	38,8	0,4	3,33 2,67	$\text{TiO}_{1,99}\text{N}_{0,02}$
$\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$	$\text{TiO}_2\text{-Hyd}$ 550 °C, 3h, NH_3	37,8	0,8	3,29 2,58	$\text{TiO}_{1,92}\text{N}_{0,05}$
$\text{TiO}_2\text{N-HC}$	$\text{TiO}_2\text{-HC}$ 400 °C, 30 min, NH_3	36,7	0,6	3,19 2,65	$\text{TiO}_{1,83}\text{N}_{0,03}$

Notons que pour $\text{TiO}_2\text{:N-HC}$, présentant des tailles de cristallite très faibles (4,7 nm), une température de 400 °C (pendant 30 minutes), bien en dessous des 550 °C, est suffisante pour doper le dioxyde de titane.

Expérimentalement, en fonction des conditions de synthèse (nitruration ou précurseur), nous avons préparé différents TiO_2 dopés N avec des taux d'azote (0,02-0,05 atomique) et des tailles de cristallite (4,7-16,5 nm) modulables.

5 Détermination du type de conductivité

La préparation des différents TiO_2 faiblement dopés azote par nitruration ayant été réussi avec succès, des mesures de capacitance ont pu être effectuées pour déterminer le type de conductivité des différents $\text{TiO}_2\text{:N}$. Ceux-ci sont comparés avec le dioxyde de titane commercial $\text{TiO}_2\text{-Ald}$ comme référence. Les graphiques de Mott-Schottky sont présentés en figure 7.

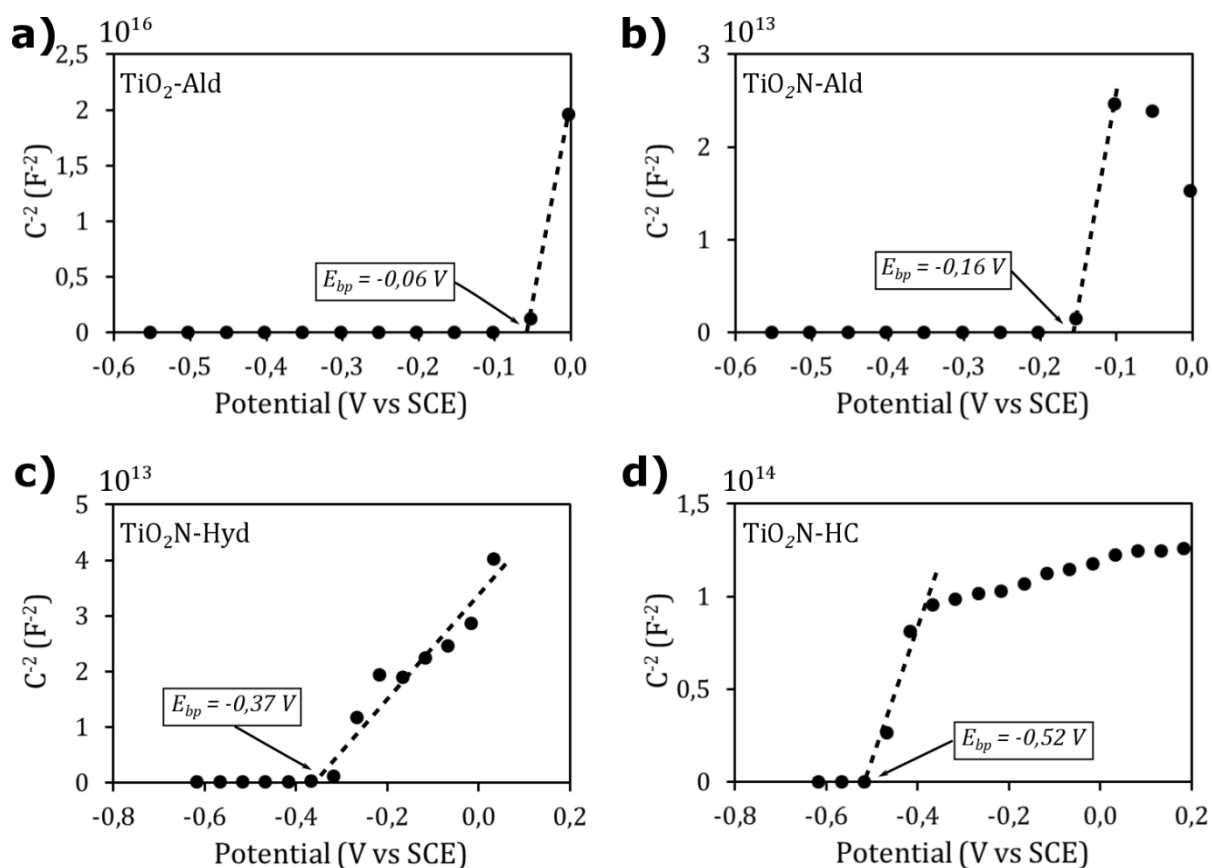


Figure 7 : Graphiques de Mott-Schottky pour a) $\text{TiO}_2\text{-Ald}$, b) $\text{TiO}_2\text{N-Ald}$, c) $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ et d) $\text{TiO}_2\text{N-HC}$. Les mesures sont réalisées à pH = 6,3 dans un bain électrolytique de LiClO_4 (1M)

Comme attendu pour $\text{TiO}_2\text{-Ald}$ non dopé, le graphique de Mott-Schottky (Fig 7.a) confirme la présence d'une pente positive, caractéristique d'un semi-conducteur de type n. Le

potentiel de bande est déterminé à -0,06 V. Cependant, les échantillons dopés azote $\text{TiO}_2\text{N-Ald}$, $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ et $\text{TiO}_2\text{N-HC}$ (Fig. 7.b.c et d) se révèlent être des semi-conducteurs de type n également. De plus, contrairement à l'effet escompté, la valeur de bande plate semble être plus haute en énergie (par rapport à l'électrode de référence). Ainsi, de façon plutôt inexplicable, le dopage azote et probablement la taille des particules (ou cristallites) semblent favoriser la conduction de type n plutôt que de type p. Si l'origine de l'augmentation de la bande de valence n'est pas connu, nous pouvons supposer que la conduction de type n serait due aux conditions de synthèse. En effet, l'ammoniac étant considéré comme un gaz réducteur, il serait plus favorable à la stabilisation de Ti^{3+} au détriment du Ti^{4+} et des lacunes d'oxygène (les dosages d'oxygène, tous inférieurs au taux théoriques (40,05 %) vont par ailleurs en ce sens). Cependant, les matériaux avec des bandes de valence hautes en énergie comme $\text{TiO}_2\text{N-Hyd}$ et $\text{TiO}_2\text{N-HC}$ pourraient trouver des applications dans les DSSCs-n. En effet, de façon antagoniste aux DSSCs-p, l'augmentation de la V_{oc} dans les DSSCs-n passe par l'augmentation énergétique de la BV (cf. chapitre I), pour pouvoir augmenter les rendements de ces dernières.

6 Conclusion

Cette annexe s'est portée sur la stabilisation de la conduction de type p dans un TiO_2 nanoparticulaire naturellement de type n via un dopage par l'azote. $\text{TiO}_2\text{:N}$, un faible dopage azote a été effectué avec succès sur trois matériaux différents présentant des tailles de cristallite (voire particule) variables de 5 à 20 nm environ. Une légère impureté de phase brookite reste malheureusement toujours présente dans tous les TiO_2 nanostructurés et préparés au laboratoire. Cependant, le dopage azote par nitruration n'a pas permis de stabiliser la conductivité de type p. Bien au contraire, l'effet a été inverse à celui escompté, à savoir que le potentiel de bande plate augmentait en fonction du taux de dopage, favorisant d'autant plus la conduction de type n. $\text{TiO}_2\text{:N}$ pourrait alors trouver une application en DSSC-n plutôt qu'en DSSC-p comme initialement souhaitée.

Références de l'annexe II

- (1) Nakata, K.; Fujishima, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13*, 169.
- (2) Macwan, D. P.; Dave, P. N.; Chaturvedi, S. *Journal of Materials Science* **2011**, *46*, 3669.
- (3) Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W. G. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2012**, *24*, 195503.
- (4) Scanlon, D. O.; Dunnill, C. W.; Buckeridge, J.; Shevlin, S. A.; Logsdail, A. J.; Woodley, S. M.; Catlow, C. R.; Powell, M. J.; Palgrave, R. G.; Parkin, I. P.; Watson, G. W.; Keal, T. W.; Sherwood, P.; Walsh, A.; Sokol, A. A. *Nature materials* **2013**, *12*, 798.
- (5) Chavillon, B.; Cario, L.; Renaud, A.; Tessier, F.; Chevire, F.; Boujtita, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Smeigh, A.; Hammarstrom, L.; Odobel, F.; Jobic, S. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 464.
- (6) Michalow, K. A.; Logvinovich, D.; Weidenkaff, A.; Amberg, M.; Fortunato, G.; Heel, A.; Graule, T.; Rekas, M. *Catalysis Today* **2009**, *144*, 7.
- (7) Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 5483.
- (8) Cheng, X.; Yu, X.; Xing, Z. *Applied Surface Science* **2013**, *268*, 204.
- (9) Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X.; Samia, A. C. S.; Stout, J.; Gole, J. L. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1049.
- (10) Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Selloni, A.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15666.
- (11) Cao, J.; Zhang, Y.; Liu, L.; Ye, J. *Chem Commun (Camb)* **2013**, *49*, 3440.
- (12) Das, S.; Liu, D.; Park, J. B.; Hahn, Y.-B. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *553*, 188.
- (13) Bally, A. R.; Korobeinikova, E. N.; Schmid, P. E.; Lévy, F.; Bussy, F. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1998**, *31*, 1149.
- (14) Li, X.; Wu, S.; Hu, P.; Xing, X.; Liu, Y.; Yu, Y.; Yang, M.; Lu, J.; Li, S.; Liu, W. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 043913.
- (15) Han, X.; Shao, G. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 9581.
- (16) Wang, S.; Pan, L.; Song, J. J.; Mi, W.; Zou, J. J.; Wang, L.; Zhang, X. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 2975.
- (17) Pan, L.; Wang, S.; Mi, W.; Song, J.; Zou, J.-J.; Wang, L.; Zhang, X. *Nano Energy* **2014**, *9*, 71.
- (18) Wang, C.-C.; Ying, J. Y. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3113.
- (19) Yu, K.; Zhao, J.; Guo, Y.; Ding, X.; Hari, B.; Liu, Y.; Wang, Z. *Materials Letters* **2005**, *59*, 2515.
- (20) Mahshid, S.; Askari, M.; Ghamsari, M. S. *Journal of Materials Processing Technology* **2007**, *189*, 296.
- (21) Vorkapic, D.; Matsoukas, T. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *81*, 2815.

VU :

Le Directeur de Thèse
(Nom et Prénom)

Tessier Franck
F. Tessier

VU :

Le Responsable de l'École Doctorale


~~Directeur Ecole Doctorale SDLM~~
A. Dorey

Dt UR/2016/S/10 n° 126
VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le 4 OCT. 2016

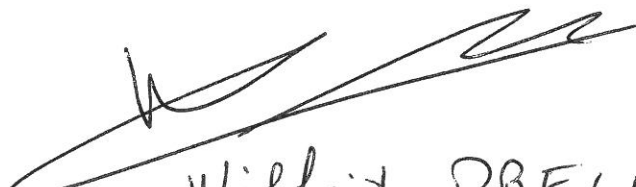
Le Président de l'Université de Rennes 1

David ALIS



VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,
(Nom et Prénom)


Wilfried PRELLIER

Résumé :

Dans le but d'améliorer le rendement des cellules à colorant de type p (DSSC-p), ces travaux s'attachent à la synthèse et la caractérisation de matériaux semi-conducteurs de type p (SCs-p) sous forme de nanoparticules. En ce sens, des SCs-p répondant à un cahier des charges (bande de valence basse en énergie, grande surface spécifique, bon conducteur et bonne transparence) ont été étudiés. Dans ce cadre, une stratégie a été développée pour améliorer les propriétés de NiO (l'actuel matériau de référence) en optimisant sa nanostructuration, sa forte non-stœchiométrie en nickel et par son dopage à l'azote, paramètres tous favorables à la stabilisation de la valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, origine de la conductivité de type p. Cette longue étude a été initiée à partir d'un précurseur de nickel original nanostructuré $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, à forte valence mixte $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. La décomposition sous air et sous ammoniac de ce précurseur à basse température (250 °C) a permis de préparer Ni_{1-x}O nanostructuré, fortement non-stœchiométrique ($V_{\text{Ni}} = 25\%$), de grande surface spécifique ($240\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et dopé azote (NiO:N). De plus, deux matériaux non oxydes à structure delafossite, que sont les carbodiimides de nickel (NiNCN) et de manganèse (MnNCN) ont été préparés et caractérisés comme de nouveaux semi-conducteurs de type p, permettant de monter la première DSSC-p à base de NiNCN.

Mots clés : *Semi-conducteurs de type p, nanoparticules, DSSC-p, non-stœchiométrie, dopage azote, carbodiimide de métaux de transition*

Abstract :

To improve the performances of p-Dye Sensitized Solar Cell (p-DSSC), this thesis work focuses on the synthesis and the characterization of p-type semiconductors (p-SCs) nanomaterials. These p-SCs with some specifications (low energy valence band, high specific surface area, high conductivity and transparency) were thoroughly studied. In this context, a strategy was developed to improve the NiO nanoparticles properties (commonly used as a reference) with higher nickel non-stoichiometry and nitrogen doping to promote the stabilization of the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ mixed valence (origin of the p-typness). This study was initiated with a nanostructured mixed valent $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ precursor. Its thermal decomposition in air and ammonia at low temperature (250 °C) allows the formation of nanostructured Ni_{1-x}O with a large amount of Ni vacancies ($V_{\text{Ni}} = 25\%$), a high specific surface area ($240\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) and a nitrogen doping (NiO:N). Moreover, two non-oxides materials with delafossite structure type, namely - nickel carbodiimide (NiNCN) and manganese carbodiimide (MnNCN) - were prepared and characterized as new p-type semiconductors. Thus, the first p-DSSC with NiNCN material was built with success.

Keywords : *P-type semiconductor, nanoparticles, p-DSSC, non-stoichiometry, nitrogen doping, transition metal carbodiimides*