

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOPARTICULES SEMI-
CONDUCTRICES DE CUGAS₂ DE TYPE *N* POUR LA PHOTOÉLECTROLYSE
DE L'EAU

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DOCTORAT DE CHIMIE

PAR
KASSOUM SANGARE

NOVEMBRE 2020

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

C'est une habitude saine que de remercier à la fin d'un tel travail toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à sa réalisation. Je profite donc de cette occasion pour exprimer toutes mes gratitudes à tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien ce doctorat.

Pour commencer, j'adresse mes remerciements à Dieu, le Tout-Puissant. Ensuite, j'exprime ma gratitude et mes sincères remerciements au Pr Benoît Marsan, professeur au département de chimie de l'Université du Québec à Montréal (UQAM). En sa qualité de directeur de recherche, il s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail. De plus, j'adresse mes reconnaissances aux Professeurs Mohamed Siaj et Joshua Byers de l'UQAM qui m'ont accompagné à titre de membres de jury tout au long de la réalisation de ce projet de doctorat. J'ai été très heureux de bénéficier de vos commentaires scientifiques et de vos conseils qui m'ont permis de faire avancer le projet.

Par ailleurs, je remercie Dr Hayet Cherfouh, stagiaire postdoctorale au laboratoire d'électrochimie du Pr Benoît Marsan, pour sa collaboration et sa disponibilité. Ses conseils, sa démarche scientifique et son apport ont participé à la réussite de ce projet de recherche.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes avec qui j'ai collaboré dans le cadre de mon travail de recherche, notamment M. Jean-Philippe Masse et Philippe Plamondon de MC2-École polytechnique pour les analyses MET et MEB, Mme Pascale Chevalier du Centre de recherche de l'Hôpital Saint-François d'Assise-Université Laval (CRSFA) pour les analyses XPS, M. Gwenaël Chamoulaud de Nanoqam, pour les séances de formation sur les différents appareils de caractérisation

de NanoQam, et d'être toujours disponible pour répondre à mes sollicitations. Mes sincères remerciements vont aussi à l'endroit des membres du personnel administratif du Département de chimie, Mme Sonia Lachance, Mme Pascale Beauchemin, Mme Martine Pesant et au Pr Sylvain Canesi directeur du programme de cycles supérieurs en chimie pour leur générosité, leur sympathie et leur sens du professionnalisme. Je remercie tout le personnel technique du département de chimie, le personnel du magasin, en particulier Mme Chantal, pour sa grande générosité et sa collaboration lors de la fabrication des électrodes.

Je témoigne ma profonde gratitude à toute la grande famille Sangaré de Kenigouara et Traoré de Gouenzou qui m'ont toujours aidé et soutenu avec de bons conseils dans toutes mes décisions. Je remercie aussi mes chers amis et frères Dr Seyhi Brahima, Dr Benjamin Ossomon, M. Inza Doumbia et M. Moussa Sangaré pour leur soutien inestimable.

Je ne voudrais pas terminer cette série de remerciements sans penser à ma petite famille, mon épouse Imane « Amoi Mala Pelagie », mes fils Cheick, Elias-Daoud et le tout nouveau-né Jerry Amoi, merci à vous, je vous aime beaucoup.

Au Tout-Puissant miséricordieux,

à la famille Sangaré, à mes amis,

à tous ceux qui m'ont aidé ou

soutenu, merci à vous tous.

Kassoum

TABLES DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
RÉSUMÉ	xii
ABSTRACT.....	xiv
CHAPITRE I.....	1
1. Introduction.....	1
1.1 Contexte énergétique.....	1
1.1.1 Contexte énergétique mondial.....	2
1.1.2 Les énergies renouvelables.....	3
1.2 Le dihydrogène comme combustible alternatif.....	4
1.3 Les principales méthodes de production actuelle de l'hydrogène gazeux	6
1.3.1 À partir des hydrocarbures	6
1.3.2 À partir de l'eau.....	7
1.3.3 Par des procédés photocatalytiques.....	10
1.4 Les semi-conducteurs	14
1.5 La jonction semi-conducteur/électrolyte	18
1.5.1 Effets d'une polarisation	20
1.5.2 Capacité de la zone de charge d'espace	22
1.6 Les transitions optiques des semi-conducteurs	26
1.7 Quelques familles de photocatalyseurs	27
1.7.1 Critères de choix.....	27
1.7.2 Les oxydes métalliques	29
1.7.3 Les sulfures métalliques	34

1.8	Problématique.....	36
1.9	CuGaS ₂	38
1.9.1	Généralités.....	38
1.9.2	Propriétés du CuGaS ₂	40
1.10	Les méthodes de synthèse du CuGaS ₂	41
1.11	Objectifs du projet de doctorat	42
CHAPITRE II		45
2.	Techniques de synthèse et de caractérisation	45
2.1	Synthèse des nanocristaux de CuGaS ₂	45
2.1.1	Synthèse du précurseur LiGaS ₂	46
2.1.2	Synthèse des nanocristaux de CuGaS ₂	47
2.2	Caractérisations thermiques : analyse thermogravimétrique-MS	48
2.3	Caractérisations cristallines.....	49
2.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	49
2.3.2	Spectroscopie Raman	51
2.4	Propriétés chimiques de volume et de surface	52
2.4.1	Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) ...	52
2.4.2	Spectroscopie du photoélectron X (XPS).....	53
2.5	Propriétés optiques : Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	55
2.6	Caractérisations morphologiques	57
2.6.1	Microscopie électronique à transmission (MET)	58
2.6.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	59
2.7	Caractérisations électrochimiques.....	61
2.7.1	Généralités sur le système électrochimique	61
2.7.2	Préparation des électrodes de travail	62
2.7.3	Cellule électrochimique.....	63
2.7.4	La voltampérométrie cyclique (VC).....	64
2.7.5	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	67
2.8	Caractérisations photoélectrocatalytiques	73

CHAPITRE III.....	75
3. ARTICLE 1 : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-TYPE CUGAS ₂ NANOPARTICLES AND FILM FOR PHOTOELECTROCATALYTIC WATER SPLITTING	75
3.1 Abstract	77
3.2 Introduction	78
3.3 Experimental	83
3.4 Results and discussion.....	88
3.4.1 Thermal properties	88
3.4.2 Bulk stoichiometry	90
3.4.3 X-ray Diffraction.....	91
3.4.4 Raman spectroscopy.....	93
3.4.5 Morphology	94
3.4.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy	95
3.4.7 UV-Visible Spectroscopy.....	99
3.5 Conclusion.....	105
3.6 Acknowledgments	107
3.7 References	108
CHAPITRE IV.....	114
4. ARTICLE 2 : EFFECT OF GA/CU ATOMIC RATIO ON THE PROPERTIES OF N-TYPE CUGAS ₂ COLLOIDAL PARTICLES AND FILMS FOR USE AS PHOTOANODE IN THE WATER SPLITTING PROCESS	114
4.1 Abstract	115
4.2 Introduction	116
4.3 Experimental	120
4.4 Results and discussion.....	125

4.4.1 X-ray diffraction.....	125
4.4.2 Raman spectroscopy.....	128
4.4.3 Structural properties and bulk chemical composition	130
4.4.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy	133
4.4.5 Optical properties	137
4.4.6 Electrical properties and energy level diagrams.....	138
4.4.7 Photoelectrocatalytic measurements	142
4.5 Conclusion.....	145
4.6 Acknowledgments	146
4.7 References	147
CHAPITRE V.....	153
5. CONCLUSION GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES	153
5.1 Conclusions	153
5.2 Perspectives	157
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	160

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure 1.1. Répartition de la production mondiale d'énergie primaire en 2017 ¹	2
Figure 1.2. a) Étapes séquentielles du processus de photodissociation de l'eau à la surface d'un photocatalyseur de type <i>n</i> recouvert d'un co-catalyseur cathodique et immergé dans une solution aqueuse acide, b) schéma de fonctionnement d'une cellule pour la dissociation de l'eau utilisant un photoélectrocatalyseur de type <i>n</i> séparé d'une électrode auxiliaire de platine par une solution aqueuse alcaline.....	12
Figure 1.3. Les trois types de semi-conducteurs (SC) : a) semi-conducteur intrinsèque, b) semi-conducteur de type <i>p</i> , c) semi-conducteur de type <i>n</i>	17
Figure 1.4. Différentes situations d'équilibre d'une interface semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité pour un semi-conducteur de type <i>n</i> : a) Avant le contact semi-conducteur/électrolyte ; b) à l'établissement de la jonction semi-conducteur/électrolyte. Pour un semi-conducteur de type <i>p</i> : c) à l'établissement de la jonction semi-conducteur/électrolyte.....	20
Figure 1.5. Diagramme énergétique de l'interphase semi-conducteur de type <i>n</i> /électrolyte : a) à l'équilibre, b) sous polarisation anodique, c) sous polarisation cathodique, d) au potentiel de bande plate, e) lorsque $V_{\text{appl}} < V_{\text{bp}}$	22
Figure 1.6. Interphase semi-conducteur de type <i>n</i> /électrolyte à l'équilibre dans l'obscurité. ZCE: zone de charge d'espace du semi-conducteur ; C _H : couche de Helmholtz ; C _{GC} : couche diffuse de Gouy-Chapman dans la solution électrolytique.	24
Figure 1.7. Absorption de photons dans un semi-conducteur à bande interdite : a) directe, b) indirecte ²⁷	27
Figure 1.8. Spectre du rayonnement solaire sur terre au niveau de la mer (AM1.5) et au sommet de l'atmosphère (AM0) ²⁸	28
Figure 1.9. Position énergétique à 0 K de E _v et de E _c d'une électrode semi-conductrice par rapport aux niveaux de Fermi associés aux couples redox O ₂ /H ₂ O et H ⁺ /H ₂ à pH 0, permettant la photodécomposition de l'eau sans apport d'énergie électrique. Sur cette figure, le niveau de Fermi du semi-conducteur n'est pas illustré puisque ce dernier peut être de type <i>n</i> ou de type <i>p</i>	28

Figure 1.10. Position du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction de certains photocatalyseurs en relation avec le potentiel standard des couples redox de l'eau à pH 0 ⁴⁷ (échelle électrochimique employée).....	31
Figure 1.11. Structure cristalline ⁸¹ : a) zinc blende (ZnS), et b) chalcopyrite (CuGaS ₂).....	39
Figure 2.1. Étapes de la synthèse colloïdale du CuGaS ₂	46
Figure 2.2. Rampe de température utilisée pour le recuit des échantillons de CuGaS ₂	48
Figure 2.3. Phénomène de diffraction des rayons X.....	50
Figure 2.4. Principe de la spectroscopie Raman ¹⁰⁵	51
Figure 2.5. Processus physique impliqué en spectroscopie XPS ¹⁰⁶	55
Figure 2.6. Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un échantillon ¹⁰⁷	58
Figure 2.7. Électrode typique préparée pour les mesures électrochimiques et photoélectrocatalytiques.	63
Figure 2.8. Illustration de la cellule électrochimique à trois électrodes employée dans ce projet.....	64
Figure 2.9. Illustration du principe de la voltampérométrie cyclique : a) Shématisation du balayage cyclique de potentiel en fonction du temps ; c) représentation du courant produit en fonction du balayage de potentiel.....	66
Figure 2.10. Réponse d'un système électrochimique générée sous la forme d'un courant I_{we} avec un angle de phase φ après l'imposition d'une tension sinusoïdale E_{we} ¹⁰⁹ . I_a et V_a représentent les amplitudes du courant sinusoïdal et de la tension sinusoïdale imposée, respectivement.	68
Figure 2.11. a) Diagramme de Nyquist typique obtenu dans ce travail pour le semi-conducteur CuGaS ₂ immergé dans une solution aqueuse alcaline, et b) circuit électrique équivalent de l'interphase semi-conducteur/milieu électrolytique correspondant.....	69

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Densité d'énergie massique de certains combustibles⁸

RÉSUMÉ

La production photo(électro)catalytique d'hydrogène à partir d'une solution aqueuse et d'un matériau semi-conducteur constitue une méthode de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique très intéressante. Plusieurs travaux réalisés dans l'ultraviolet (UV) ont conduit à des rendements prometteurs. Le défi majeur réside dans la mise au point de photoélectrocatalyseurs capables de fonctionner de façon efficace dans le visible pour une meilleure utilisation de l'énergie solaire.

Dans ce projet, nous avons réalisé la synthèse colloïdale du semi-conducteur CuGaS_2 de type n avec trois ratios atomiques Ga/Cu. Nous avons d'abord fait réagir sous argon les composés GaCl_3 et Li_2S , préalablement dissous séparément dans du 1-méthylimidazole (NMI), pour former l'intermédiaire LiGaS_2 scindé en trois volumes identiques. À chaque volume de LiGaS_2 a été ajouté un volume d'une solution de CuCl/NMI correspondant au ratio atomique Ga/Cu désiré. Les mélanges obtenus ont ensuite été traités à 80 °C pendant 20 h sous Ar pour obtenir des suspensions colloïdales de CuGaS_2 . Les particules de CuGaS_2 ont été filtrées et recuites sous vide à 600 °C durant 2 h. Les analyses chimiques par ICP-OES (spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif) et par EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) ont révélé des compositions de l'ordre de 2, 6 et 12 % d'excès en gallium comparé au cuivre, suggérant une conductivité de type n . Par ailleurs, la quantification par XPS (spectroscopie du photoélectron X) révèle un excès accru de gallium à la surface du matériau, avec des ratios Ga/Cu respectifs de 1,62, 1,75 et 2,09 pour les échantillons correspondant aux ratios 1,02, 1,06 et 1,12 dans le volume. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la phase chalcopirite du matériau et a révélé une taille des cristallites avoisinant 20 nm. Les propriétés morphologiques et optiques des semi-

conducteurs préparés ont été étudiées respectivement par microscopie électronique à transmission (MET) et microscopie électronique à balayage (MEB), et par spectroscopie d'absorption UV-Visible avec des valeurs de bande interdite de 2,41, 2,19 et 2,02 eV pour les compositions 1,02, 1,06 et 1,12, respectivement. La spectroscopie d'impédance électrochimique a confirmé la conductivité de type n des matériaux et a permis de comprendre l'influence du rapport atomique Ga/Cu sur les propriétés du CuGaS_2 , telles que le potentiel de bande plate qui devient de plus en plus négatif et la densité des porteurs de charges majoritaires qui augmente avec la teneur en gallium comparée au cuivre. L'activité photoélectrocatalytique des électrodes de CuGaS_2 a été évaluée dans une solution électrolytique aqueuse de KOH 0,5 M, en étudiant la photo-oxydation de l'eau à l'aide d'un simulateur solaire. Nous avons noté que l'échantillon avec un ratio Ga/Cu de 1,06 présente la photosensibilité la plus élevée, avec une densité de photocourant d'environ $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, comparativement aux échantillons de compositions 1,02 et 1,12 qui montrent des valeurs d'environ $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivement.

Mots clés : CuGaS_2 , chalcopyrite, synthèse colloïdale, photocourant, ratio atomique, semi-conducteur, photoélectrolyse de l'eau.

ABSTRACT

Photo(electro)catalytic production of hydrogen from an aqueous solution is a very attractive process to convert solar energy into chemical energy. Several promising results have been reported in the literature using ultraviolet light. However, the major challenge lies in the development of a photocatalyst able to efficiently operate in the visible light.

In this work, we have successfully synthesized Ga-doped CuGaS₂ nanoparticles with three Ga/Cu atomic ratios using a colloidal synthesis method. The compounds GaCl₃ and Li₂S, previously dissolved separately in 1-methylimidazole, were reacted under argon to form the intermediate LiGaS₂, split into three identical volumes. A volume of the CuCl/NMI solution corresponding to the desired Ga/Cu ratio, was added to each volume of LiGaS₂. The mixture obtained was treated at 80 °C for 20 h under Ar atmosphere to obtain the CuGaS₂ suspension. After filtration and annealing of the CuGaS₂ brown particles under Ar at 600 °C for 2 h, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) analyses revealed an excess of gallium with Ga/Cu bulk atomic ratios of ca. 1.02, 1.06 and 1.12 with even larger values at the surface; these ratios suggest an *n*-type conductivity. X-ray diffraction analysis (XRD) confirmed the chalcopyrite crystalline phase of the materials with a good crystallinity and average crystallite size of ca. 20 nm. The semiconductor morphological and optical properties were studied, respectively, by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscope (SEM), and UV-Visible spectroscopy. The direct bandgap transition decreases from 2.41 to 2.02 eV as the excess of gallium is increased. Electrochemical impedance spectroscopy measurements

confirmed the *n*-type conductivity of the materials and were used to understand the influence of the Ga/Cu atomic ratio on the semiconductor flatband potential and majority charge carrier's density. The photoelectrocatalytic activity of Ga-doped CuGaS₂ electrodes were evaluated in 0.5 M KOH by means of the photo-oxidation reaction of water under simulated solar light. It is clear that the CuGaS₂ film electrode with a Ga/Cu atomic ratio of 1.06 exhibits higher photosensitivity, with a photocurrent density of about 2.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ compared to 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for the samples with atomic ratios of 1.02 and 1.12, respectively.

Keywords: CuGaS₂, colloidal synthesis, photocurrent, atomic ratio, chalcopyrite, semiconductor, water splitting.

CHAPITRE I

1. INTRODUCTION

1.1 Contexte énergétique

De nos jours, seulement un peu plus de 10 %¹ de l'énergie primaire produite dans le monde est couverte par des énergies propres, telles que l'hydroélectricité, le solaire, l'éolien et la géothermie. Les énergies fossiles et fissiles occupent près de 90 % de cette production (Figure 1.1), dont près de 34 % de pétrole, 28 % de charbon et 23 % de gaz naturel¹. Ces sources d'énergie sont épuisables et destructrices de l'environnement. Plus de 80 %² de la production mondiale de CO₂, gaz responsable des atteintes écologiques telles que le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution des sols et des eaux provient de ces sources d'énergies fossiles. L'avènement de plusieurs crises pétrolières et d'un modèle économique basé sur le développement d'une économie énergétique non polluante ont montré les limites du modèle énergétique basé sur le pétrole. En somme, face à l'épuisement des stocks, aux défis liés à l'utilisation des sources d'énergie fossiles et fissiles et à l'avènement de la taxe carbone (les émissions de carbone deviendront un facteur de plus en plus important dans la sélection des ressources énergétiques), il est raisonnable d'établir une nouvelle transition énergétique majeure vers une ère post-pétrolière.

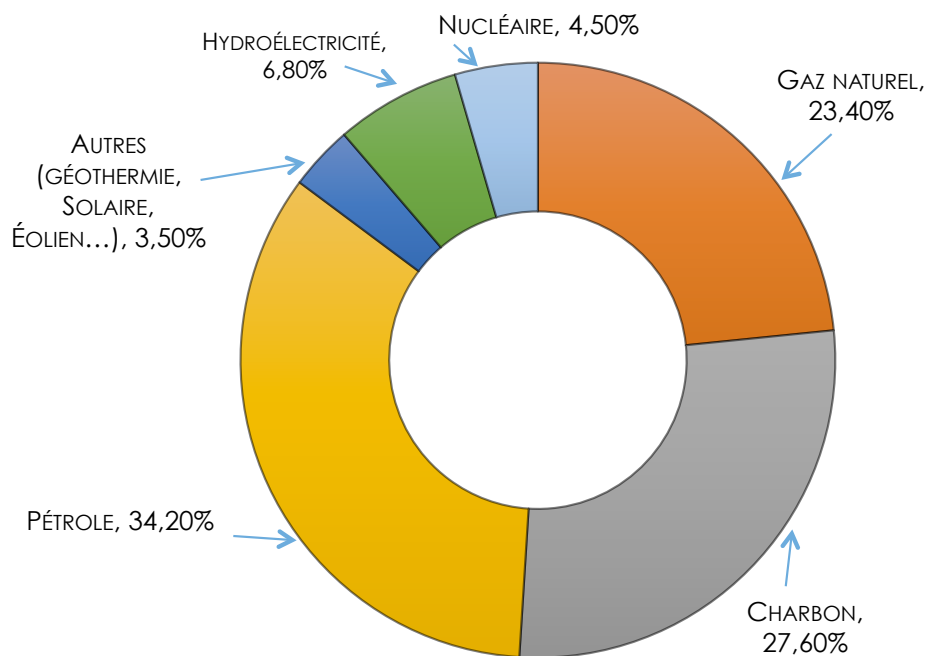


Figure 1.1. Répartition de la production mondiale d'énergie primaire en 2017¹

1.1.1 Contexte énergétique mondial

Selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE 2010)³, la demande énergétique va continuer de croître de 1,4 % par an d'ici 2035. Cette demande croissante se justifie d'une part par la découverte et la mise en place de nouveaux outils technologiques, et d'autre part par la demande énergétique croissante des pays en développement qui visent à construire des infrastructures industrielles, routières, etc., nécessaires à leur essor économique. Dans ce contexte, de nouvelles alternatives énergétiques sont nécessaires pour faire face adéquatement à une augmentation de la demande énergétique à moindre coût et sécuritaire. Les énergies renouvelables s'imposent comme les seules alternatives énergétiques viables et capables d'apporter une réponse efficace à nos problèmes environnementaux et de changement climatique.

1.1.2 Les énergies renouvelables

Les sources d'énergie renouvelables sont issues de l'utilisation des atouts naturels tels que l'éolien, le solaire, l'hydraulique, etc.

L'énergie éolienne constitue l'une des formes d'énergie ayant le moins d'impacts sur l'environnement et parmi les plus disponibles. Elle est obtenue grâce à l'exploitation de courants d'air pour produire de l'électricité à l'aide d'aéroturbines. Selon le rapport de l'Association Mondiale de l'Énergie Éolienne⁴, la production d'énergie éolienne a atteint les 546 GW en 2017. Économiquement, l'éolien se présente comme une source d'énergie rentable en raison de son coût de revient au kilowatt-heure ($\approx$ 6 cents US/kWh)⁵ plus bas que celui des énergies fossiles qui vont de 6 à 17 cents US/kWh⁵. Les principaux facteurs qui déterminent la viabilité économique d'une éolienne sont le rendement du générateur et surtout la vitesse moyenne du vent. L'éolienne est une option d'énergie complémentaire prometteuse en tant que source d'énergie, même si elle ne peut être utilisée comme principale source énergétique en raison de sa dépendance de la présence d'un courant d'air.

L'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable disponible en grande quantité, en tout point de la surface terrestre, gratuite et viable sur le plan écologique. Il existe deux types d'énergie solaire : le solaire photovoltaïque et le solaire thermique. Pour ce qui est du solaire photovoltaïque, le rayonnement solaire est converti directement en électricité par absorption de l'énergie lumineuse par un matériau photoactif. En ce qui concerne le solaire thermique, la chaleur émise par le rayonnement solaire peut être utilisée directement pour le chauffage domestique par exemple, par le chauffage de liquide ou de gaz ou par l'utilisation de capteur solaire qui permet de convertir l'énergie solaire en chaleur. L'énergie solaire photovoltaïque représente 27 % des énergies renouvelables selon le rapport AIE 2017⁶ et comble 2,6 % de la demande énergétique mondiale⁷. La principale difficulté liée à l'utilisation de l'énergie solaire

est son intermittence quotidienne et/ou saisonnière. Cela se traduit par une faible efficacité énergétique dans les zones à forte humidité ou lorsqu'il y a de nombreux jours de pluie. De plus, les coûts financiers liés à la mise en place et à l'entretien de ces dispositifs restent assez élevés.

L'hydroélectricité est produite par l'énergie cinétique d'une chute d'eau importante. Cette énergie est convertie en électricité par des turbines qui interceptent le flux d'eau. Cette forme d'énergie est considérée comme propre, car après le déplacement des turbines, l'eau reprend son cycle normal sans contaminant ni résidu provenant du processus de production d'énergie. La quantité d'énergie produite dépend du volume et du débit de la chute : plus il y a d'eau qui se déplace rapidement, plus l'énergie produite est importante. L'exploitation de la force hydraulique a pris un essor spectaculaire à travers le monde et elle parvient, de nos jours, à fournir une part considérable de l'électricité mondiale. La capacité totale installée dans le monde atteint maintenant 1 267 GW en 2017, soit près de 70 % de la production totale d'électricité d'origine renouvelable². D'autre part, l'énergie hydroélectrique présente des possibilités de stockage contrairement aux autres formes de production d'énergie telles que l'énergie solaire ou éolienne. Cependant, la construction de lacs et de barrages artificiels représente des coûts environnementaux et sociaux importants. Les principales difficultés de l'hydroélectricité sont l'inondation de vastes zones impliquant le déplacement de plusieurs espèces d'animaux et des populations riveraines, ainsi que la destruction de vastes espaces verts.

1.2 Le dihydrogène comme combustible alternatif

Le dihydrogène, appelé aussi hydrogène gazeux (H_2), se présente comme la source alternative d'énergie la plus prometteuse en termes de production d'énergie par unité de masse. Ce choix se justifie par sa grande densité énergie massique comparée aux autres sources existantes (Tableau 1.1) et à sa combustion non carbonée⁸. Le

dihydrogène a l'avantage d'être beaucoup plus inflammable que les combustibles fossiles. Il ne produit pas de déchet toxique, la vapeur d'eau étant le seul produit formé. Ces atouts font de lui une alternative énergétique efficace, propre et renouvelable pour assurer la transition vers l'ère post-pétrolière comme le mentionne le Conseil Mondial de l'Énergie dans son rapport de 2014⁹, et B. Jaeger et P. Machry¹⁰. Cependant, la difficulté avec le dihydrogène réside dans sa production, son transport, son stockage et sa conversion en une forme d'énergie utilisable. Les coûts des procédés actuels de production restent assez élevés et constituent un frein à son utilisation comme une alternative énergétique à court et moyen terme.

Présentement, 95 % de la production d'hydrogène gazeux provient de sources fossiles et du bois, et 5 % de la dissociation de l'eau¹¹. Les principaux procédés de production actuelle sont le reformage à la vapeur, le reformage autothermique, l'oxydation partielle d'hydrocarbure et de gaz naturel, et la gazéification du charbon de bois. Outre ces techniques, qui sont décrites plus bas, il est possible de produire le dihydrogène par électrolyse de l'eau. Ce procédé est toutefois thermodynamiquement non favorisé et fortement endothermique, ce qui nécessite un apport significatif d'énergie électrique pour sa réalisation. Cette énergie peut être de source hydroélectrique, éolienne ou solaire (photoélectrolyse) par exemple.

Tableau 1.1. Densité d'énergie massique de certains combustibles⁸

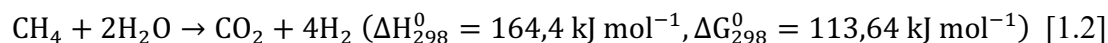
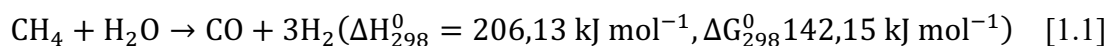
Combustible	Hydrogène	Gaz naturel	Essence	Diesel	Méthane
Densité énergétique (MJ/kg)	120	50,4	42,7	41,9	19,9

1.3 Les principales méthodes de production actuelle de l'hydrogène gazeux

1.3.1 À partir des hydrocarbures

L'hydrogène gazeux utilisé présentement est essentiellement obtenu à partir d'hydrocarbures légers tels que le méthane en utilisant trois techniques de base : le reformage à la vapeur, l'oxydation partielle et le reformage autothermique. Ces méthodes produisent cependant beaucoup de monoxyde de carbone et sont onéreuses.

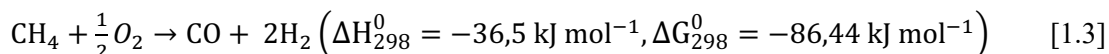
Le reformage à la vapeur ou vaporeformage est le procédé de production de dihydrogène le plus répandu, qui permet de produire plus de 90 % de l'hydrogène gazeux utilisé présentement¹². Le procédé consiste en des réactions du méthane avec de la vapeur d'eau pour le transformer en dihydrogène (Équations 1.1 et 1.2). Le reformage à la vapeur nécessite des conditions de température et de pression extrêmes ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ bars}$) et l'emploi de catalyseurs à base de nickel^{13,14}. Ce procédé comporte certains autres inconvénients comme le vieillissement du catalyseur et la formation importante de gaz toxique (le monoxyde de carbone).



où ΔH_{298}^0 et ΔG_{298}^0 représentent, respectivement, l'enthalpie standard et l'énergie libre standard de la réaction à $298,15\text{ K}$ ^{15,16}.

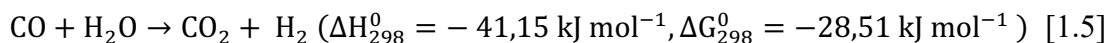
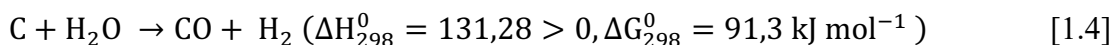
L'oxydation partielle est un autre procédé à haute température et haute pression ($\approx 1300\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ MPa}$) utilisé pour la production d'hydrogène gazeux; la réaction peut être catalysée ou non. Bien que le méthane soit souvent employé, d'autres matières premières telles que le biogaz et certaines fractions de pétrole lourd sont également utilisées. En présence de dioxygène comme oxydant et d'un modérateur de température

tel que la vapeur d'eau, la matière première est transformée en gaz de synthèse composé de monoxyde de carbone de dihydrogène¹⁷.



Le reformage autothermique est la combinaison des deux procédés précédents (l'oxydation partielle et le reformage à la vapeur). L'intérêt de ce procédé combiné est qu'il ne nécessite qu'un chauffage au démarrage, par la suite l'énergie libérée par la réaction exothermique d'oxydation du méthane (Équation 1.3) est utilisée pour favoriser la réaction de reformage (Équations 1.1 et 1.2) fortement endothermique¹⁷.

Un autre procédé de production de dihydrogène est la gazéification du charbon de bois qui est une réaction endothermique nécessitant une température de l'ordre de 1000 °C. Tout comme pour les procédés précédents, il se forme également un gaz de synthèse, puis il y a conversion du monoxyde de carbone en dihydrogène par réaction avec de la vapeur d'eau (Équations 1.4 et 1.5)¹⁷. Ce procédé devient intéressant lorsque le prix du gaz naturel et des hydrocarbures est élevé.



1.3.2 À partir de l'eau

L'électrolyse de l'eau permet de produire de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux à partir d'une source d'énergie électrique. L'électrolyse constitue l'un des domaines de recherche les plus populaires dans la production d'hydrogène. L'amélioration de l'efficacité de ce procédé contribuerait à réduire la consommation électrique des

électrolyseurs. De nombreux efforts ont été déployés pour atteindre des niveaux élevés de densités de courant en maintenant ou même en réduisant la tension de la cellule d'électrolyse. Comme les molécules d'eau sont très stables à la température ambiante, le besoin d'énergie nécessaire à sa décomposition par électrolyse est relativement élevé. La réaction globale est en effet thermodynamiquement non favorisée avec une force électromotrice standard de cellule (ΔE_{Cell}^0) de -1,23 V nécessaire dans les conditions de laboratoire (c.-à-d. à 298 K et à 1 atm). Cependant, dans les cellules d'électrolyse industrielles, des tensions bien plus élevées sont nécessaires en raison de la forte surtension électrique des réactions électrochimiques impliquées¹⁸. En pratique, les cellules fonctionnent à des tensions comprises entre 1,8 et 2,6 V en raison de la surtension et des pertes ohmiques¹⁹. La valeur de la surtension dépend de plusieurs facteurs tels que la nature et la concentration de l'électrolyte, la température, la pression et les autres conditions expérimentales. La surtension anodique est la principale source d'inefficacité d'un électrolyseur liée au fait que 4 électrons sont nécessaires pour former une molécule de dioxygène alors que 2 seulement sont requis pour produire une molécule de dihydrogène. L'utilisation d'électrocatalyseurs tels que l'alliage d'acier au carbone (CS), le nickel (Ni), le molybdène (Mo) et l'alliage nickel/molybdène (Ni/Mo)¹⁸ est nécessaire pour atténuer l'effet de la surtension. Dans les électrolyseurs commerciaux par exemple, l'anode de nickel la plus utilisée a une surtension de production d'oxygène de l'ordre de 400 mV dans du KOH 30%, à une température de 70-80 °C, représentant approximativement 20% de l'énergie produite par la cellule²⁰. L'utilisation de l'alliage de Ni-Al a contribué à réduire de 200 mV la surtension anodique dans des conditions de température de 160 °C et 200 °C dans du KOH 1 M¹⁸. Les conceptions industrielles d'électrolyseurs alcalins ou acides ont des énergies spécifiques comprises entre 4,3 et 5 kWh/Nm³ H₂²¹⁻²³. Dans un électrolyseur, les molécules d'eau (milieu acide) ou les ions hydroxydes OH⁻ (milieu alcalin) contenus dans l'électrolyte sont oxydés à l'anode pour former du dioxygène, alors que les protons H⁺ (milieu acide) ou les molécules d'eau (milieu alcalin) sont réduits à la

cathode pour obtenir du dihydrogène suivant les équations 1.6 à 1.9. L'équation 1.10 montre la réaction globale du processus de dissociation de l'eau. Lorsque la source électrique est éolienne²⁴, solaire²⁵ ou hydroélectrique, le procédé est renouvelable et propre. Actuellement, la plupart des électrolyseurs sont alimentés par des sources non renouvelables pour des motifs économiques.

En milieu acide,

À la cathode,



À l'anode,



En milieu basique,

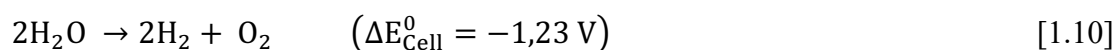
À la cathode,



À l'anode,



La réaction globale est :

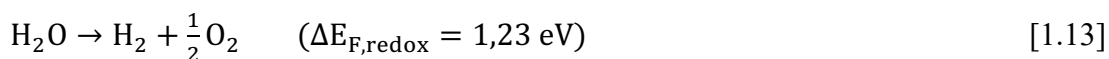
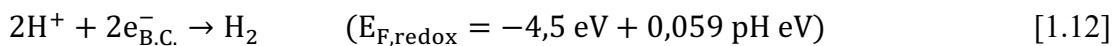
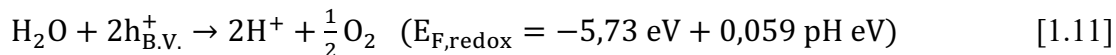


1.3.3 Par des procédés photocatalytiques

La production photocatalytique d'hydrogène gazeux en utilisant des particules semi-conductrices dispersées dans un milieu électrolytique aqueux est un moyen attrayant pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique. La catalyse consiste à diminuer l'énergie d'activation d'une réaction afin d'en augmenter la vitesse; le matériau responsable de la catalyse porte le nom de catalyseur. Lorsqu'il forme une phase unique avec les réactifs, on parle de catalyse homogène, sinon il s'agit d'une catalyse hétérogène. La photocatalyse est un mode de catalyse hétérogène utilisant l'énergie lumineuse ($h\nu$, où h est la constante de Planck et ν est la fréquence de la lumière) pour activer les réactions. Elle se résume en trois étapes (voir la Figure 1.2a appliquée à la dissociation de l'eau sur un semi-conducteur de type n recouvert de particules d'un co-catalyseur cathodique). Un semi-conducteur de type n est un matériau dont les impuretés induisent des électrons supplémentaires dans la bande de conduction pour assurer sa conductivité. Plus de détails à ce sujet seront donnés à la section 1.4.

La première étape consiste en l'activation du semi-conducteur, soit à la génération de paires électrons (e^-)-trous (h^+) suite à l'absorption de rayons lumineux d'énergie suffisante. Les électrons sont promus de la bande de valence du matériau (B.V.) à sa bande de conduction (B.C.), laissant des lacunes électroniques appelées trous dans la bande de valence. L'énergie absorbée ($h\nu$) doit être égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau (E_g), donnée par la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence (E_V) et le bas de la bande de conduction (E_C). De plus, E_g doit être plus élevée que 1,23 eV qui représente la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi des demi-réactions à la cathode (formation de dihydrogène) et à l'anode (formation de dioxygène) : $h\nu \geq E_g > 1,23 \text{ eV}$ ($\Delta E_{F,\text{redox}}$). Les équations 1.11 à 1.13 montrent les demi-réactions impliquées avec leurs énergies de Fermi respectives ($E_{F,\text{redox}}$) à 298 K et à une pression de 1 atm, ainsi que la réaction globale pour la photodissociation de l'eau. Il faut noter qu'une énergie de -4,5 eV par rapport au niveau

du vide correspond à un potentiel de 0 V (potentiel standard de l'électrode normale d'hydrogène) sur l'échelle électrochimique.



La seconde étape du processus photocatalytique correspond à la séparation des paires e^-h^+ formées qui se produit dans la zone de charge d'espace (ZCE, zone d'appauvrissement en porteurs de charge majoritaires qui sont les électrons pour un semi-conducteur de type n) et les trous dans un type p en raison de la présence d'un champ électrique dans cette zone. En absence de champ électrique, il y aurait recombinaison immédiate des électrons et des trous photogénérés. En raison de la direction de ce champ et dans le contexte de notre étude (semi-conducteur de type n), les électrons photogénérés dans la bande de conduction sont acheminés vers l'intérieur du matériau en direction du co-catalyseur cathodique, tandis que les porteurs minoritaires (trous) photogénérés dans la bande de valence se dirigent vers l'interface semi-conducteur/électrolyte comme illustré à la Figure 1.2a.

Par la suite, les porteurs de charge photogénérés et séparés par le champ électrique participent aux réactions de réduction des protons adsorbés à la surface du co-catalyseur cathodique (Équation 1.12) et d'oxydation des molécules d'eau à la surface du photoélectrocatalyseur (Équation 1.11) lorsqu'un milieu électrolytique acide est employé (Fig. 1.2a). En milieu alcalin, les molécules d'eau sont réduites à la surface du co-catalyseur cathodique par les électrons photogénérés dans la bande de conduction du semi-conducteur et ayant migré, tandis que les ions OH^- adsorbés à sa surface sont oxydés par les trous photogénérés dans la bande de valence et ayant également migré.

Une difficulté majeure avec ce système photocatalytique réside dans la séparation inadéquate des gaz formés (H_2 et O_2) sur une même particule.

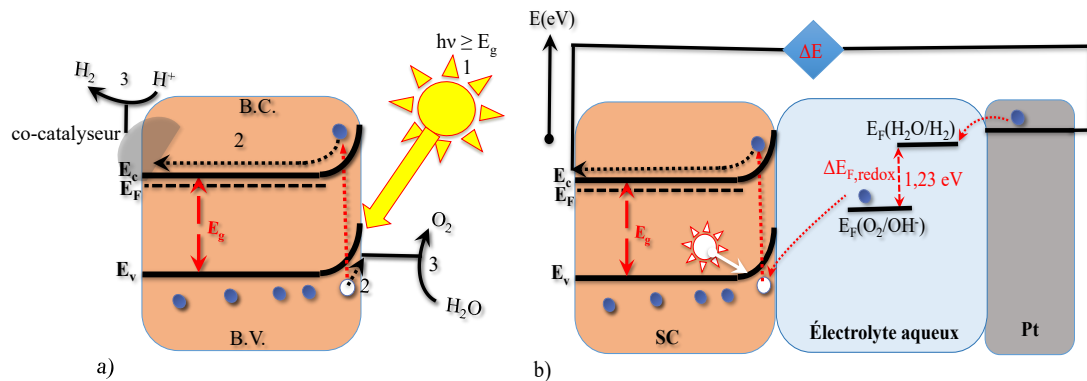


Figure 1.2. a) Étapes séquentielles du processus de photodissociation de l'eau à la surface d'un photocatalyseur de type n recouvert d'un co-catalyseur cathodique et immergé dans une solution aqueuse acide, b) schéma de fonctionnement d'une cellule pour la dissociation de l'eau utilisant un photoélectrocatalyseur de type n séparé d'une électrode auxiliaire de platine par une solution aqueuse alcaline.

Où E_c est l'énergie du bas de la bande de conduction, E_v est l'énergie du haut de la bande de valence, B.C. est la bande de conduction, B.V. est la bande de valence, E_g est la bande interdite, $h\nu$ est l'énergie lumineuse, ΔE est la polarisation externe, $\Delta E_{F,redox}$ est la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi des demi-réactions à la cathode et à l'anode, $E_F(H_2O/H_2)$ est le niveau de Fermi de l'électrolyte contenant le couple redox H_2O/H_2 , $E_F(O_2/OH^-)$ est le niveau de Fermi de l'électrolyte contenant le couple redox O_2/OH^- . Le semi-conducteur est représenté par (SC).

La photodissociation de l'eau peut également se faire dans un système où le photoélectrocatalyseur est constitué d'un film mince semi-conducteur déposé sur un substrat conducteur métallique immergé dans un milieu électrolytique assurant la conduction ionique, associé à une électrode auxiliaire catalytique; on parle alors de

photoélectrocatalyse (Figure 1.2b). Dans une telle cellule photoélectrochimique (PEC), si l'électrode photoactive est constituée d'un semi-conducteur de type n (cas de la Figure 1.2b), celle-ci sera la photoanode (siège de la réaction d'oxydation, dégagement d' O_2) et l'électrode auxiliaire catalysera la réaction de réduction (dégagement d' H_2). Le principe de fonctionnement d'une telle cellule est fondé sur l'absorption de la lumière par la photoélectrode. Lorsque sa surface est illuminée, les photons absorbés d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$) génèrent des paires électron-trou (électrons promus de la bande de valence à la bande de conduction, laissant des trous dans cette dernière). Les paires photogénérées à l'intérieur de la ZCE sont séparées sous l'effet du champ électrique existant dans cette zone. Les porteurs de charge majoritaires (électrons) migrent vers le circuit externe via un contact ohmique pour participer aux réactions électrochimiques de réduction à la contre-électrode de platine qui lui est reliée (voir la Figure 1.2b). Par ailleurs, les porteurs de charge minoritaires (trous) migrent vers la surface du semi-conducteur et participent aux réactions d'oxydation à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ces réactions génèrent un courant, appelé photocourant d'oxydation. Le photopotentiel enregistré prend la forme d'une polarisation qui diminue la courbure de bande du matériau²⁶. Le photopotentiel se définit comme la différence de potentiel entre le niveau de Fermi du matériau à l'équilibre et le niveau de Fermi sous illumination²⁷. Il correspond donc à la réduction de la courbure de bande sous illumination.

La réaction de dissociation de l'eau est une réaction non spontanée, qui nécessite une énergie libre de Gibbs minimale de 237 kJ mol^{-1} . Cela impose l'utilisation d'une polarisation (ΔE) nécessaire en raison des pertes d'énergie associées aux déplacements des trous à travers la zone de charge d'espace (ZCE) et aux électrons transférés via le circuit externe vers la contre-électrode de platine (Pt). La polarisation cathodique est causée par l'énergie plus élevée de $E_{F(H_2O/H_2)}$ par rapport à $E_{F,Sc}$. Dans le cas d'une photocathode, semi-conducteur de type p illuminé, les porteurs majoritaires qui sont

les trous participent aux réactions d'oxydation à la contre-électrode. Les électrons, porteurs de charges minoritaires, participent aux réactions de réduction à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ces réactions génèrent un courant, appelé photocourant de réduction.

Pour éviter une recombinaison des gaz formés, plusieurs modes de séparation existent, entre autres l'emploi d'une cellule à deux compartiments munie d'une membrane échangeuse d'ions utile pour séparer la chambre anodique de la cathodique. La membrane assure le déplacement des ions entre les deux chambres de la cellule sous l'effet du champ électrique généré par ceux-ci. Cependant, elle empêche le mélange des gaz oxygène et hydrogène produits.

1.4 Les semi-conducteurs

Lorsque les atomes d'un solide cristallin sont en interaction, ses orbitales atomiques se combinent pour former de larges bandes d'énergie qui sont composées d'orbitales moléculaires discrètes. L'intervalle d'énergie interdite qui sépare les deux bandes de niveaux d'énergie permise les plus hauts revêt une importance particulière. De cette séparation des bandes déterminée à la distance interatomique d'équilibre, on définira la bande de valence et la bande de conduction du matériau. La bande de valence représente l'orbitale moléculaire avec les niveaux d'énergie remplis d'électrons les plus élevés à 0 K et la bande de conduction, l'orbitale moléculaire avec les niveaux d'énergie des états électroniques les plus bas vacants à 0 K. Il faut mentionner que dans un matériau solide, les niveaux d'énergie d'une même bande sont localisés si près les uns des autres que l'on considère la bande continue et entièrement permise en énergie. Le niveau de Fermi (E_F) représente le potentiel électrochimique des électrons ou l'énergie du niveau pour lequel la probabilité de retrouver un électron est de $\frac{1}{2}$. E_F correspond ainsi à la valeur de l'énergie limite entre les états libres et occupés telle que tous les niveaux d'énergie $E < E_F$ sont occupés et les niveaux $E > E_F$ sont libres à 0 K.

La bande de valence est donc située en dessous du niveau de Fermi, tandis que la bande de conduction est située au-dessus de celui-ci. La position du niveau de Fermi et la largeur de la bande interdite E_g permettent de classer les matériaux.

Pour les solides conducteurs (métaux), la conduction peut être assurée de deux manières différentes. Si la plus haute bande occupée n'est pas pleine (cas des métaux alcalins par exemple), ses électrons peuvent aisément se déplacer sur l'un des niveaux libres très proches. Par ailleurs, si la plus haute bande occupée est pleine et qu'elle recouvre la plus basse bande vide (cas des métaux alcalino-terreux par exemple), les bandes de valence et de conduction se chevauchent facilitant le déplacement des électrons et assurant ainsi une excellente conduction électronique. Dans ces deux situations, la bande interdite est nulle ($E_g=0$) et le niveau de Fermi (E_F) est localisé au niveau de la bande de valence (plus précisément au niveau de l'orbitale moléculaire remplie de plus haute énergie).

Dans le cas des isolants ou des semi-conducteurs, il n'y a pas de recouvrement des bandes de valence et de conduction; la largeur de la bande interdite permet de les distinguer. Pour un semi-conducteur, celle-ci est comprise entre 0,5 et 5 eV²⁶ (tel que le germanium, le silicium ou le dioxyde de titane), alors que pour les isolants elle est supérieure à 5 eV (tel que le diamant). Deux catégories de semi-conducteurs existent, ceux qualifiés d'intrinsèques et ceux appelés extrinsèques ou dopés.

Un matériau semi-conducteur est très peu conducteur à basse température et il est isolant à 0 K. Par contre, sa conductivité augmente avec la température grâce aux électrons qui peuvent sauter du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction selon la largeur de la bande interdite et l'importance de l'agitation thermique. La transition électronique peut également être induite par l'absorption de photons; on parle alors de photoconductivité. Dans les deux situations, des électrons sont générés dans la bande de conduction où ils peuvent se déplacer facilement, ce qui

laisse des vacances d'électrons (appelés trous) dans la bande de valence. Ces trous provoquent la migration des électrons à l'intérieur de la bande de valence. La semi-conductivité intrinsèque qui résulte de ce mécanisme est en général faible. Dans ce cas, la concentration des électrons mobiles dans la bande de conduction (n_{ei}) est égale à la concentration des trous dans la bande de valence (n_{hi}), où i spécifie qu'il s'agit d'un matériau intrinsèque²⁰:

$$n_{ei} = n_{hi} = 2,5 \times 10^{19} \exp^{-E_g/2kT} \text{ cm}^{-3} \quad [1.14]$$

où k représente la constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) et T est la température absolue (en degrés K). Pour un tel matériau et à 0 K, le niveau de Fermi (E_F) est localisé à mi-distance entre l'énergie du haut de la bande de valence (E_V) et celle du bas de la bande de conduction (E_C) (Figure 1.3a)²⁰:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \quad [1.15]$$

À température plus élevée, E_F varie très peu.

Dans les semi-conducteurs dopés ou extrinsèques, l'incorporation d'atomes étrangers au matériau pur augmente la densité des porteurs de charge et par conséquent sa semi-conductivité. Lorsque ces dopants comptent moins d'électrons de valence que l'atome remplacé, ils ont la possibilité de capter facilement des électrons en provenance de la bande de valence du matériau pur puisque les états correspondant à ces atomes accepteurs sont localisés à des énergies légèrement au-dessus de la bande de valence. Ce mécanisme génère un excès de trous mobiles dans cette bande (déficit en électrons), qui deviennent les porteurs de charge majoritaires du matériau qui en augmentent la conductivité. Cette catégorie de semi-conducteur est dite de type p (Figure 1.3b). Par ailleurs, si les atomes dopants comptent plus d'électrons de valence que l'atome substitué, ils peuvent être facilement ionisés et transmettre ces électrons dans la bande

de conduction du matériau semi-conducteur, dont le niveau inférieur est situé à une énergie légèrement supérieure aux états correspondant aux éléments donneurs. Cela génère alors un excès d'électrons mobiles dans la bande de conduction qui deviennent les porteurs de charge majoritaires du matériau qui est dans ce cas défini comme étant de type n (Figure 1.3c). Mentionnons que le dopage peut aussi être réalisé en perturbant la stœchiométrie du matériau semi-conducteur.

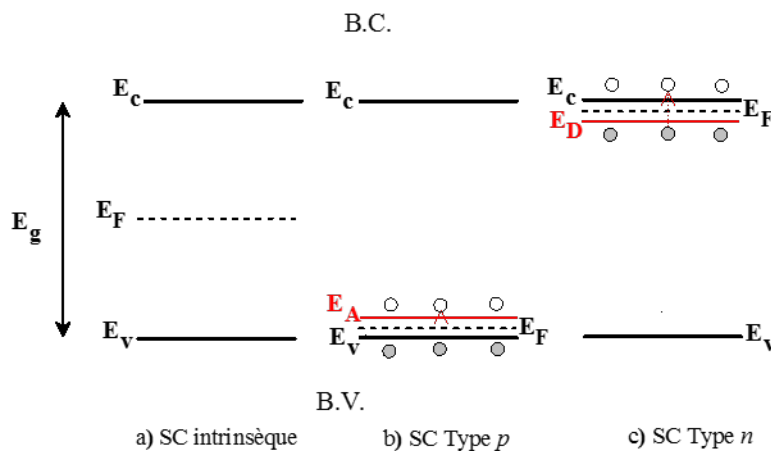


Figure 1.3. Les trois types de semi-conducteurs (SC) : a) semi-conducteur intrinsèque, b) semi-conducteur de type p , c) semi-conducteur de type n . E_A et E_D sont les niveaux d'énergie accepteur et donneur, respectivement, E_C est l'énergie du bas de la bande de conduction, E_V est l'énergie du haut de la bande de valence, E_F est le niveau de Fermi du semi-conducteur, B.C. est la bande de conduction, B.V. est la bande de valence, E_g est la bande interdite.

À 0 K, le niveau de Fermi (E_F) d'un matériau de type p est localisé à mi-distance entre l'énergie du haut de sa bande de valence remplie (E_V) et celle des niveaux vides des éléments accepteurs (E_A) (Figure 1.3b). Pour un matériau de type n , E_F est situé à mi-distance entre l'énergie des niveaux remplis des éléments donneurs (E_D) et celle du bas de la bande de conduction vide (E_C) (Figure 1.3c). Lorsque la température augmente,

E_F se déplace en direction de sa position correspondant au matériau non dopé, soit à mi-distance entre E_V et E_C dont la valeur est atteinte à température suffisamment élevée. En effet, à cette température, le nombre de porteurs de charge majoritaires provenant des éléments dopants est faible en comparaison à celui des porteurs de charge générés par activation thermique entre E_V et E_C .

1.5 La jonction semi-conducteur/électrolyte

La position relative des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur et d'un couple redox contenu dans le milieu électrolytique est d'une grande importance considérant qu'elle contrôle l'échange électronique entre l'électrode et le milieu conducteur ionique. Avant que le semi-conducteur ne soit mis en contact avec le milieu électrolytique, les deux phases sont dans un état d'équilibre différent ($E_{F,sc} \neq E_{F,redox}$ où $E_{F,sc}$ et $E_{F,redox}$ représentent, respectivement, le niveau de Fermi du semi-conducteur et du couple redox) (voir la Figure 1.4a pour le cas d'un matériau de type n). $E_{F,redox}$ est associé au potentiel d'équilibre du couple redox dans le milieu électrolytique (V_{eq}):

$$E_{F,redox} = -(eV_{eq} + 4,5 \text{ eV}) \quad [1.16]$$

Avec

$$V_{eq} = V_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{Ox}{Red} \right) \quad [1.17]$$

où V_{eq}^0 représente le potentiel d'équilibre standard du couple redox Ox/Red, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction redox et F est la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$). Dans l'équation [1.17], Ox et Red représentent respectivement l'activité des espèces oxydées et réduites. Il faut mentionner qu'à proximité du niveau $E_{F,redox}$ se trouvent des distributions d'énergie pour les espèces oxydées (distribution située à des énergies

supérieures) et réduites (distribution localisée à des énergies inférieures) autour d'un niveau plus probable, en raison des interactions différentes de ces espèces avec le solvant et de leur fluctuation avec la température. Toutefois, pour plus de clarté, ces distributions d'énergie ne sont pas illustrées sur les figures.

Pour qu'il y ait transfert d'électrons de la bande de conduction du semi-conducteur de type n vers l'électrolyte, il faut que le niveau $E_{F,redox}$ soit situé en bas de la bande de conduction. Pour le type p , il faut que le niveau $E_{F,redox}$ soit situé en haut de la bande de valence (Figure 1.4) pour qu'un transfert d'électrons se produise de l'électrolyte vers la bande de valence. Dans les deux cas, le niveau $E_{F,redox}$ doit être à l'intérieur de la bande interdite.

Au moment de l'établissement de la jonction semi-conducteur/électrolyte, les niveaux $E_{F,sc}$ et $E_{F,redox}$ s'équilibrent, ce qui engendre un transfert d'électrons du semi-conducteur de type n vers l'électrolyte (ou de l'électrolyte vers un semi-conducteur de type p si c'est le cas). En raison de la concentration relativement faible des électrons (porteurs de charge majoritaires) dans la bande de conduction du matériau de type n – il ne s'agit pas d'un conducteur métallique –, ce transfert électronique de surface cause une couche diffuse à l'intérieur du matériau (appelée aussi zone de charge d'espace, ZCE), créant une barrière de potentiel qui empêche tout autre transfert d'électrons vers l'électrolyte (Figure 1.4b). Un champ électrique se développe dans cette zone appauvrie en porteurs de charge majoritaires et une courbure des bandes, représentant la hauteur de cette barrière, en résulte. La distribution de charges dans cette zone est analogue à celle de la couche diffuse qui se forme dans une solution peu concentrée en ions. Dans le cas d'une jonction semi-conducteur de type p /électrolyte, la courbure de bandes est inversée par rapport au cas du semi-conducteur de type n , E_V et E_C étant dans ce cas positionnés à des énergies plus élevées dans le volume du matériau par rapport à leur valeur à l'interface (Figure 1.4c).

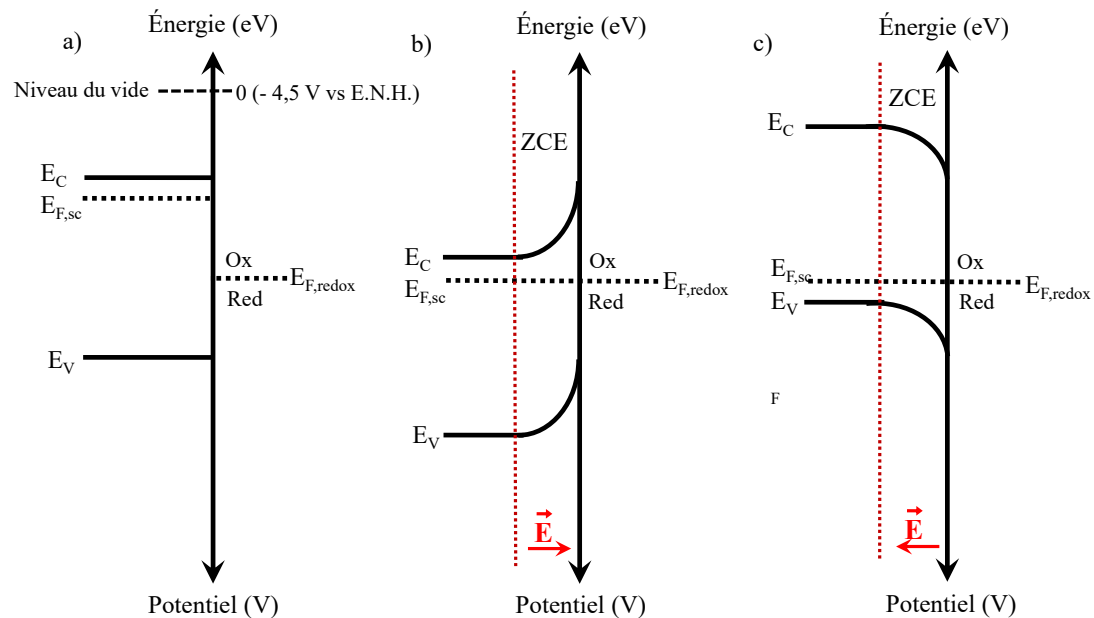


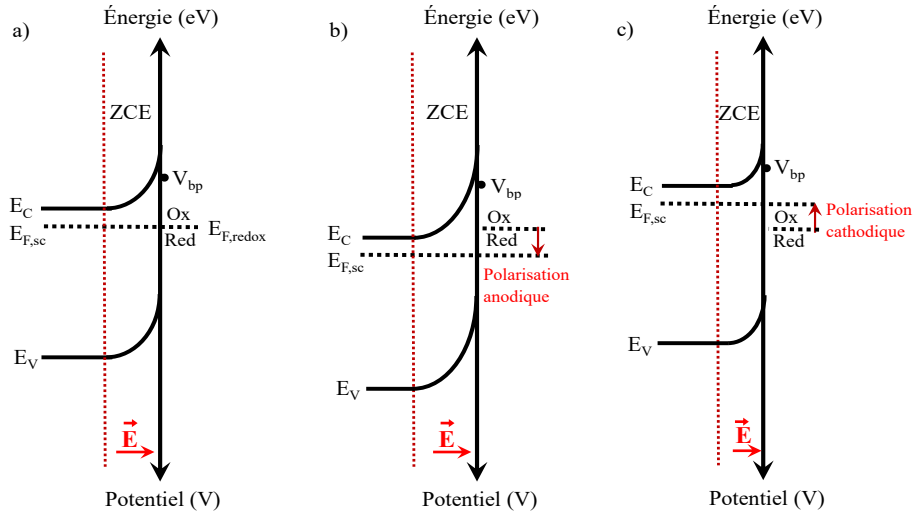
Figure 1.4. Différentes situations d'équilibre d'une interface semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité pour un semi-conducteur de type n : a) avant le contact semi-conducteur/électrolyte ; b) à l'établissement de la jonction semi-conducteur/électrolyte. Pour un semi-conducteur de type p : c) à l'établissement de la jonction semi-conducteur/électrolyte.

1.5.1 Effets d'une polarisation

L'application d'un potentiel V_{appl} à l'électrode semi-conductrice modifie l'équilibre précédemment établi. Par exemple, une polarisation anodique (positive) retire des électrons de la bande de conduction d'un matériau de type n , ce qui accroît l'importance de sa zone de charge d'espace qui s'étend plus loin à l'intérieur du volume du matériau (zone davantage appauvrie en porteurs de charge majoritaires) (comparer les Figures 1.5a et b). Par ailleurs, une polarisation cathodique (négative) ajoute des électrons dans la bande de conduction avec comme conséquence de diminuer l'épaisseur de la ZCE (comparer les Figures 1.5a et c). Si l'on accentue cette polarisation cathodique, l'électrode atteindra son potentiel de bande plate (V_{bp}) qui correspond à la position du

niveau de Fermi en absence de ZCE et donc de champ électrique pour séparer les paires électron-trou générées lors de l'illumination du matériau (Figure 1.5d). Enfin, l'application d'un potentiel plus négatif que V_{bp} conduira à une accumulation de charges négatives à l'intérieur de la ZCE, modifiant le sens de la courbure des bandes ainsi que la direction du champ électrique (Figure 1.5e). Sous cette condition de polarisation, on considère que le semi-conducteur de type n est métallisé.

Dans le cas d'une interface semi-conducteur de type p /électrolyte, la situation est inversée: (i) lorsqu'un potentiel positif est appliqué à l'électrode semi-conductrice par rapport à la situation d'équilibre illustrée à Figure 1.4c, la ZCE diminue (zone moins appauvrie en porteurs de charge majoritaires qui sont les trous localisés dans la bande de valence); (ii) lorsqu'un potentiel négatif est appliqué, la ZCE est accrue; (iii) lorsque $V_{appl} > V_{bp}$, le semi-conducteur est considéré métallisé.



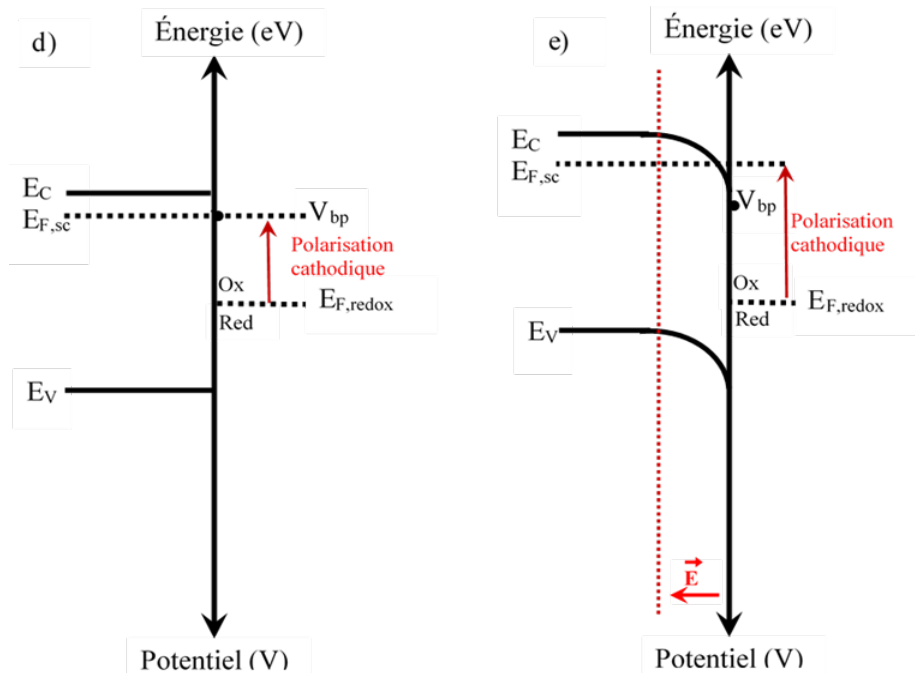


Figure 1.5. Diagramme énergétique de l'interphase semi-conducteur de type n /électrolyte : a) à l'équilibre, b) sous polarisation anodique, c) sous polarisation cathodique, d) au potentiel de bande plate, e) lorsque $V_{appl} < V_{bp}$.

1.5.2 Capacité de la zone de charge d'espace

L'interphase semi-conducteur/électrolyte comprend, outre la ZCE, la double couche électrochimique constituée de la couche de Helmholtz, formée d'ions attirés électrostatiquement à l'électrode et de la couche diffuse de Gouy-Chapman si la solution est suffisamment diluée (Figure 1.6). Il peut aussi y avoir une adsorption spécifique dans le plan interne de Helmholtz (grande affinité entre l'électrode et un ion ou une molécule neutre contenu dans la solution). Dans le cas idéal (sans adsorption spécifique), la capacité de l'interphase ($C_{interphase}$) est donc composée de 3 capacités en série, soit la capacité de la ZCE (C_{ZCE}), la capacité de la couche de Helmholtz (C_H) et la capacité de la couche diffuse de Gouy-Chapman (C_{GC}) :

$$\frac{1}{C_{interphase}} = \frac{1}{C_{ZCE}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad [1.18]$$

Dans la situation où la concentration ionique de la solution est suffisamment élevée, l'épaisseur de la couche diffuse devient négligeable et alors C_{GC} devient grande par rapport aux deux autres capacités de l'interphase. Il faut se rappeler que la capacité d'un condensateur est inversement proportionnelle à la distance de séparation des bornes de charges opposées (d) :

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 A/d \quad [1.19]$$

où ε_r représente la constante diélectrique du milieu, ε_0 la permittivité électrique du vide ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm) et A la surface des bornes chargées du condensateur. Par ailleurs, considérant que $C_H (\geq 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2)$ est beaucoup plus grande que C_{ZCE} ($\sim 0,01$ à $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$), il s'ensuit que $C_{interphase}$ est essentiellement assimilée à C_{ZCE} .

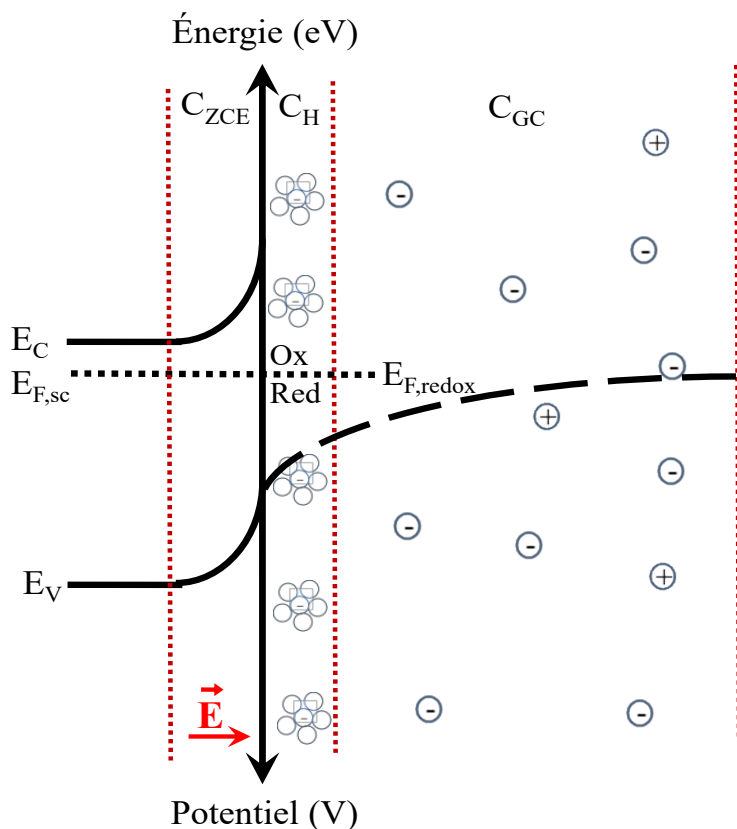


Figure 1.6. Interphase semi-conducteur de type n /électrolyte à l'équilibre dans l'obscurité. ZCE: zone de charge d'espace du semi-conducteur ; C_H : couche de Helmholtz ; C_{GC} : couche diffuse de Gouy-Chapman dans la solution électrolytique.

La détermination du potentiel de bande plate (V_{bp}) d'un matériau semi-conducteur est très importante puisque ce paramètre localise son niveau de Fermi en absence de ZCE, ce qui permet d'établir le diagramme de niveaux d'énergie du matériau (position énergétique des niveaux E_v , E_F et E_c) dans le vide. En effet, la différence énergétique entre E_C et E_F pour un matériau de type n dépend de son niveau de dopage dont la valeur peut être obtenue tel que nous le verrons plus loin. D'autre part, la position de E_v est calculée à partir de la valeur de la bande interdite du matériau (E_g) obtenue expérimentalement par des mesures d'absorption UV-Visible (section 2.5) : $E_v = E_C -$

E.g. Pour un semi-conducteur de type n non dégénéré (non métallisé par un excès de dopage), la capacité de la zone de charge d'espace (C_{ZCE} exprimée en farads, F) est reliée à V_{bp} (exprimé en volts, V) et à la densité des porteurs de charge majoritaires qui sont les électrons dans sa bande de conduction (n_D exprimée en cm^{-3}) en supposant que les atomes donneurs sont complètement ionisés:

$$C_{ZCE} = \left(\frac{e^2 \epsilon_r \epsilon_0 n_D A}{2kT} \right)^{1/2} \left[\frac{e(V_{appl} - V_{bp})}{kT} - 1 \right]^{-1/2} \quad [1.20]$$

où e représente la charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}$ C) et A la surface électrochimiquement active de l'électrode semi-conductrice (cm^2); les autres paramètres de l'équation ont été définis plus tôt dans le texte. L'équation 1.20 peut se réarranger en l'équation de Mott-Schottky qui fut établie à l'origine pour une jonction semi-conducteur/métal^{28,29}

$$\frac{1}{C_{ZCE}^2} = \left[\frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e n_D A^2} \right] \left[V_{appl} - V_{bp} - \frac{kT}{e} \right] \quad [1.21]$$

L'équation [1.21] traduit le comportement de la zone de charge d'espace soumise à une polarisation V_{appl} . Le tracé de la courbe C_{ZCE}^{-2} en fonction du potentiel V_{appl} permet de déterminer V_{bp} par extrapolation de la portion linéaire de la courbe jusqu'à $C_{ZCE}^{-2} = 0$:

$$(V_{appl}(C_{ZCE}^{-2} = 0) = V_{bp} + \frac{kT}{e} \quad [1.22]$$

Par ailleurs, n_D est obtenue à partir de la pente de la portion linéaire de la courbe de Mott-Schottky:

$$n_D = \frac{2}{\text{pente } e \epsilon_r \epsilon_0 A^2} \quad [1.23]$$

Connaissant V_{bp} et n_D , il est maintenant possible de déterminer la position énergétique du bas de la bande de conduction (E_C) d'un semi-conducteur de type n considérant que V_{bp} représente le niveau de Fermi du matériau dans le vide $E_{F,sc}$ (voir la Figure 1.4a pour les positions relatives du vide, des bandes d'énergie du semi-conducteur ainsi que du niveau de Fermi de l'électrolyte):

$$E_C = E_{F,SC} - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_D}{N_C} \right) \quad [1.24]$$

où N_C représente la densité d'états de la bande de conduction qui dépend de la masse effective des électrons (m_e^*) du matériau. N_C est égal à $2,5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ à 25°C lorsque $m_e^* = m_e$, où m_e est la masse de l'électron.

1.6 Les transitions optiques des semi-conducteurs

Lorsque le minimum de la bande de conduction est aligné verticalement sur le maximum de la bande de valence dans l'espace des vecteurs d'onde à $k=0$, il s'agit d'une transition optique directe. Dans ce cas, la transition inter-bande suite à l'absorption des photons s'effectue verticalement (Figure 1.7a). Pour une transition indirecte, le maximum de la bande de valence à $k=0$ et le minimum de la bande de conduction à $k_c \neq 0$ ne sont pas alignés sur le même vecteur d'onde ($k_c \neq k$). Dans ce cas, la transition inter-bande est dite indirecte et ne se fait pas verticalement (Figure 1.7b). Les transitions seront alors possibles uniquement en changeant de vecteur d'onde k , ce qui requiert des interactions photons-phonons (les phonons sont des vibrations du réseau cristallin composées de paquets d'ondes qui se propagent dans les solides).

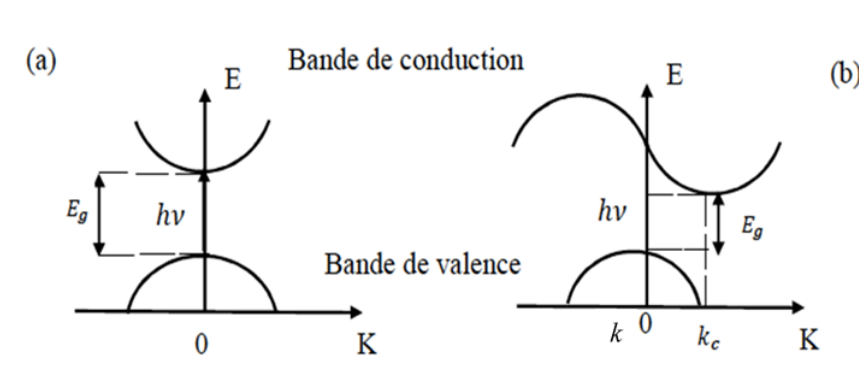


Figure 1.7. Absorption de photons dans un semi-conducteur à bande interdite : a) directe, b) indirecte³⁰. K représente le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique, k_c est le vecteur d'onde de l'électron dans la bande de conduction, k est le vecteur d'onde de l'électron dans la bande de valence.

1.7 Quelques familles de photocatalyseurs

1.7.1 Critères de choix

Le rendement de conversion énergétique d'une cellule photoélectrochimique dépend du choix de la photoélectrode, donc du matériau semi-conducteur. Les points suivants sont importants dans le choix du photoélectrocatalyseur: *i)* l'énergie de la bande interdite doit être adaptée à l'absorption dans le domaine du visible (Figure 1.8) et à la décomposition de l'eau : équations 1.11 à 1.13. Pour cela, la position du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction doivent être compatibles avec le diagramme potentiel-pH de l'eau (Figure 1.9).

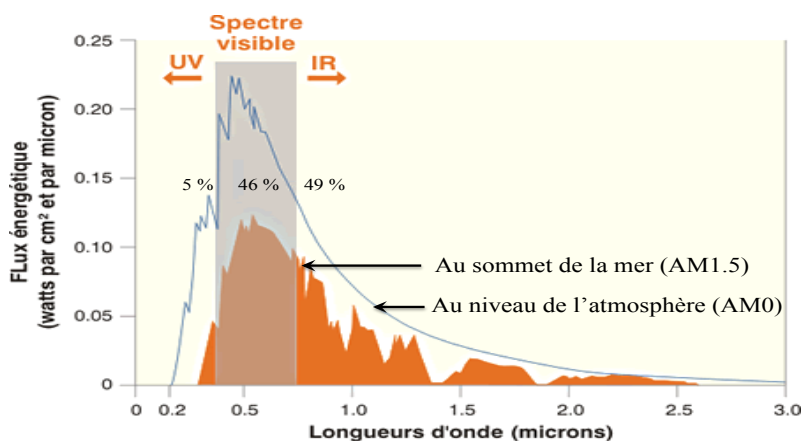


Figure 1.8. Spectre du rayonnement solaire sur terre au niveau de la mer (AM1.5) et au sommet de l'atmosphère (AM0)³¹.

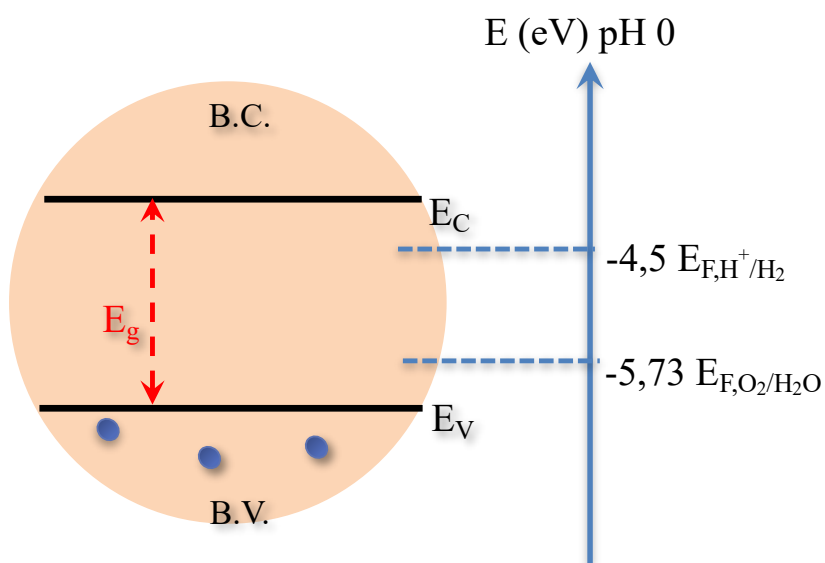


Figure 1.9. Position énergétique à 0 K de E_V et de E_C d'une électrode semi-conductrice par rapport aux niveaux de Fermi associés aux couples redox O_2/H_2O et H^+/H_2 à pH 0, permettant la photodécomposition de l'eau sans apport d'énergie électrique. Sur cette figure, le niveau de Fermi du semi-conducteur n'est pas illustré puisque ce dernier peut être de type n ou de type p .

Ainsi, E_C doit posséder une valeur plus négative en potentiel que le niveau de Fermi associé au couple redox H^+/H_2 , alors que E_V doit être plus positive que le niveau de Fermi associé au couple redox O_2/H_2O . *ii*) Le photoélectrocatalyseur doit rester compétitif en termes de coût de fabrication, présenter une stabilité chimique satisfaisante vis-à-vis de l'électrolyte et de l'oxygène, ainsi qu'une stabilité optique face aux rayonnements solaires (matériau non immergé), et résister à la (photo)corrosion en milieu aqueux. Pour cela, les trous photogénérés dans la bande de valence d'un semi-conducteur de type n doivent privilégier le dégagement d'oxygène au détriment d'une réaction de décomposition anodique du matériau photoactif, alors que les électrons photogénérés dans la bande de conduction d'un semi-conducteur de type p doivent favoriser le dégagement d'hydrogène afin de limiter la décomposition cathodique du matériau d'électrode. *iii*) La structure cristalline du photocatalyseur doit présenter le moins d'impuretés ou de défauts de structure pouvant servir de sites de recombinaison des paires électrons-trous photogénérées.

L'intensité du rayonnement est réduite suite à son passage dans l'atmosphère. Ainsi, la quantité d'air (AM : air mass en anglais) traversée par le rayonnement est un facteur important. AM0 correspond à une épaisseur en dehors de l'atmosphère (pour les applications spatiales), alors que AM1.5 est pour les applications terrestres correspondant à une épaisseur au niveau de la mer dans des conditions d'éclairement qui correspondent à un ciel parfaitement clair et dégagé sous un soleil d'inclinaison d'environ 42° par rapport à l'horizontal.

1.7.2 Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques possèdent des propriétés semi-conductrices qui dépendent de la nature de leurs défauts structuraux. Dans un oxyde métallique, la semi-conductivité n est attribuée à la présence de lacunes d'oxygène et/ou à la présence de métal interstitiel, tandis que la semi-conductivité p est attribuable aux lacunes de métal et/ou

à l'oxygène interstitiel³². L'état d'ionisation de la surface de ces oxydes favorise l'adsorption d'espèces ioniques, ce qui leur confère des propriétés dépendantes du pH de la solution. Depuis les premiers travaux de recherche de Fujishima et Honda³³ démontrant la production photoélectrocatalytique d'hydrogène gazeux en employant une photoanode de dioxyde de titane (TiO_2) et une électrode auxiliaire de platine en milieu acide, plusieurs groupes de recherche ont exploré divers oxydes³⁴⁻⁴³ dans le but d'obtenir des photoélectrocatalyseurs capables d'assurer la décomposition de l'eau avec une efficacité intéressante. TiO_2 , WO_3 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont parmi les oxydes métalliques semi-conducteurs les plus étudiés. Cet intérêt se justifie par leur faible coût, leur facilité de préparation et leur grande stabilité en solution aqueuse et vis-à-vis de l'oxygène. Pour certains de ces oxydes (Figure 1.10), tels que ZrO_2 ($E_g = 5,0$ eV), KTaO_3 ($E_g = 3,4$ eV) et TiO_2 ($E_g = 3,0$ eV pour la phase cristalline rutile), leur relative large bande interdite limite leur fonctionnement à la région ultraviolette du spectre solaire, qui ne correspond qu'à 5 % du spectre solaire (Figure 1.8).

Le TiO_2 est un semi-conducteur de type n qui se présente sous trois phases cristallines avec différentes propriétés d'absorption : la phase rutile ($E_g = 3,02$ eV), la phase anatase ($E_g = 3,23$ eV) et la phase brookite ($E_g = 3,14$ eV)⁴⁴. La phase anatase, qui s'obtient facilement par synthèse chimique, est celle qui présente les meilleures propriétés photocatalytiques. Cependant, sa large bande interdite limite sa capacité d'absorption de la lumière à la région spectrale de l'ultraviolet avec un rendement de photoconversion théorique pour la photodécomposition de l'eau de seulement 1,3 % à AM1.5⁴⁵. De plus, ce matériau montre une vitesse de recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées causée par une densité d'états de surface élevée pouvant piéger les charges⁴⁶. Plusieurs travaux ont été entrepris afin de réduire sa bande interdite et ainsi favoriser l'absorption de la portion visible du spectre solaire^{47,48}. Certains de ces travaux ont démontré qu'une combinaison de phases de TiO_2 contribue à augmenter son activité photoélectrocatalytique. Par exemple, Pan *et al.*⁴⁹ ont obtenu une densité de photocourant de $0,75 \text{ mA/cm}^2$ sur du TiO_2 caractérisé par une phase

mixte rutile-anatase, bien meilleure que celle rapportée par Wolcott *et al.*⁴² à une électrode de TiO₂ constituée de phase anatase pure (0,04 mA/cm²). Des valeurs comparables ont été obtenues par Park *et al.*⁵⁰ sur du TiO₂ anatase dopé avec des nanotubes de carbone avec une densité de photocourant observée de 0,8 mA/cm² sous lumière visible. Momeni *et Ghayeb*⁴³ ont travaillé sur l'incorporation du fer à l'intérieur du réseau cristallin de TiO₂. Ces auteurs ont obtenu une diminution de la bande interdite, d'environ 3,18 eV pour les nanotubes de TiO₂ à environ 2,65 eV pour le matériau composite Fe-TiO₂. En utilisant une cellule à trois électrodes (électrode de travail : Fe-TiO₂, électrode de référence : Ag/AgCl, contre-électrode : platine) et du NaOH 1 M comme électrolyte sous une illumination de 100 mW/cm², ce matériau a permis d'obtenir une densité de photocourant relativement élevée, de l'ordre de 1320 μ A/cm², comparée à seulement 240 μ A/cm² pour le TiO₂ non dopé. De plus, la quantité totale de dihydrogène à la contre-électrode de Pt a été de 40 μ L/cm² après 240 minutes, soit 6,67 fois plus élevée que celle associée au TiO₂ non dopé (6 μ L/cm²).

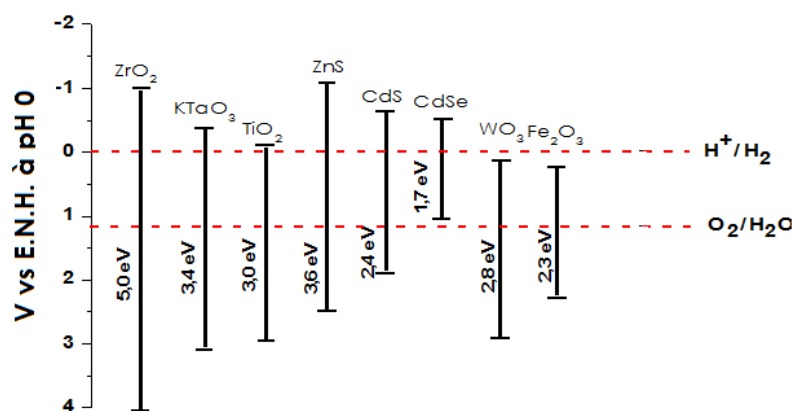


Figure 1.10. Position du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction de certains photocatalyseurs en relation avec le potentiel standard des couples redox de l'eau à pH 0⁵¹ (échelle électrochimique employée).

L'oxyde de tungstène (WO₃) est un semi-conducteur de type *n* avec une valeur de bande interdite de l'ordre de 2,7 eV⁵²; il peut donc absorber dans la partie visible du

spectre solaire. La structure cristalline du trioxyde de tungstène dépend de la température : il est tétragonal à des températures supérieures à 740 °C, orthorhombique de 330 à 740 °C, monoclinique de 17 à 330 °C et triclinique de - 50 à 17°C³⁶. Seule la phase monoclinique est stable à température ambiante et montre des propriétés photocatalytiques³⁶. Son rendement théorique de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique (le dihydrogène) de l'ordre de 4,8 %⁴⁵ et les valeurs de photocourant rapportées dans la littérature font du WO₃ un matériau de photoanode intéressant pour la décomposition photocatalytique de l'eau. Différentes méthodes de synthèse ont été utilisées pour obtenir des photocatalyseurs de WO₃ de qualité. On y retrouve les méthodes solvothermale⁵³, colloïdale⁵⁴, sol-gel⁵⁵, pyrolyse de précurseurs de tungstène⁵⁴ et dépôt par ablation laser (PLD)⁵⁶.

Plusieurs recherches⁵³⁻⁵⁷ menées sur le WO₃ ont permis de conclure en l'absence de formation spontanée de dihydrogène lorsque le photocatalyseur est dispersé en solution aqueuse. Cela se justifie par le fait que le niveau d'énergie du bas de la bande de conduction (E_C) du matériau semi-conducteur est inférieur au niveau de Fermi du couple redox H^+/H_2 (ou sur l'échelle électrochimique, E_C est localisé à un potentiel plus positif que le potentiel d'équilibre du couple H^+/H_2) (Figure 1.10). Par contre, les conditions thermodynamiques sont réunies pour assurer le dégagement de dioxygène à l'électrode photoactive (E_V situé à un potentiel plus positif que le potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O). Il faut noter que la position de E_V et de E_C varie avec le pH de la solution électrolytique de la même manière que la position des niveaux de Fermi des couples redox de l'eau, soit de 0,05915 eV par unité de pH à 25°C et à la pression atmosphérique. Dans une cellule photoélectrochimique en milieu aqueux utilisant, outre l'électrode de WO₃, une électrode de référence et une électrode auxiliaire de platine, WO₃ peut servir de photoanode pour la photoélectrolyse de l'eau en appliquant une polarisation externe (cas de la figure 1.2b). C'est le cas notamment de l'étude de Zhang *et al.*⁵⁷ qui a permis d'obtenir des densités de photocourant de l'ordre de 1,62 mA/cm² à 1,25 V vs Ag/AgCl et un rendement de photoconversion de 0,154 % avec

une photoanode de WO_3 illuminée à une intensité standard de 1 sun (filtre solaire AM1.5 : puissance lumineuse incidente de 100 mW/cm^2) et une contre-électrode de platine immergée dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 0,1 M à pH 6,8. Dans cette étude, le photoélectrocatalyseur a été obtenu par voie solvothermale. Par ailleurs, Fàbrega *et al.*⁵⁶ ont préparé une photoanode de WO_3 de structure monoclinique avec une bande interdite de 2,7 eV par ablation laser sur un substrat de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor). La cellule photoélectrochimique utilisée comportait également une électrode auxiliaire de platine, une électrode de référence Ag/AgCl ainsi qu'une solution aqueuse de H_2SO_4 0,1 M comme électrolyte. Des densités de photocourant de l'ordre de $2,4 \text{ mA/cm}^2$ à 1,23 V vs R.H.E. (électrode réversible d'hydrogène) et un rendement faradique de près de 80 % (pour la réaction de dégagement d' O_2) ont été obtenus sous illumination d'intensité standard de 100 mW/cm^2 (filtre solaire AM1.5) en ajoutant une couche d'alumine (Al_2O_3) de 3 nm d'épaisseur à la photoanode. La couche d'alumine agit comme catalyseur de la réaction de dégagement de dioxygène. Le rendement faradique η_F de production d' O_2 est le rapport de la quantité d'électricité qui a réellement servi à produire l'oxygène pendant un temps donné sur la quantité totale d'électricité qui traverse la cellule pendant le même temps :

$$\eta_F = \frac{Fn_{\text{O}_2}}{I_{ph}t} \quad [1.25]$$

avec n_{O_2} la quantité de O_2 (en mol) produite pendant le temps t (en s), I_{ph} l'intensité du courant photogénéré (en A), et F la constante de Faraday (96500 A s/mol).

L'oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hématite) est un semi-conducteur de type n largement étudié comme photoanode capable de dissocier l'eau en vue de la production de dihydrogène. Il est le plus stable des oxydes de fer et a une bande interdite de l'ordre de 2,2 eV qui correspond à une absorption dans la région visible du spectre solaire. L'hématite possède une capacité de conversion théorique de l'énergie solaire en dihydrogène de

16,8 % sous une intensité lumineuse de 1 sun (filtre AM1.5⁴⁵). L'hématite cristallise dans une structure de type corindon. Le minéral corindon a pour formule chimique Al_2O_3 ; dans le cas de l'hématite, les atomes de fer prennent la place des atomes d'aluminium et sont arrangés dans des plans perpendiculaires à l'axe (111) de la maille rhomboédrique. La position de la bande de valence de l'hématite permet son utilisation comme photoanode pour l'oxydation de l'eau, mais une polarisation électrique externe est nécessaire afin de réduire les protons en dihydrogène. Cela s'explique, comme dans le cas de WO_3 , par le fait que E_C est localisé à un potentiel plus positif que le potentiel de réduction des protons (Figure 1.10). Pour améliorer l'activité photoélectrocatalytique de l'hématite, notamment en réduisant le taux de recombinaison des paires électron-trou photogénérées et en augmentant la conductivité électrique du matériau, le dopage avec certains métaux nobles tels que le platine, le cobalt et le nickel a été exploré par de nombreux chercheurs^{38,58-61}. C'est le cas des travaux de Rahman et Joo³⁸ sur l'évaluation de l'influence du dopage au Pt obtenu par électrodéposition sur les performances photoélectrocatalytiques de couches minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dans cette étude, les films dopés à 3 % de Pt présentent une activité photoélectrocatalytique 1,4 fois supérieure à celle de films de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ non dopés. La densité de photocourant la plus élevée est de $0,56 \text{ mA/cm}^2$ à un potentiel d'électrode de 0,4 V vs Ag/AgCl dans une solution aqueuse de NaOH 1 M sous illumination à une intensité de 100 mW/cm^2 . Par ailleurs, Peerakiatkhajohn *et al.*⁶¹ ont atteint une densité de photocourant de $4,68 \text{ mA/cm}^2$ à un potentiel de 1,23 V vs R.H.E. sous une illumination d'une intensité de 1 sun, en employant une photoanode de Co-phosphate/Ag- Fe_2O_3 synthétisée par électrodéposition.

1.7.3 Les sulfures métalliques

Les sulfures métalliques sont des matériaux semi-conducteurs attrayants en raison de leur potentialité dans la mise au point de photocatalyseurs capables d'assurer la photodissociation de l'eau. Ils possèdent une structure de bande convenable pour la

réduction des protons et pour l'oxydation de l'eau^{51,62} (Figure 1.10). Plusieurs composés de cette famille ont fait l'objet d'études, dont le sulfure de cadmium (CdS^{63,64}) et le sulfure de zinc (ZnS^{65,66}). CdS est considéré comme l'un des matériaux les mieux adaptés pour la production photocatalytique de dihydrogène en raison de sa bande interdite appropriée (2,4 eV), de son faible coût et de sa stabilité face au rayonnement solaire (matériau non immergé en solution aqueuse)⁶⁷. Le CdS se retrouve sous deux structures cristallines: wurtzite et zinc blende. Sa toxicité et son instabilité à long terme en milieu aqueux ((photo)corrosion) sont un frein majeur à son utilisation. Différentes stratégies ont été adoptées pour réduire ce phénomène problématique, incluant l'utilisation d'agents sacrificiels tels que S^{2-} et SO_3^{2-} dans la solution électrolytique pour piéger les trous participant à la réaction de photocorrosion^{62,68} et l'utilisation d'un dépôt conducteur métallique, tel que le Pt, Pd et RuO₂, comme co-catalyseur^{69,70} pour améliorer le rendement des réactions de dégagement d'oxygène et d'hydrogène gazeux, et ainsi défavoriser la réaction de photocorrosion^{69,71}. Parmi toutes les stratégies tentées, la plus efficace a été la protection de la surface du matériau semi-conducteur par une couche mince d'oxyde métallique qui résiste à la photocorrosion, tout en maintenant les propriétés optiques de l'électrode. C'est le cas des travaux de Pareek *et al.*⁶⁹ sur le dépôt d'une fine couche d'oxyde de titane TiO₂-CdS ($E_g = 2,50$ eV) et de niobium Nb₂O₅-CdS ($E_g = 2,52$ eV) par une technique hydrothermale. Une contre-électrode de graphite a été utilisée et une solution aqueuse de Na₂S 0,1 M et de Na₂SO₃ 0,1 M a été employée pour maintenir la stabilité de l'électrode de travail contre la photocorrosion du film de CdS. La densité de photocourant mesurée avec l'électrode pure de CdS est de 480 $\mu A/cm^2$ à 0,2 V vs E.C.S. (électrode de calomel saturé) comme électrode de référence sous une intensité lumineuse de 80 mW/cm², tandis que celles des électrodes de TiO₂-CdS et de Nb₂O₅-CdS sont respectivement de 1,2 mA/cm² et de 1 mA/cm² avec des taux de production de dihydrogène sous irradiation visible de 1,7 $\mu mol/h$, 22 $\mu mol/h$ et 10 $\mu mol/h$, respectivement, dans les mêmes conditions.

Le ZnS avec une largeur de bande interdite de 3,6 eV a fait l'objet de plusieurs études pour la mise au point de photocatalyseur utilisé dans la production d'H₂ bien qu'il soit actif

seulement dans l'UV. ZnS montre un rendement quantique apparent de 90 % à 313 nm sans l'utilisation de co-catalyseur comme le platine dans une solution aqueuse de Na_2S - Na_2SO_3 ⁷². De nombreux efforts ont été déployés pour obtenir une activité photocatalytique suite à l'absorption de la lumière visible. C'est le cas des travaux de Muruganandham *et* Kusumoto⁷³ sur le co-dopage des particules de ZnS par le carbone et l'azote. L'insertion des atomes d'azote et de carbone a permis de réduire la bande interdite du photocatalyseur à base de ZnS de 3,6 à 1,95 eV, favorisant un fonctionnement dans la lumière visible. Zhang Z.⁷⁴ ont rapporté l'amélioration de l'activité photocatalytique en solution de 0,35 M Na_2S /0,25 M Na_2SO_3 sous lumière visible suite à la modification de la surface poreuse des particules de ZnS par le CuS préparé par voie hydrothermale. Le taux de production d' H_2 atteint $4147 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ pour un taux de CuS de 2 % en pourcentage molaire. Ils atteignent dans les mêmes conditions un rendement quantique apparent de 20 % à 420 nm. Le rendement quantique apparent d'un semi-conducteur (IPCE en anglais : Incident photon-to-current conversion efficiency) est le rapport entre le nombre de porteurs photogénérés collectés et le nombre de photons incidents qui arrivent à la surface de l'électrode, soit :

$$IPCE(\lambda) = \frac{hcJ_{ph}(\lambda)}{e\lambda P(\lambda)} \quad [1.26]$$

avec h , la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}$), c la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$), J_{ph} la densité de photocourant (en mA/cm^2) à la longueur d'onde λ (en nm), e la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) et $P(\lambda)$ la puissance lumineuse incidente (en mW/cm^2) à la longueur d'onde λ .

1.8 Problématique

L'efficacité théorique de conversion énergétique d'une cellule photoélectrochimique utilisant une photoélectrode est de l'ordre de 31 %⁷⁵⁻⁷⁸. Les efforts consentis dans l'élaboration de matériaux photoélectrocatalytiques pour obtenir des efficacités de conversion énergétique expérimentale de cet ordre restent insuffisants. Pour relever ce défi,

deux éléments clés dans le choix des matériaux semi-conducteurs sont la grandeur de la bande interdite (E_g) et la position limite des bandes de valence et de conduction (E_v et E_c). En effet, dans le cas précis du procédé de photodécomposition de l'eau en milieu acide, le matériau doit avoir une activité photoélectrocatalytique appropriée pour la réduction des protons (lorsque les électrons constituent les porteurs de charge minoritaires : cas d'un matériau de type p), ou l'oxydation de l'eau (dans le cas d'un semi-conducteur de type n avec les trous comme porteurs de charge minoritaires). Les matériaux à large bande interdite sont généralement de conductivité n , suggérant que les trous s'accumulent dans la zone de charge d'espace sous l'effet de la lumière et peuvent être utilisés pour oxyder l'eau afin de favoriser le dégagement de dioxygène, réaction à forte surtension. L'intérêt des matériaux de type n est donc d'optimiser la réaction de dégagement d' O_2 qui a lieu à leur surface et qui représente l'étape limitante du procédé de photoélectrolyse de l'eau. Dans cet esprit, plusieurs familles de matériaux ont été étudiées dans la littérature et les plus importantes sont décrites dans ce travail, que ce soit à l'intérieur du présent chapitre ou de la section *Introduction* du chapitre III (premier article scientifique associé à cette thèse). Parmi ceux-ci, mentionnons d'abord les oxydes métalliques dont les plus stables (ex., ZrO_2 , $NaTaO_3$, $Rb_4Nb_6O_{17}$, TiO_2) n'absorbent que la lumière ultraviolette, limitant grandement leur rendement de conversion d'énergie. Bien que les oxydes de plus faible bande interdite (ex., WO_3 , $\alpha-Fe_2O_3$) absorbent dans la région visible du spectre solaire, une polarisation externe doit être appliquée en sus de l'illumination pour assurer le bon déroulement du procédé de photoélectrolyse. De plus, en dépit des avancées réalisées, des problèmes de recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées persistent. Pour leur part, les composés chalcogénures (sulfures, sélénures, tellures) métalliques absorbant dans le visible (ex. CdS , $CdSe$, $CdTe$), d'ailleurs employés dans certaines technologies photovoltaïques, restent confrontés à des problèmes de photocorrosion en milieu aqueux et de toxicité. D'autre part, l'obtention d'une bonne cristallinité des matériaux photoactifs, dans le but de minimiser les recombinaisons de charges, nécessite des traitements thermiques parfois à haute température, ce qui accroît les coûts de fabrication. Enfin, les systèmes employant des particules semi-conductrices de type n dispersées dans un milieu aqueux nécessite

l'utilisation d'un co-catalyseur généralement dispendieux comme le platine pour atteindre de meilleurs rendements.

Pour surmonter les limites rencontrées dans l'élaboration de photoélectrocatalyseurs capables de fonctionner de façon efficiente, l'exploration de nouvelles familles de matériaux s'impose. Parmi celles-ci, la famille des composés chalcopyrites possède des propriétés prometteuses pour les applications photoélectrocatalytiques (section 1.9). Dans ce projet, nous nous intéressons tout particulièrement à un composé ternaire de cette famille, le CuGaS_2 .

1.9 CuGaS_2

1.9.1 Généralités

Le bisulfure de gallium et de cuivre (CuGaS_2) appartient à la famille des matériaux chalcopyrites qui possèdent d'intéressantes propriétés optiques, structurales et électroniques, en plus d'être relativement bon marché et de faible toxicité. Ce sont des matériaux avec une large gamme de bandes interdites qui absorbent dans le domaine du visible suivant un mode de transition direct. Leurs coefficients d'absorption sont élevés ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ⁷⁹), ce qui offre la possibilité d'utiliser des films minces moins résistifs. Ces matériaux peuvent servir dans des applications photovoltaïques⁸⁰, comme diodes électroluminescentes⁸¹ et comme photoélectrocatalyseurs⁸².

Les matériaux de la famille chalcopyrite sont des composés semi-conducteurs du type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ avec $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{C}^{\text{VI}} = \text{S, Se, Te}$. Les chalcopyrites sont des analogues ternaires des semi-conducteurs binaires zinc blende (ex. ZnS). La structure chalcopyrite se présente comme deux cellules élémentaires du type zinc blende empilées suivant l'axe z (Figure 1.11a et b)⁸³. Dans le cas de la structure chalcopyrite, la maille élémentaire est un tétraèdre avec chaque anion (C^{VI} , au centre) coordonné à quatre cations (dont deux B^{III} et deux A^{I} , au sommet) par des liaisons

covalentes. Pour un matériau ternaire chalcopyrite, la différence de longueur des liaisons anion-cation crée une légère distorsion ($c/a \neq 2$), caractéristique du matériau. Le désordre dans la distribution des cations de la maille tétragonale peut causer des défauts interstitiels, des lacunes et des anti-sites qui affectent directement les propriétés conductrices du matériau^{84,85}. Les défauts interstitiels sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin, les lacunes sont des défauts ponctuels correspondant à des sites atomiques inoccupés dans la structure du cristal, alors que les anti-sites sont des impuretés de substitution qui apparaissent quand un atome occupe un site normalement occupé par un autre atome de nature chimique différente. La présence de ces défauts entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte élastique dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même.

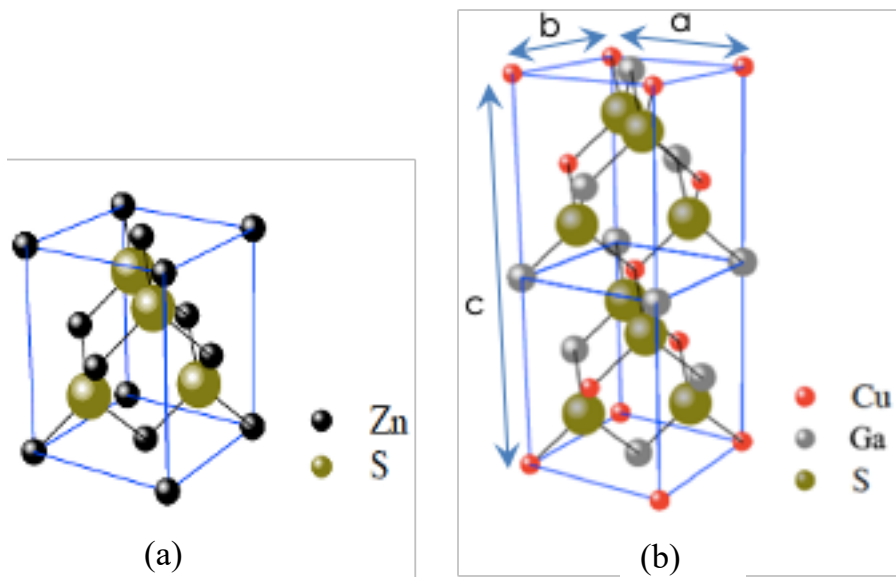


Figure 1.11. Structure cristalline⁸⁶ : a) zinc blende (ZnS), et b) chalcopyrite (CuGaS₂).

1.9.2 Propriétés du CuGaS₂

Le bisulfure de gallium et de cuivre (CuGaS₂) possède une bande interdite directe d'environ 2,43 eV^{87,88} – il absorbe donc une grande portion du domaine visible du spectre solaire – et un coefficient d'absorption élevé d'environ 10⁵ cm⁻¹⁸⁹. Ce semi-conducteur est composé de deux cations métalliques différents, soient Cu (+I) et Ga (+III), et d'anions S (-II) organisés dans une structure tétragonale où chaque ion S²⁻ a comme voisins les plus proches deux ions Cu⁺ et deux ions Ga³⁺ (Figure 1.11b). Une légère distorsion tétragonale suivant l'axe z fait dévier de la valeur de 2 le rapport entre les paramètres du réseau (c/a)⁸³. Selon la littérature, les paramètres de maille théorique du CuGaS₂ sont : $a = 5,35 \text{ \AA}$, $c = 10,48 \text{ \AA}$ avec $c/a = 1,98$ ^{89,90}. La structure cristalline du CuGaS₂, à l'instar des autres composés de la famille chalcopyrite, peut présenter jusqu'à douze défauts intrinsèques : trois défauts interstitiels (Cu_i, Ga_i, S_i), trois lacunes (V_{Cu}, V_{Ga}, V_S) et six anti-sites (Cu_{Ga}, Ga_{Cu}, Ga_S, S_{Ga}, S_{Cu}, Cu_S)⁹⁰. Le CuGaS₂ de composition stœchiométrique est intrinsèquement un semi-conducteur de type *p* en raison de la prédominance des lacunes acceptrices du cuivre (V_{Cu}) et d'anti-sites cuivre sur les sites gallium (Cu_{Ga})^{91–94}. Des changements dans la stœchiométrie du cristal peuvent modifier la prédominance de défauts et donc les propriétés du matériau. Pour les cristaux riches en cuivre, les défauts interstitiels (Cu_i) et les anti-sites cuivre sur les sites gallium (Cu_{Ga}) sont prédominants et favorisent la conductivité de type *p*. Dans le cas des cristaux riches en gallium, il y a prédominance des sites interstitiels donneurs (Ga_i) et des anti-sites gallium sur des sites cuivre (Ga_{Cu})^{84,85,91}, ce qui favorise l'obtention de semi-conducteurs de type *n*. Plusieurs travaux de recherche sur l'utilisation du CuGaS₂ comme matériau de photocathode pour la dissociation de l'eau (site de la réaction de dégagement de dihydrogène) ont été récemment rapportés^{85,93,95–99}. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été rapportée sur son utilisation comme photoanode (site de la réaction de dégagement de dioxygène).

L'originalité principale du présent travail réside dans le succès de la fabrication de nanocristaux de CuGaS_2 de type n en utilisant une technique de synthèse colloïdale permettant de contrôler la stœchiométrie du matériau et moins coûteuse que les méthodes physiques nécessitant des vides poussés et des températures extrêmes (au-delà de 1000 °C). Tel que mentionné précédemment, un excès de gallium par rapport au cuivre favorise l'obtention d'un matériau de type n . Dans ce cas, l'utilisation de CuGaS_2 comme photoanode dans une cellule de photoélectrolyse de l'eau pourrait permettre d'apporter une solution à la forte surtension associée à la réaction de dégagement de dioxygène, étape limitante du procédé.

1.10 Les méthodes de synthèse du CuGaS_2

Plusieurs études utilisant différentes voies de synthèse et de caractérisations du CuGaS_2 de structure chalcopyrite ont été rapportées dans la littérature^{87,97,99–102}, telles que *i*) le dépôt physique en phase vapeur^{99,100,102} (PVD : ensemble de méthodes de dépôt physique sous vide utilisées pour produire des films minces. Pendant le PVD, le matériau passe d'une phase condensée à une phase vapeur puis le retour à la phase condensée produit le film mince); *ii*) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD⁷⁶: méthode de dépôt sous vide utilisée pour produire des matériaux solides de haute qualité et de haute performance. Le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils, qui réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour produire le dépôt souhaité); *iii*) la voie solvothermale^{87,101} (elle consiste en une réaction chimique qui a lieu à une température proche ou supérieure de la température d'ébullition du solvant. Une pression importante se crée spontanément dans le réacteur fermé et permet d'augmenter la réactivité entre les précurseurs); et *iv*) l'électrodéposition⁹⁷. Toutes ces méthodes ont été utilisées pour la préparation de matériaux de type p . Yu *et al.*¹⁰⁰ ont synthétisé des nanocristaux de CuGaS_2 ($E_g = 2,4$ eV) préparés par PVD, et Jeong et Park¹⁰² ont obtenu des films minces de nanocristaux de CuGaS_2 préparés par CVD avec des paramètres de maille a et c correspondant respectivement à 5,37 Å et 10,54 Å avec

$c/a = 1,96$. Bien qu'intéressantes à l'échelle du laboratoire, ces techniques ne conviennent pas à une production à grande échelle en raison de leur coût élevé. De plus, les produits obtenus ont très souvent une large distribution de taille des cristaux (inhomogénéité des tailles) et présentent certaines impuretés servant de sites de recombinaisons des excitons photogénérés.

La synthèse des cristaux semi-conducteurs basée sur la méthode colloïdale est considérée comme une alternative moins coûteuse. D'autres avantages de cette méthode de synthèse en solution sont la possibilité de contrôler : *i*) la conductivité (*type n* ou *p*) du matériau, *ii*) la stoechiométrie en ajustant les ratios des cations et des anions lors de la synthèse, *iii*) la morphologie (forme et taille) en faisant varier le temps et la température du traitement thermique en solution, et *iv*) la cristallinité en faisant varier la température et le temps de recuit. Récemment, des nanocristaux de structure chalcopyrite de tailles et de formes bien définies et homogènes ont été préparés par voie colloïdale. C'est le cas notamment des travaux de Berestok *et al.*⁹³ et de Courtel *et al.*^{103,104} qui font état, respectivement, de la croissance de nanocristaux mésoporeux de CuGaS₂ de type *p* pour des applications photocatalytiques et de nanoparticules de CuInS₂ de type *n* pour des cellules photovoltaïques électrochimiques.

1.11 Objectifs du projet de doctorat

Le premier objectif du projet de doctorat est de mettre au point et d'optimiser la méthode de synthèse colloïdale de particules de CuGaS₂ avec un excès de gallium par rapport au cuivre (afin d'obtenir une conductivité *n*) en jouant sur les paramètres tels que le traitement thermique en solution, la température de recuit et l'atmosphère dans lequel le recuit s'effectue. Pour cela, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS) a été utilisée pour optimiser la température de recuit des échantillons. La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman ont permis d'étudier la

nature des phases cristallines, la taille des cristallites et la nature des vibrations des liaisons Cu-S et Ga-S. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) ont été employées pour étudier la morphologie des nanoparticules et pour confirmer les propriétés cristallines des échantillons. La dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) ont contribué à étudier les compositions de surface et de volume du matériau, respectivement. Pour sa part, la spectroscopie du photoélectron X (XPS) a permis d'étudier les degrés d'oxydation et la nature des éléments constitutifs du matériau en surface. La spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de déterminer les propriétés semi-conductrices du matériau telles que le niveau de Fermi, la densité de porteur de charge, les niveaux d'énergie du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence.

Le deuxième objectif de cette thèse consiste à étudier l'effet de la stœchiométrie du matériau semi-conducteur CuGaS_2 sur ses propriétés cristallines, morphologiques, chimiques de surface et de volume, optiques et électriques, afin de mieux comprendre les paramètres responsables de l'activité photocatalytique du matériau. Pour ce faire, trois ratios atomiques Ga/Cu ont été considérés: 1,02, 1,06 et 1,12.

Le troisième objectif de cette recherche consiste à fabriquer une photoanode, par étalement d'une suspension de CuGaS_2 sur un substrat conducteur quasi-transparent (FTO), dans le but d'optimiser le photocourant d'oxydation de l'eau en milieu alcalin (KOH 0,5 M, pH 13) (dégagement de dioxygène) en fonction de la stœchiométrie du matériau. Le milieu électrolytique a été choisi suite à une revue bibliographique et en tenant compte de sa conductivité ($\sigma = 16,1 \text{ S m}^{-1}$) afin de faciliter le transport ionique entre la photoanode et la contre-électrode de platine. Une fois ces différentes optimisations réalisées, l'étape ultime consistera à fabriquer une cellule photoélectrochimique de 100 mL étanche à un compartiment et comprenant trois électrodes : une électrode de travail (CuGaS_2), une électrode de référence et une contre-

électrode de platine. Cette dernière sera utilisée comme site de réduction des molécules d'eau à l'aide des électrons photogénérés.

CHAPITRE II

2. TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

2.1 Synthèse des nanocristaux de CuGaS_2

La méthode de synthèse employée dans ce travail est inspirée (adaptée) d'une méthode colloïdale mise au point dans notre laboratoire pour la préparation d'autres composés ternaires chalcopyrites tels que CuInS_2 et CuAgS_2 ^{103–105}. Les paramètres de synthèse ont été modifiés pour tenir compte des propriétés différentes du CuGaS_2 et des stœchiométries visées. La préparation des nanoparticules cristallines de CuGaS_2 s'effectue en trois étapes (Figure 2.1) : (i) obtention d'une suspension colloïdale du précurseur LiGaS_2 ; (ii) préparation des nanoparticules de CuGaS_2 ; (iii) recuit pour accroître la cristallinité du matériau semi-conducteur.

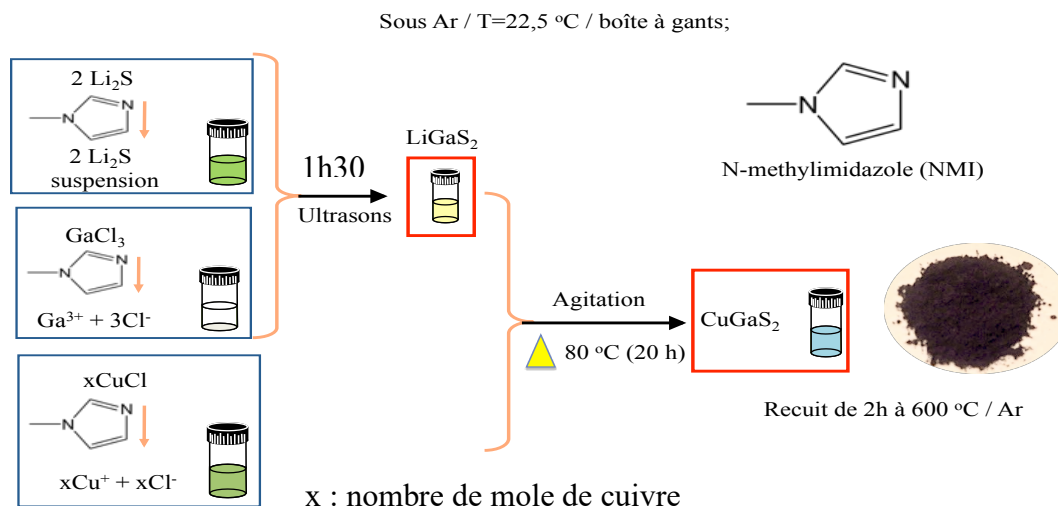


Figure 2.1. Étapes de la synthèse colloïdale du CuGaS_2 .

2.1.1 Synthèse du précurseur LiGaS_2

Dans une boîte à gants (Vacuum Atmospheres Company, NEXUS) sous atmosphère d'argon (99,998 %, Praxair), le précurseur LiGaS_2 a été obtenu en faisant réagir une solution (0,07 M, 115,71 mL) de trichlorure de gallium ($\text{GaCl}_3 \geq 99,99 \%$, Sigma Aldrich), préalablement préparée dans le N-Méthylimidazole (NMI, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, purifié par redistillation, Sigma Aldrich), avec une suspension (0,11 M, 147,27 mL) de sulfure de lithium (Li_2S 99,98 %, Sigma Aldrich) préparée dans le même solvant. Un excès de Ga par rapport à la teneur en cuivre permet de préparer des échantillons de CuGaS_2 avec une conductivité de type n , tandis que l'excès de S compense la perte de soufre (probablement sous forme de SO_2) lors du recuit à 600 °C.

Le réacteur contenant le mélange opaque de couleur bleu clair homogénéisé par agitation magnétique a ensuite été scellé hermétiquement, puis sorti de la boîte à gants pour être traité dans un bain ultrasons pendant 1 h 30 pour s'assurer d'une meilleure

réactivité. La suspension devient jaune transparent après le traitement, démontrant qu'une réaction chimique s'est produite :



2.1.2 Synthèse des nanocristaux de CuGaS₂

La solution du précurseur LiGaS₂ a ensuite été divisée en trois volumes égaux (87,66 mL) à l'intérieur de la boîte à gants maintenue sous argon. Un volume approprié (0,16 M, x mL) d'une solution de chlorure de cuivre dissous dans le NMI (CuCl ≥ 99,99 %, Sigma Aldrich) a ensuite été ajouté lentement à ces trois échantillons du précurseur afin d'obtenir les ratios atomiques Ga/Cu et S/Cu désirés. Chacun de ces mélanges a été agité magnétiquement, sorti de la boîte à gants puis traité thermiquement à 80 °C sur une plaque chauffante sous agitation constante pour favoriser la croissance des cristaux de CuGaS₂. La réaction chimique attendue (exemple d'une composition stœchiométrique) est présentée à l'Équation [2.2]:



Après 20 h de traitement thermique, les suspensions de CuGaS₂ ont été refroidies progressivement jusqu'à température ambiante, puis filtrées et rincées à plusieurs reprises à l'aide d'acétonitrile anhydre (ACS grade, Sigma Aldrich).

Les précipités brun-vert ont ensuite été séchés sous vide (200 mTorr) à 40 °C pendant 12 h, puis recuits sous flux d'argon à 600 °C pendant 2 h dans un four tubulaire programmable (MTI Corporation, OTF-1200X-III) suivant la rampe de température illustrée à la Figure 2.2. Les produits obtenus ont ensuite été utilisés sous forme de poudre ou de film mince pour fins de caractérisation.

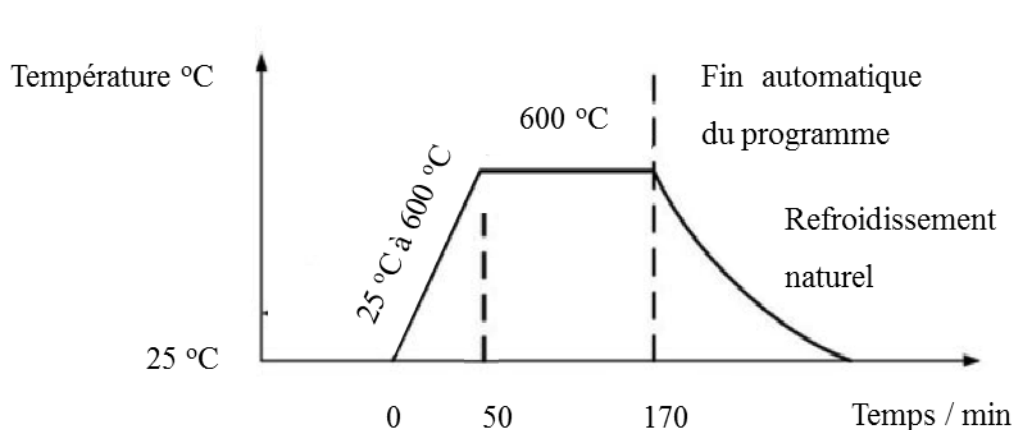


Figure 2.2. Rampe de température utilisée pour le recuit des échantillons de CuGaS_2 .

2.2 Caractérisations thermiques : analyse thermogravimétrique-MS

L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (TGA-MS) permet l'étude de la stabilité thermique d'échantillons et l'analyse des produits de décomposition obtenus sous divers environnements (air, He, N_2 , Ar, etc.). Pour ce projet, les analyses ont été effectuées sous hélium (débit de 100 mL/min) entre 29 °C et 900 °C (montée de 10 °C/min), en utilisant des coupoles en platine contenant environ 10 mg de poudre de CuGaS_2 non recuite. La décomposition thermique des échantillons a été étudiée à l'aide d'une thermobalance TA Instruments, TGA Q500/Discovery MS. La composante TGA-Q500 permet la mesure de la masse avec une sensibilité de 0,1 μg et une précision 0,01 %, et permet de contrôler la montée de la température jusqu'à 900 °C. L'instrument utilise un spectromètre de masse quadripôle relié au four de la composante TGA via une interface capillaire chauffée. Les analyses ont été exploitées principalement pour étudier les produits de décomposition des nanoparticules de CuGaS_2 dans le but d'optimiser la température de recuit (dans un environnement de gaz inerte) nécessaire à l'obtention d'échantillons bien cristallisés et sans phases secondaires.

2.3 Caractérisations cristallines

2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive et efficace pour caractériser les matériaux cristallins. La DRX permet d'étudier la structure cristalline d'un composé, d'évaluer la taille des cristallites d'une phase donnée et les paramètres de la maille élémentaire du cristal. Cette technique consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue (λ) (ondes k_0 illustrées à la Figure 2.3) et à mesurer l'intensité des rayons diffractés de même longueur d'onde (ondes k sur la Figure 2.3) et de phase homologue qui dépendent des propriétés structurales atomiques de la matière. La diffusion engendrée par la matière assure la rencontre des ondes qui sont en phase et diffusées par chaque atome. Chaque famille de plans cristallins qui diffractent donne lieu à une raie sur le diffractogramme à un angle 2θ qui dépend de la distance interréticulaire d_{hkl} (distance entre deux plans de la même famille); l'angle 2θ correspond à deux fois l'angle du faisceau incident avec le plan réticulaire (h, k, l). Les indices de Miller (h, k, l) définissent ces plans parallèles et équidistants de la maille élémentaire du cristal en désignant leur orientation dans l'espace. L'équation de Bragg [2.3]¹⁰⁶ montre la relation existant entre d_{hkl} et l'angle θ :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad [2.3]$$

où d_{hkl} est exprimé en nm, θ est donné en degré, n représente l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ désigne la longueur d'onde des rayons X incidents exprimée en nm. Par ailleurs, l'équation [2.4]¹⁰⁷ permet de déterminer les paramètres de maille d'un système cristallin tétragonal qui caractérise les matériaux chalcopyrites comme le CuGaS_2 et pour lequel $a=b \neq c$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [2.4]$$

Enfin, l'équation Debye-Scherrer [2.5]¹⁰⁸ peut être employée pour déterminer la taille moyenne des cristallites du matériau synthétisé (D) :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [2.5]$$

où D est exprimé en Å, λ représente la longueur d'onde des rayons X incidents également exprimée en Å, β correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction principal ((112) pour la phase chalcopryrite du matériau CuGaS₂) donnée en radians, et θ représente la moitié de l'angle de diffraction du pic (112) exprimé en degré.

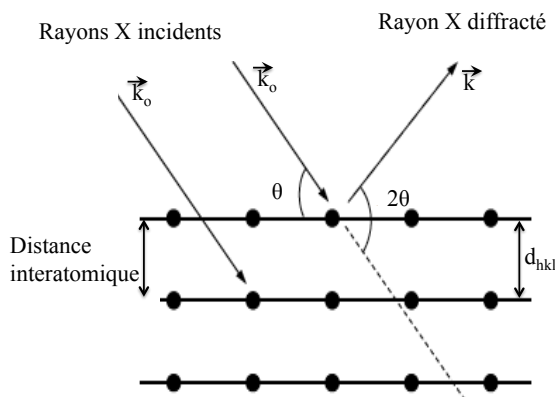


Figure 2.3. Phénomène de diffraction des rayons X.

Dans le cadre de cette étude, les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante sur des échantillons de poudre de CuGaS₂ ayant été recuite, à l'aide d'un diffractomètre Bruker, D8 Advance équipé d'une source de rayons X au cuivre (Cu- K _{α} : $\lambda = 1,5405$ Å). Les acquisitions ont été effectuées sur un domaine d'angles 2θ s'étendant de 10° à 90°, avec un pas de mesure de 0,02 °/s. L'intensité du courant du tube a été fixée à 40

mA et sa tension était de 40 kV. Les diffractogrammes ont été analysés avec le logiciel EVA (version 13.0) de Bruker.

2.3.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive basée sur l'interaction d'une lumière monochromatique avec la matière et de l'analyse de la lumière diffusée résultante. Les informations obtenues par le décalage de la fréquence de la lumière qui interagit avec l'échantillon permettent d'accéder aux vibrations moléculaires et de déterminer certaines propriétés du matériau, dont sa composition chimique et structure cristalline. La Figure 2.4 illustre le principe de la spectroscopie Raman.

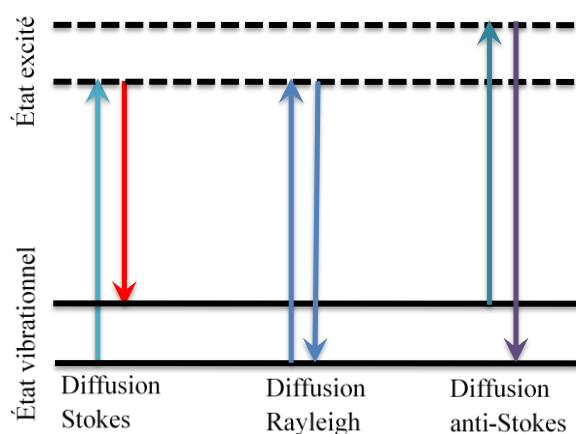


Figure 2.4. Principe de la spectroscopie Raman¹⁰⁹.

Pendant l'analyse, l'échantillon est excité par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, ce qui engendre l'émission d'une radiation dont la quasi-totalité est diffusée élastiquement sans changement d'énergie; cette radiation correspond à la diffusion Rayleigh. Toutefois, une infime partie de la radiation incidente est réémise avec une perte ou un gain d'énergie : c'est la diffusion Raman.

S'il y a perte d'énergie (fréquence de la lumière incidente plus grande que la fréquence du rayonnement diffusé), des bandes Stokes apparaissent. Dans le cas contraire (gain d'énergie), des bandes anti-Stokes apparaissent. Les bandes Stokes étant plus intenses que les bandes anti-Stokes, ce sont celles qui sont analysées.

Dans ce travail, les analyses ont été effectuées à l'aide d'un microscope Raman Renishaw InVia équipé d'une source laser possédant une longueur d'onde de 532 nm, dans le but de confirmer la structure chalcopyrite des particules de CuGaS_2 synthétisées et recuites, et de détecter la présence possible de phases secondaires. Les résultats ont été traités avec le logiciel Wire.

2.4 Propriétés chimiques de volume et de surface

2.4.1 Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) est une technique basée sur le couplage d'une torche à plasma (un gaz, généralement l'argon, ionisé par circulation à l'intérieur d'une bobine subissant un champ magnétique) et d'un spectromètre d'émission optique. Le plasma d'argon est utilisé à cause de sa stabilité vis-à-vis des autres éléments chimiques et du fait qu'il peut atteindre des températures très élevées, de l'ordre de 10 000 K. L'appareil ICP-OES est constitué de quatre grandes parties : *i*) le système d'introduction de l'échantillon, *ii*) le système d'atomisation et d'excitation, *iii*) le système optique, et *iv*) le système de détection. L'échantillon solubilisé en milieu acide est introduit dans l'appareil grâce à un échantillonneur relié à une pompe péristaltique qui permet de vaporiser l'échantillon au cœur du plasma d'argon qui l'atomise, l'ionise et l'excite. Le signal d'émission des éléments analysés est détecté à une longueur d'onde spécifique à chacun d'eux. Cet instrument permet de mesurer quantitativement la concentration des éléments contenus dans les échantillons (analyse de volume) dans une fourchette allant du ppb au ppm.

Les seuls éléments chimiques ne pouvant pas être dosés par cette technique sont l'hydrogène (H), le carbone (C), l'oxygène (O), l'azote (N) ainsi que les halogènes.

Dans ce projet, la quantification du cuivre (Cu), du gallium (Ga) et du soufre (S) a été effectuée afin d'établir la stœchiométrie des particules de CuGaS_2 synthétisées et recuites, considérant qu'un excès de gallium suggère une conductivité de type *n*, alors qu'un excès de cuivre propose une conductivité de type *p*. Les mesures ont été réalisées sur un appareil ICP-OES Agilent Technology 5100, et les longueurs d'onde suivantes ont été sélectionnées : $\lambda_{\text{Cu}} = 327,395 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ga}} = 294,363 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{S}} = 180,972 \text{ nm}$. Environ 2 mg de particules solides ont été préalablement dissoutes dans de l'eau régale préparée en mélangeant, sous agitation et pendant 24 h, trois volumes d'acide chlorhydrique (grade ACS, 37 %, Fisher Scientific) avec un volume d'acide nitrique (grade ACS, 68-70 %, Caledon Laboratories). Des étalons allant de 0 à 10 ppm, préparés dans une matrice de 5 % (v/v) de HNO_3 dans de l'eau nanopure, ont été utilisés pour l'évaluation des concentrations massiques des éléments chimiques Cu, Ga et S.

2.4.2 Spectroscopie du photoélectron X (XPS)

La spectroscopie du photoélectron X est une technique d'analyse non destructive qui permet d'analyser la composition de surface d'un échantillon sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm avec des conditions de vide correspondant à des pressions de l'ordre de 10^{-8} à $< 10^{-9}$ millibar afin de favoriser la transmission vers l'analyseur des photoélectrons émis provenant des couches internes de l'atome irradié. Des informations sur l'état d'oxydation et l'environnement chimique des éléments constitutifs de l'échantillon peuvent être obtenues. La technique XPS est basée sur l'interaction entre les photons provenant d'une source incidente de rayons X à faible énergie ($h\nu$) et la matière (Figure 2.5). Cet apport d'énergie à la matière rend instables les atomes qui la composent, provoquant l'éjection de photoélectrons caractérisés par

une énergie cinétique E_C dont la valeur dépend, outre de l'énergie incidente $h\nu$, de l'énergie de liaison de l'atome (E_L) et de la fonction travail du spectromètre (ϕ):

$$E_L = h\nu - E_C - \phi \quad [2.6]$$

L'énergie de liaison représente la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final de l'atome (énergie requise pour arracher le photoélectron de l'atome); elle est donc caractéristique de l'atome et de l'orbitale duquel l'électron a été émis. Ainsi, l'énergie de liaison permet de déterminer la nature chimique, l'état d'oxydation et l'environnement chimique (atomes voisins) des espèces présentes à la surface d'un échantillon. Par ailleurs, la fonction travail de l'instrument corrige les effets de l'environnement électrostatique dans lequel les électrons sont émis et mesurés.

Dans ce travail, les analyses ont été effectuées sur les particules de CuGaS_2 synthétisées et recuites en utilisant un spectromètre XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA) situé au Centre de recherche de l'Hôpital Saint-François d'Assise-Université Laval (CRSFA). Outre la détermination de l'état d'oxydation des éléments Cu, Ga et S du matériau, l'aire des pics obtenue à partir de la déconvolution des spectres en mode haute résolution des niveaux Cu $2p_{3/2}$, Ga $2p_{3/2}$ et S $2p_{3/2}$, et leurs facteurs de sensibilité, ont permis de calculer le ratio atomique Ga/Cu et S/Cu de surface des échantillons de différentes stœchiométries nominales. De plus, la formation d'oxydes métalliques (impuretés) a été investiguée.

L'appareil utilisé est équipé d'une source de rayons X (anode) en aluminium (Al), K_α (1486,6 eV) à 400 W, pour les spectres de survol et d'une anode de magnésium (Mg), K_α (1253,6 eV) à 300 W, pour les spectres en mode haute résolution. Les analyses n'ont pas demandé de compensation de charge (neutraliseur) et ont été effectuées à un angle de 45° par rapport à la surface de l'échantillon; la surface analysée était de 0,8 mm x

2 mm (0,016 cm²). Les spectres de survol ont été enregistrés pendant 10 min sur une gamme d'énergie comprise entre 0 et 1400 eV, et les spectres en mode haute résolution ont été effectués sur les atomes de carbone (C 1s), d'oxygène (O 1s), de cuivre (Cu 2p), de gallium (Ga 2p) et de soufre (S 2p) en utilisant l'orbitale 1s du carbone à 284,8 eV comme référence. La déconvolution des spectres et le traitement des données ont été faits en employant le logiciel CasaXPS (version 2.3.22).

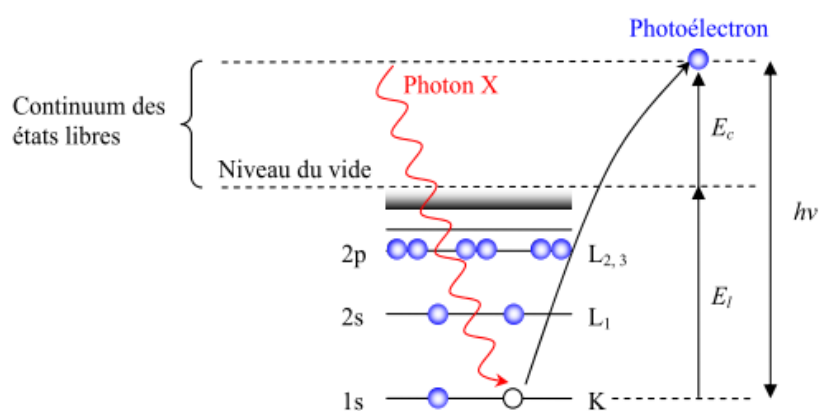


Figure 2.5. Processus physique impliqué en spectroscopie XPS¹¹⁰.

2.5 Propriétés optiques : Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique analytique qui étudie la proportion de l'intensité lumineuse incidente qui est absorbée à travers une solution colorée ou un film mince dans un domaine de longueurs d'onde couvrant l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge. La source d'énergie lumineuse permet des transitions électroniques au sein du matériau qui provoquent le passage d'un électron d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie E_2 plus élevée; l'électron se retrouve alors dans un état excité. La longueur d'onde absorbée est définie par la différence entre ces deux niveaux d'énergie. En faisant varier la longueur d'onde de la lumière incidente, des spectres de variation d'absorbance (égale au logarithme du rapport de l'intensité de

la lumière incidente sur celle de la lumière transmise) en fonction de la longueur d'onde sont enregistrés. Dans le cas des semi-conducteurs, la transition électronique se fait de la bande de valence à la bande de conduction. Dans ce cas, le mode de transition optique du matériau (direct ou indirect) ainsi que la valeur de l'énergie de sa bande interdite (E_g) peuvent être déterminés à l'aide de la théorie de Tauc-Davis-Mott ⁹⁷ :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad [2.7]$$

où α est le coefficient d'absorption du matériau (cm^{-1}), $h\nu$ est l'énergie du photon incident (h étant la constante de Planck : $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ou $4,136 \times 10^{-15} \text{ eV s}$, et ν la fréquence de la lumière absorbée), E_g est la bande interdite (différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction), n est un indice qui détermine le type de transition optique ($n = 1/2$ ou 2 correspondant, respectivement, aux transitions directes ou indirectes permises ; voir la section 1.6 pour les définitions), et A est une constante dont l'unité dépend de la valeur de n ($\text{eV}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ si $n = 1/2$ ou $\text{eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ si $n = 2$). L'extrapolation de la section linéaire de la courbe de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ en fonction de $h\nu$ permet de déterminer E_g (valeur de $h\nu$ lorsque $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$).

Le coefficient d'absorption (α) à une longueur d'onde donnée peut être estimé à l'aide de la relation 2.8 :

$$\alpha = 2,303 \frac{Abs}{d} \quad [2.8]$$

où Abs est l'absorbance mesurée et d représente l'épaisseur du film semi-conducteur analysé ($\sim 1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$) tel que déterminée avec un pied à coulisse de précision 0,05 mm. Les films minces de CuGaS_2 ont été préparés à température ambiante par la méthode d'étalement sur une lamelle de verre préalablement nettoyée à l'eau nanopure au bain ultrasons. Pour ce faire, après agitation magnétique pendant 20 heures d'une suspension de particules semi-conductrices dans l'acétonitrile anhydre ($0,2 \text{ mg}/\mu\text{L}$),

quelques gouttes ont été déposées sur un substrat de verre puis étalées avec une pipette Pasteur jusqu'à la formation d'un film mince homogène après évaporation du solvant. Pour ce projet, un spectromètre Perkins Elmer Lambda 750 a été utilisé sur un intervalle de longueurs d'onde compris entre 200 et 800 nm, accompagné du logiciel WinUV pour le traitement des données. Un substrat de verre identique à celui employé pour la déposition des films a servi de référence pour les mesures.

2.6 Caractérisations morphologiques

Les caractérisations morphologiques permettent d'avoir accès de manière directe à la morphologie et la topographie d'un échantillon solide, tel que des particules cristallines, incluant la taille des particules et de leurs agglomérats. Dans ce projet, nous nous intéressons à la microscopie électronique à transmission et à balayage. Le microscope électronique est constitué essentiellement d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons est concentré par des lentilles électromagnétiques en un faisceau très étroit pour exciter l'objet à étudier.

L'interaction entre le flux d'électrons primaires et l'échantillon génère différentes catégories d'émissions qui sont produites simultanément. Parmi celles-ci, on retrouve par exemple les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les photons X, les électrons transmis et les électrons diffusés représentés à la Figure 2.6. Ces émissions sont accélérées vers des détecteurs sélectifs qui les transforment en signal électrique afin d'obtenir des images en trois dimensions de la surface. Selon la nature des émissions analysées, on parlera par exemple de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la microscopie électronique à transmission (MET) ou de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

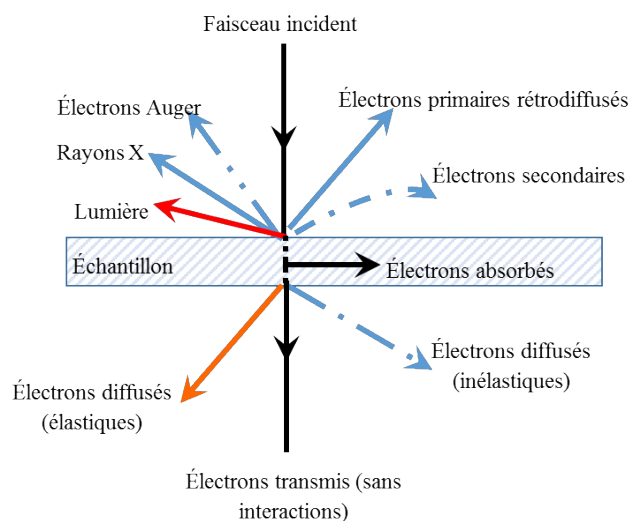


Figure 2.6. Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un échantillon¹¹¹.

2.6.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de caractérisation plus locale qui donne accès à la morphologie et à la taille des particules nanométriques ainsi qu'à leurs propriétés cristallines. Dans le cas d'une analyse MET, lorsque le faisceau électronique primaire interagit avec l'échantillon, le faisceau d'électrons transmis à travers l'échantillon ultra mince est analysé. Un détecteur d'électrons permet de les capter et de les transformer en image sur un écran observable par l'utilisateur; la résolution spatiale de l'image est excellente, de l'ordre de 1 à 2 Å. D'autres fonctionnalités sont disponibles, comme l'analyse chimique, la diffraction électronique ou encore l'imagerie à haute résolution (MET-HR). Pour l'analyse chimique, le microscope électronique peut être équipé d'un détecteur de rayons X (EDS) capable d'analyser les émissions de rayons X suite au rayonnement d'électrons primaires (voir la section 2.6.2 pour plus de détails). Pour des matériaux cristallins à analyser, la diffraction électronique et l'imagerie à haute résolution sont des outils

exploitables pour confirmer la cristallinité et déterminer les paramètres cristallographiques du matériau (comme les plans de diffraction et leur distance interréticulaire, d_{hkl}). La diffraction des électrons par le réseau cristallin de l'échantillon fournit un cliché de diffraction lorsque les conditions de Bragg sont respectées (Équation 2.3). Les clichés de diffraction sont des spots du réseau réciproque qui forment des cercles concentriques dont les diamètres (D) sont exprimés en cm^{-1} et permettent de remonter à la structure cristalline à partir de la relation $d_{hkl} = 1/D$. D'autre part, une partie de ces faisceaux diffractés peuvent interférer avec le faisceau transmis, et donner des images de haute résolution permettant d'observer les plans de diffraction et d'accéder aux distances interréticulaires par mesure directe sur l'image à l'échelle à partir d'un logiciel de traitement d'image tel que *Image J*.

Dans ce travail, les analyses en microscopie électronique à transmission (MET et MET-HR) ont été effectuées avec un appareil Jeol JEM-2100F équipé d'un canon à effet de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV et une résolution en imagerie de 0,1 nm. Cet appareil est également équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse chimique. Les échantillons à analyser ont été soigneusement préparés. Les particules de CuGaS_2 ont d'abord été broyées finement, puis dispersées dans de l'éthanol (95 % Vol., Commercial Alcohols) à l'aide d'un bain à ultrasons. La suspension obtenue a ensuite été déposée sur une grille de platine d'environ 1 mm d'épaisseur et introduite dans l'enceinte du microscope après évaporation du solvant.

2.6.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil qui permet de sonder la morphologie/topographie de surface et la composition chimique d'un échantillon sur une superficie assez large et représentative de l'échantillon; la résolution spatiale est de l'ordre de 100 nm. Comme mentionné précédemment, l'interaction entre le flux

d'électrons primaires et l'échantillon génère différentes catégories de signaux (Figure 2.6). Plusieurs modes d'observation sont possibles, selon les informations qui nous intéressent et selon l'énergie des électrons détectés. La profondeur de détection et la résolution spatiale dépendent de l'énergie du rayonnement. La détection des électrons secondaires fournit de l'information sur la topographie et la morphologie de l'échantillon pendant que la détection d'électrons rétrodiffusés permet l'étude du contraste chimique: c'est le contexte d'une analyse MEB. Suite à l'irradiation par un faisceau électronique, un électron d'une couche interne d'un atome est éjecté (électron secondaire), créant un vide qu'un électron d'une couche plus externe vient combler. Il en résulte une émission de rayon X dont l'énergie est caractéristique de l'élément analysé : c'est le principe de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Le résultat est donné sous forme de spectre, dont l'aire des différents signaux permet de remonter à la proportion des éléments constitutifs de l'échantillon utile à la détermination de la composition chimique et du rapport atomique des éléments présents dans l'échantillon analysé (analyse semi-quantitative).

Dans ce projet, un microscope électronique à balayage JEOL JSM840 opérant à une tension d'accélération de 15 kV a été utilisé. Cet appareil offre la possibilité d'obtenir des images grâce à un détecteur d'électrons secondaires pour déterminer la topographie et la morphologie de l'échantillon. De plus, il est équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour le contraste chimique. Le microscope est également équipé d'un détecteur de rayons X (X-Max Silicon Drift Detector, Oxford instruments) pour l'analyse EDS. Les particules de CuGaS_2 recuites, déposées sur un porte-objet en carbone (pour assurer la conduction électronique), ont été placées dans l'enceinte du microscope sous un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar, puis bombardées par un faisceau d'électrons accélérés (source primaire).

2.7 Caractérisations électrochimiques

2.7.1 Généralités sur le système électrochimique

Un système électrochimique comprend un milieu électrolytique qui assure la conduction ionique entre deux électrodes interconnectées, soit l'anode (siège de la réaction d'oxydation) et la cathode (siège de la réaction de réduction). Dans un système à deux électrodes, une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes et le courant associé à la perturbation est mesuré (toujours entre les électrodes). Il est également possible d'imposer un courant entre les électrodes et de mesurer la différence de potentiel résultante. Une troisième électrode, appelée électrode de référence et positionnée à proximité de l'électrode de travail (celle à l'étude), peut être employée pour imposer un potentiel connu à cette dernière; le courant résultant est toujours mesuré entre l'anode et la cathode.

À la surface des électrodes se produisent des réactions d'oxydoréduction :



où Ox et Red représentent, respectivement, les espèces oxydées et réduites d'un couple redox contenu dans le milieu électrolytique ou dans la structure du matériau d'électrode. Lorsqu'une réaction électrochimique se produit à l'interface électrode/milieu électrolytique, des charges sont échangées et on distingue deux types de processus. D'une part, les processus faradiques rassemblent les réactions avec transfert d'électrons telles que les réactions d'oxydoréduction; le courant faradique est symbolisé par I_F . D'autre part, les processus non faradiques (capacitifs) sont liés à l'existence d'une double couche électrique associée à l'accumulation de charges électriques de signes opposés de part et d'autre de l'interface électrode/milieu électrolytique; le courant capacitif est symbolisé par I_C . Le courant total résultant (I_T)

est donc égal à la somme $I_C + I_F$. Par convention, le courant circulant entre les deux électrodes sera positif si les électrons passent du milieu électrolytique à l'électrode dans une réaction d'oxydation. Inversement, le courant sera négatif si l'espèce électroactive est réduite ; les électrons passent alors de l'électrode au milieu électrolytique.

2.7.2 Préparation des électrodes de travail

Pour les caractérisations électrochimiques du matériau semi-conducteur CuGaS_2 , des films d'une épaisseur de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ ont été préparés sur des substrats de verre conducteur FTO (oxyde d'étain dopé au fluor, résistivité de surface de $8\ \text{ohms/square}$, Sigma Aldrich) préalablement taillés de surface géométrique totale de $2\ \text{cm}^2$) et nettoyés adéquatement. Le processus de lavage s'effectue en trois étapes de 30 min dans un bain ultrasons, soit un lavage à l'eau savonneuse (micro-90, Sigma-Aldrich), suivi d'un lavage à l'acétone (grade ACS, Sigma Aldrich) et d'un rinçage à l'eau nanopure. Les substrats de verre FTO sont séchés à $40\ ^\circ\text{C}$ avant utilisation. La déposition des films semi-conducteurs a été réalisée à partir d'une suspension de nanoparticules de CuGaS_2 ($50\ \text{mg}$: $98\ \%$ m/m de matériau actif) dans une solution composée de $0,5\ \%$ m/v ($1,02\ \text{mg}$) de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF, $M \approx 534\ 000\ \text{g/mole}$, Sigma Aldrich) dans $204\ \mu\text{L}$ de 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP, $\geq 99\ \%$, Sigma Aldrich). La suspension est mélangée au bain à ultrasons avant d'être utilisée pour la formation des dépôts. Le PVDF, correspondant à $2\ \%$ des matières solides, joue le rôle de liant pour assurer une meilleure adhérence des particules de CuGaS_2 à la surface du substrat FTO ; sa teneur doit être limitée à $2\ \%$ pour ne pas augmenter la résistivité des films déposés.

Pour les mesures photoélectrocatalytiques, les films minces de CuGaS_2 ont été préparés à partir d'une suspension de nanoparticules de CuGaS_2 composée de $100\ \%$ de matière active (CuGaS_2) dans du NMP. Dans les deux cas (caractérisations électrochimiques et mesures photoélectrocatalytiques), les électrodes de travail de surface géométrique 1

cm^2 ont été obtenues par étalement de la suspension sur la surface conductrice du substrat FTO. Pour ce faire, un volume de 5 μL de la suspension a été déposée goutte à goutte sur la surface propre du substrat à l'aide d'une pipette Pasteur. Les films déposés ont ensuite été séchés à 40 °C sous vide (200 mTorr) pendant 24 h. Pour assurer une étanchéité et éviter les contacts non désirés entre le fil métallique de connexion de l'électrode de travail et la solution électrolytique, un ruban de Teflon a été utilisé (Figure 2.7).



Figure 2.7. Électrode typique préparée pour les mesures électrochimiques et photoélectrocatalytiques.

2.7.3 Cellule électrochimique

Dans le cas de notre étude, nous avons employé un système électrochimique à trois électrodes pour toutes nos mesures avec une cellule conique en verre à trois entrées de 100 mL (Figure 2.8). Tel que présenté précédemment, l'électrode de travail est constituée d'un film mince de CuGaS_2 déposé à la surface d'un substrat de verre conducteur FTO. L'électrode de référence, positionnée tout près de l'électrode de travail, est une électrode Ag/AgCl (3 M KCl , BASi Inc.) en milieu aqueux dont le potentiel correspond à 0,21 V vs l'Électrode Normale d'Hydrogène, E.N.H., et la contre-électrode est une grille de platine (100 mesh, 99,9 %, Sigma Aldrich) d'une surface géométrique de $\sim 4 \text{ cm}^2$. Cette configuration permet de maintenir l'électrode de référence à un potentiel constant pendant toute la mesure en évitant de faire passer

un courant trop grand à travers celle-ci. Un potentiostat permet d'imposer un potentiel bien contrôlé à l'électrode de travail et de mesurer le courant circulant entre cette électrode et la contre-électrode suite à la perturbation. Le milieu électrolytique employé pour toutes les mesures est une solution aqueuse de KOH 0,5 M (pH $\sim$ 13) préparée à partir de pastilles de KOH (grade ACS, 85 %, Sigma Aldrich).

Dans ce projet, quelques techniques de caractérisation électrochimiques et photoélectrocatalytiques ont été utilisées telles que la voltampérométrie cyclique et linéaire, et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

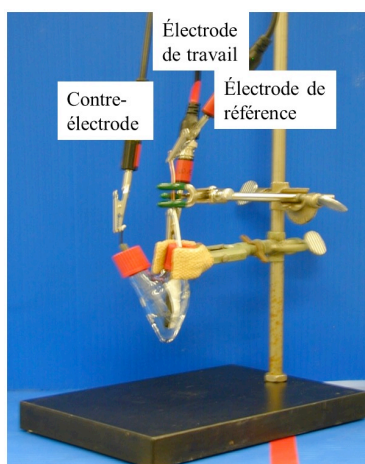


Figure 2.8. Illustration de la cellule électrochimique à trois électrodes employée dans ce projet.

2.7.4 La voltampérométrie cyclique (VC)

La mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence renseigne sur les caractéristiques des réactions électrochimiques qui ont lieu, et permet de déterminer les domaines de stabilité de certaines électrodes et/ou des électrolytes employés. La détermination expérimentale hors équilibre de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par

l'obtention de courbes dites voltampérométriques. Dans une expérience de voltampérométrie cyclique, le potentiel est varié linéairement en fonction du temps (t) sur un intervalle compris entre E_0 (potentiel initial) et un potentiel d'inversion (E_{inv}) qui correspond au potentiel à partir duquel la direction de la variation du potentiel est changée. Le premier cycle se termine lorsque le potentiel revient au point initial E_0 (voir la Figure 2.9a). La variation du potentiel est réalisée à une certaine vitesse, appelée vitesse de balayage (v), exprimée en millivolts par seconde (mV/s) et dont la valeur dépend de l'application visée. Le potentiel de l'électrode de travail à un instant précis $V(t)$ est donné par la relation [2.10] :

$$V(t) = E_0 \pm vt \quad [2.10]$$

Le courant généré par la perturbation est mesuré sur le même intervalle de potentiel. À titre d'exemple, la Figure 2.9b présente le voltampérogramme cyclique d'un système électrochimique contenant un couple redox et associé à la variation de potentiel représentée à la Figure 2.9a. Le balayage en potentiel engendre des réactions d'oxydoréduction illustrées par des vagues d'oxydation ($Red \rightarrow Ox + ne^-$ lors du balayage d'aller de E_0 à E_{inv}) et de réduction ($Ox + ne^- \rightarrow Red$ lorsque le potentiel se déplace de E_{inv} à E_0). Ainsi, les espèces formées par oxydation des espèces réduites (courant de pic anodique, i_{pa} , obtenu au potentiel 4) lors du balayage d'aller sont réduites (courant de pic cathodique, i_{pc} , obtenu au potentiel 2) au cours du balayage de retour. La diminution des courants d'oxydation et de réduction au-delà des potentiels de pic s'explique par la diminution importante de la concentration des espèces électroactives correspondantes à proximité de l'électrode (courant alors contrôlé par la diffusion des espèces électroactives vers l'interface électrode/solution où a lieu la réaction). Les courants non nuls observés aux potentiels E_0 et E_{inv} correspondent aux courants capacitifs cathodique et anodique qui dépendent de la surface électrochimiquement active (et donc de la rugosité) de l'électrode.

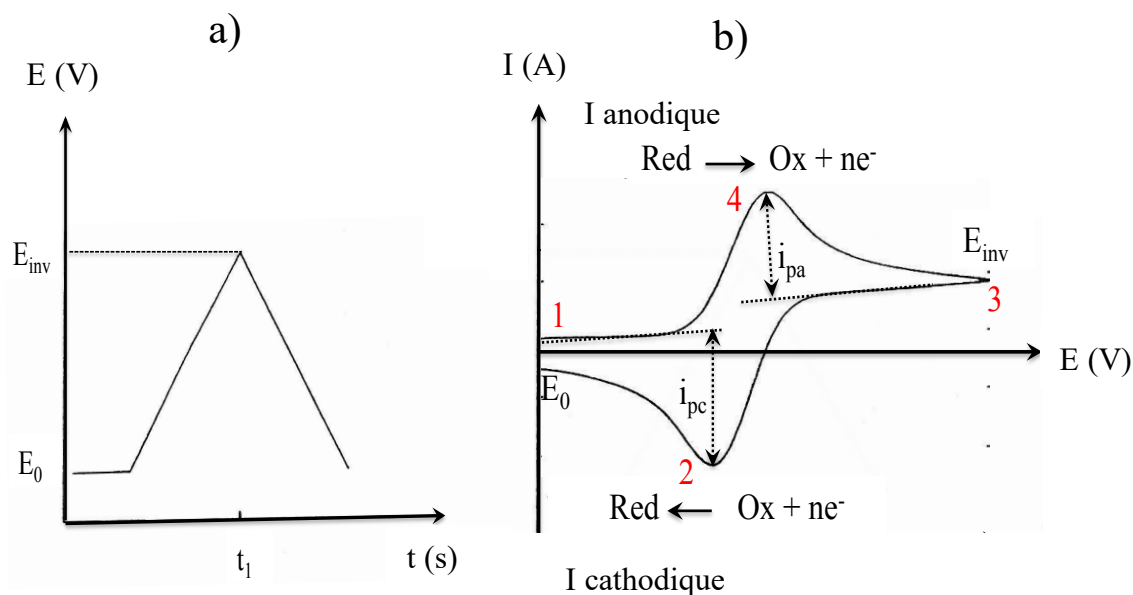


Figure 2.9. Illustration du principe de la voltampérométrie cyclique : a) schématisation du balayage cyclique de potentiel en fonction du temps ; b) représentation du courant produit en fonction du potentiel.

Dans ce travail, les mesures voltampérométriques ont d'abord été réalisées dans l'intervalle de potentiel compris entre -1,5 V et 1,5 V vs Ag/AgCl pour définir la plage de potentiel où la contribution du courant capacitif est dominante. Une fois cette étude effectuée, des mesures utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées à des potentiels situés à l'intérieur de la zone capacitive (-0,5 V vs Ag/AgCl par exemple) pour élucider les propriétés capacitives de l'interface semi-conducteur/milieu électrolytique (voir la section 2.7.5). De plus, tel qu'il sera précisé à la section 2.8, la voltampérométrie linéaire a été employée entre -0,05 et 0,45 V vs Ag/AgCl pour observer les différences d'efficacité photoélectrocatalytique des films semi-conducteurs de différentes stœchiométries pour la réaction de dégagement de l'oxygène. Un multipotentiostat Solartron 1470 contrôlé par le logiciel d'acquisition

des données CorrWare (version 2.80, Scribner Associates, inc) a été employé. Le logiciel CorrView (version 2.70, Scribner Associates, inc) a servi à traiter les données.

2.7.5 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est une méthode de caractérisation non destructive orientée vers l'étude des processus faradiques (tel que le transfert de charge lors de réactions d'oxydoréduction) et non faradiques (tels que la résistance du milieu électrolytique contenu entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, l'adsorption d'espèces à la surface de l'électrode de travail, la capacité de la double couche électrique et le transfert de masse lié à la diffusion d'espèces électroactives). Cette technique consiste à appliquer un potentiel constant à l'électrode de travail, auquel est superposée une tension sinusoïdale E_{we} , de fréquence variable f et de faible amplitude V_a (Équation [2.11]), puis à analyser la réponse de cette perturbation électrique qui prend la forme d'un courant sinusoïdal I_{we} possédant une amplitude I_a et un angle de phase φ par rapport à la tension imposée (Équation [2.12] et Figure 2.10).¹¹²

$$E_{we} = V_a \sin(\omega t) \quad [2.11]$$

$$I_{we} = I_a \sin(\omega t + \varphi) \quad [2.12]$$

où E_{we} et V_a sont exprimés en volts, I_{we} et I_a sont donnés en ampères (A), ω est la fréquence angulaire exprimée en radians ($\omega = 2\pi f$, où f est la fréquence donnée en s^{-1}), t est le temps exprimé en secondes et φ est donné en radians.

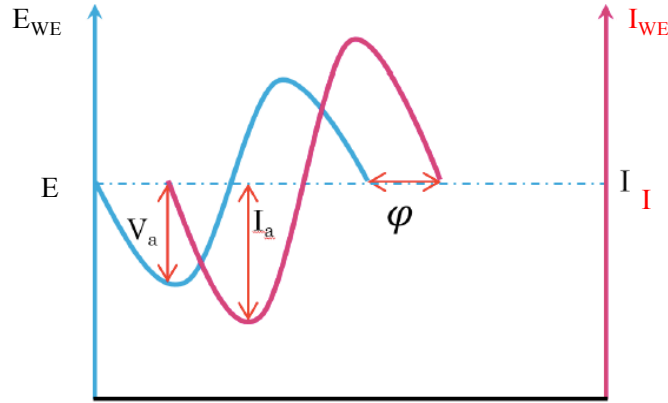


Figure 2.10. Réponse d'un système électrochimique générée sous la forme d'un courant I_{we} avec un angle de phase φ après l'imposition d'une tension sinusoïdale E_{we} ¹¹³. I_a et V_a représentent les amplitudes du courant sinusoïdal et de la tension sinusoïdale imposée, respectivement.

Les réponses qui découlent de la perturbation électrique permettent d'interpréter les processus faradiques et non faradiques se déroulant à l'interface électrode/milieu électrolytique. L'impédance Z_{we} du système perturbé est définie en fonction de E_{we} et I_{we} par analogie à la loi d'Ohm¹¹³ :

$$Z_{we} = \frac{E_{we}}{I_{we}} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} = Z_0(\cos(\varphi) + j \sin(\varphi)) \quad [2.13]$$

$$Z_{we} = Z_{re} + jZ_{im} \quad [2.14]$$

où Z_{we} est donné en ohm (Ω), tout comme Z_0 qui représente son amplitude, φ est le décalage de phase (rad), j représente le nombre imaginaire ($j^2 = -1$), et Z_{re} et Z_{im} sont respectivement les composantes réelles et imaginaires de l'impédance totale du système.

L'impédance est un concept plus complexe que la résistance, qui ne dépend pas de la fréquence et dont les signaux d'entrée et de sortie sont toujours en phase. Au contraire, les valeurs d'impédance dépendent beaucoup de la fréquence utilisée. Dans le but de mieux interpréter les valeurs d'impédance obtenues dans différentes conditions, des modèles pouvant représenter les circuits électriques équivalents aux systèmes électrochimiques analysés ont été établis. Un diagramme de Nyquist illustre la partie imaginaire de l'impédance ($-Z_{im}$), qui représente la composante capacitive du circuit, en fonction de sa partie réelle (Z_{re}) qui représente sa composante résistive; la Figure 2.11a est un exemple. Chaque point sur ce diagramme correspond à une fréquence, les hautes fréquences se situant aux plus faibles valeurs de Z_{re} .

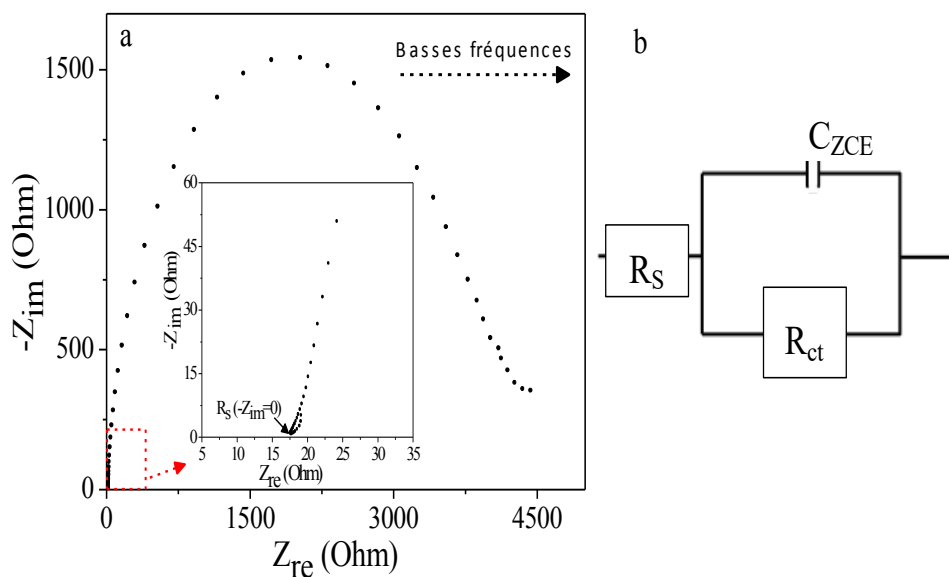


Figure 2.11. a) Diagramme de Nyquist typique obtenu dans ce travail pour le semi-conducteur CuGaS_2 immergé dans une solution aqueuse alcaline, et b) circuit électrique équivalent de l'interface semi-conducteur/milieu électrolytique correspondant.

Dans le cas de la Figure 2.11a, qui illustre un diagramme de Nyquist typique obtenu dans ce projet, le circuit électrique équivalent est composé d'une résistance en série (R_s), connectée en série avec la capacité de la zone de charge d'espace du semi-conducteur (C_{ZCE}) branchée en parallèle avec une résistance au transfert de charge (R_{ct}) qui est associée à une réaction de transfert d'électron (Figure 2.11b). R_s comprend la résistance du milieu électrolytique contenu entre l'électrode de CuGaS_2 et l'électrode de référence Ag/AgCl , la résistance du matériau semi-conducteur et celle des contacts électriques. La Figure 2.11a n'est utilisée ici que pour expliquer certaines notions reliées aux mesures d'impédance et ne sera pas exploitée quantitativement dans ce chapitre d'introduction. Pour une capacité pure et un matériau lisse (cas idéal), le diagramme de Nyquist montre une droite perpendiculaire à l'axe des Z_{re} le long de l'axe des Z_{im} (correspondant à $Z_{re} = 0$). En pratique cependant, cette droite est inclinée vers la droite (illustrant une capacité qui fuit) et dépend du potentiel appliqué à l'électrode semi-conductrice. Dans le cas d'un système purement capacitif, la résistance R_{ct} devient infinie.

À la Figure 2.11a, l'intersection de la courbe du diagramme aux hautes fréquences avec l'axe des abscisses définit la résistance en série R_s , alors qu'aux basses fréquences, l'intersection de la courbe lissée correspond à $R_s + R_{ct}$ et permet d'obtenir la résistance au transfert de charge R_{ct} . Tel que discuté à la section 1.5.2, la capacité de l'interphase semi-conducteur/milieu électrolytique ($C_{interphase}$) est constituée de 3 capacités en série, soit la capacité de la zone de charge d'espace du semi-conducteur (C_{ZCE}), la capacité de la couche de Helmholtz (C_H) et la capacité de la couche diffuse de Gouy-Chapman (C_{GC}). Dans un électrolyte concentré, $C_{interphase} \approx C_{ZCE}$. Rappelons que cette approximation se justifie par la faible épaisseur des couches de Helmholtz et de Gouy-Chapman dans ces conditions, qui se traduit par valeurs de C_H et de C_{GC} très élevées par rapport à C_{ZCE} .

Dans le cadre de ce projet, nous avons utilisé la S.I.E. pour caractériser les propriétés semi-conductrices des films de CuGaS_2 (type de conductivité [n ou p], niveau de Fermi, densité des porteurs de charge majoritaire, énergie du bas de la bande de conduction [type n] ou du haut de la bande de valence [type p]), et pour déterminer leur surface électrochimiquement active. Les mesures ont été réalisées à l'aide du multipotentiostat Solartron 1470 associé à un analyseur de fréquences Solartron 1255B. Pour la détermination des propriétés semi-conductrices, le potentiel appliqué aux films de CuGaS_2 a été varié entre 0,3 et -1,3 V vs Ag/AgCl par segments de 50 mV, avec une perturbation sinusoïdale superposée d'une amplitude de 10 mV. Une plage de fréquence comprise entre 1 MHz et 0,1 Hz a été employée, et la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance ($|Z_{im}|$) correspondant à une fréquence de 1000 Hz a été utilisée pour calculer la capacité de la zone de charge d'espace (C_{ZCE}) des matériaux semi-conducteurs aux différents potentiels d'électrode, à l'aide de l'Équation [2.15] :

$$C_{ZCE} = \frac{1}{2\pi f |Z_{im}|} \quad [2.15]$$

où $C_{ZCE} \approx C_{interphase}$. Pour chaque potentiel appliqué, un diagramme de Nyquist est donc obtenu et traité. Une fréquence de 1000 Hz a été choisie afin de se soustraire aux réponses instables du système observées à plus haute fréquence et de minimiser l'impact des états de surface (imperfections à la surface du matériau) qui pourraient perturber les mesures à basse fréquence. En effet, à basse fréquence, lorsque $R_{ss}C_{ss} < 1/f$ (où R_{ss} et C_{ss} représentent, respectivement, la résistance et la capacité des états de surface), les états de surface ont le temps de relaxer entre chaque cycle de tension sinusoïdale superposée.

Les valeurs de C_{ZCE} ont été utilisées pour construire les graphes de Mott-Schottky (C_{ZCE}^{-2} en fonction du potentiel appliqué) nécessaires à l'obtention des propriétés semi-conductrices des films de CuGaS_2 (voir section 1.5.2): type de conductivité (n ou p),

niveau de Fermi $E_{F,sc}$ via le potentiel de bande plate V_{bp} , densité des porteurs de charge majoritaire (n_D [niveaux donneurs d'électrons] pour un type n ou n_A (niveaux accepteurs d'électrons] pour un type p), et énergie du bas de la bande de conduction, E_c (type n) ou du haut de la bande de valence, E_v (type p). L'information sur l'énergie de la bande interdite (E_g) obtenue via les mesures d'absorption UV-Vis (section 2.5) permet alors de construire le diagramme de niveau d'énergie des matériaux semi-conducteurs étudiés. Dans ce travail, la dispersion en fréquence des courbes de Mott-Schottky ne sera pas traitée bien qu'elle soit observée pendant les mesures de capacités en fonction du potentiel. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés, respectivement, avec les logiciels ZPlot (version 2.80, Scribner Associates, inc) et ZView (version 2.70, Scribner Associates, inc)) sous environnement Windows.

La S.I.E. a également été employée pour déterminer la surface électrochimiquement active (A_{active}) des films semi-conducteurs étudiés, utile pour l'évaluation de la densité des porteurs de charge majoritaires (voir Équation [1.23]). Cette évaluation requiert d'abord la mesure de la capacité de la couche de Helmholtz (C_H) située à l'intérieur du milieu électrolytique, à proximité de l'interface avec le matériau semi-conducteur. C_H a été obtenue à l'aide de l'Équation [2.16] :

$$C_H = \frac{1}{2\pi f|Z|} \quad [2.16]$$

où $|Z|$ représente la grandeur du vecteur impédance donnée par le diagramme de Bode ($\log |Z|$ vs $\log f$) enregistré à un potentiel situé dans la zone capacitive de l'électrode (absence de courant faradique); cette zone est obtenue à partir d'un voltampérogramme cyclique. Lorsque la fréquence angulaire $\omega = 2\pi f = 1$, correspondant à une fréquence de 0,16 Hz, $C_H = 1/|Z|$. Le facteur de rugosité des films semi-conducteurs (F.R.) est donné par l'Équation [2.17] :

$$F.R. = \frac{A_{active}}{A_{géométrique}} = \frac{C_H}{C_{H,sc\ lisse}} \quad [2.17]$$

où A_{active} , $A_{géométrique}$, C_H et $C_{H,sc\ lisse}$ représentent, respectivement, la surface électrochimiquement active et la surface géométrique du film semi-conducteur, la capacité effective de la couche de Helmholtz et la capacité de la couche de Helmholtz pour un échantillon semi-conducteur lisse^{114,115}, estimée égale à 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour CuGaS_2 . L'Équation [2.17] permet alors de déterminer A_{active} .

2.8 Caractérisations photoélectrocatalytiques

Les mesures photoélectrocatalytiques ont été réalisées en employant la même cellule à 3 électrodes que celle utilisée pour les caractérisations électrochimiques : électrode de travail constituée d'un film mince de CuGaS_2 déposé par étalement sur un substrat de verre conducteur FTO ($A_{géométrique} \sim 1\text{ cm}^2$), électrode de référence Ag/AgCl en milieu aqueux (KCl 3 M) et contre-électrode de platine (grille de 100 mesh, $A_{géométrique} \sim 4\text{ cm}^2$). Une solution aqueuse de KOH 0,5 M ($\text{pH} \sim 13$) a servi de milieu électrolytique.

Le système d'illumination comprenait un simulateur solaire (Sciencetech SS0.5KW) contenant une lampe à arc au xénon à haute pression dont l'intensité lumineuse, fixée à 100 mW/cm^2 , était contrôlée par le module Sciencetech FS-02 Feedback/Stabilizer. Un filtre solaire Air Mass 1.5 Global (AM1.5G) a permis de simuler la distribution spectrale du soleil dont les rayons traversent la couche atmosphérique à un angle de 48,2° par rapport au zénith; il s'agit du spectre standard pour représenter la lumière du soleil. L'intensité de la lumière a été calibrée à l'aide d'un photomètre Li-250A (Li-COR, Inc.). Le simulateur solaire était équipé d'un volet électronique (Sciencetech SSES shutter) contrôlé par le logiciel RunSciShutter qui permet d'imposer le temps d'illumination et d'obscurité en alternance qui, dans le cadre de ce projet, ont été fixés à

5 secondes. Les films de CuGaS_2 ont été illuminés verticalement (le rayonnement lumineux éclaire le dessus de l'échantillon).

Les variations de mode d'illumination (obscurité suivie d'illumination) ont d'abord été réalisées en appliquant une rampe de potentiel positive comprise entre -0,05 V et 0,45 V vs Ag/AgCl, à une vitesse de balayage de 10 mV/s, dans le but de comparer l'efficacité photoélectrocatalytique des films semi-conducteurs de différentes stœchiométries pour la réaction de dégagement de l'oxygène. En effet, comme nous le verrons plus loin (section Résultats et Discussion), les films semi-conducteurs possèdent une conductivité n , ce qui permet de les étudier comme photoanode dans une cellule photoélectrochimique. Dans ce type de mesures, le photocourant correspond à la différence entre le courant mesuré sous illumination et celui mesuré à l'obscurité. Comme pour les caractérisations électrochimiques, un multipotentiostat Solartron 1470 contrôlé par le logiciel d'acquisition des données CorrWare (version 2.80, Scribner Associates, inc) a été employé. Le logiciel CorrView (version 2.70, Scribner Associates, inc) a servi à traiter les données.

Finalement, pour une meilleure comparaison des activités photoélectrocatalytiques des films semi-conducteurs étudiés, la densité de courant basée sur la surface électrochimiquement active des électrodes a été enregistrée en fonction du temps à un potentiel de 0,25 V vs Ag/AgCl sous des conditions alternatives d'illumination (5 s) et d'obscurité (5 s). Le choix du potentiel imposé (0,25 V vs Ag/AgCl) pour cette étude se justifie par la stabilité du photocourant mesuré lors des tests préliminaires.

CHAPITRE III

3. ARTICLE 1 : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-TYPE CUGAS2 NANOPARTICLES AND FILM FOR PHOTOELECTROCATALYTIC WATER SPLITTING

Ce chapitre présente le premier article de cette thèse qui sera soumis au *Journal of the Electrochemical Society*. Je suis l'auteur principal et les co-auteurs sont Dr Hayet Cherfouh (stagiaire postdoctorale UQAM) et le Pr Benoît Marsan.

Contribution des auteurs

Kassoum Sangaré, comme auteur principal, a réalisé la recherche bibliographique, et participé à la mise au point et à l'optimisation de la technique de synthèse utilisée dans cet article. De plus, j'ai mené toutes les expériences et manipulations de laboratoire reliées à cet article. En plus du traitement et de l'analyse des données, j'ai proposé le plan et rédigé la première version de l'article. Enfin, j'ai participé à la correction de l'article avant sa soumission finale.

Dr Hayet Cherfouh, co-auteure et stagiaire postdoctorale dans le laboratoire du Professeur Benoît Marsan, a participé à la mise au point et à l'optimisation de la technique de synthèse utilisée dans cet article. Elle a également effectué les premières corrections de l'article.

Le Pr Benoît Marsan, co-auteur, a supervisé le projet de recherche et les expériences en laboratoire, en plus de donner de nombreux conseils et des directives dans la rédaction de cet article. Il a également contribué aux corrections de l'article avant sa soumission.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-TYPE CUGAS₂ NANOPARTICLES AND FILM FOR PHOTOELECTROCATALYTIC WATER SPLITTING

Kassoum Sangaré^a, Hayet Cherfouh^a, Benoît Marsan^a

^a *Département de chimie, Université du Québec à Montréal, C. P. 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada*

** Corresponding author : marsan.benoit@uqam.ca
Tel.: +1-514-987-3000 ext. 7980*

3.1 Abstract

In this work, CuGaS₂ (CGS) nanoparticles were synthesized by a colloidal technique in N-methylimidazole solvent using GaCl₃, Li₂S and CuCl as Ga³⁺, S²⁻ and Cu⁺ precursors, respectively. After annealing at 600 °C, inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy revealed an excess of gallium with a bulk Ga/Cu atomic ratio of 1.02 and a larger value at the surface. The CGS X-ray diffraction pattern is compatible with a chalcopyrite crystalline phase with crystallites size of about 17 nm. UV-visible spectroscopy measurements showed that CGS sample has a direct band gap energy of 2.41 eV. Capacitance measurements, carried out in aqueous 0.5 M KOH on CGS thin film, using electrochemical impedance spectroscopy, confirmed the material *n*-type conductivity. The Fermi level was found to be -3.93 eV and the majority charge carrier density is 1.93 x 10¹⁸ cm⁻³. The valence band higher energy level and the conduction band lower energy level are -6.31 eV and -3.90 eV, respectively. The energy level diagram of the *n*-CuGaS₂/electrolyte junction suggests that photo-oxidation of OH⁻ species to produce O₂ gas would be favorable; however, a small external cathodic bias would be required to generate H₂ gas at the platinum counter electrode.

Keywords: CuGaS₂, colloidal technique, n-type conductivity, photoelectrocatalytic water splitting.

3.2 Introduction

Photo (electro)catalytic production of hydrogen gas, which is a clean renewable energy carrier, from aqueous solution is a very attractive way to convert solar energy into chemical energy. As early as 1972, for the first time, Fujishima and Honda¹ used a water splitting process under UV light irradiation with an external bias to produce hydrogen and oxygen gases. In their pioneer work, the researchers have employed an *n*-type anatase TiO₂ ($E_g = 3.2$ eV) photoanode and a platinum counter electrode immersed in an aqueous acidic medium:



where ΔE^0 is the standard cell potential at 298.15 K (non spontaneous process). Since then, TiO₂ has been extensively investigated for photoelectrochemical (PEC) water splitting²⁻⁵ owing to its wide availability, high chemical stability and absence of photocorrosion. However, TiO₂ possesses a fast electron-hole recombination rate related to a high density of trap states⁶. Furthermore, the photoelectrochemical activity of this semiconducting material is limited by the UV-light spectral range of absorption associated with its large band gap energy. These drawbacks set the theoretical maximum photoconversion efficiency for water splitting at 2.2 % with AM1.5 global solar illumination⁷.

Several other *n*-type metal-oxide semiconductors have attracted researchers' attention. Some of them were used in photocatalytic water splitting systems where the photocatalytic material was dispersed in distilled water without any supporting electrolyte. In contrast, PEC systems employ photoactive electrodes working in aqueous electrolytes. Iwase *et al.*⁸ studied the performance of the photocatalyst

powders $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ($E_g = 3.4$ eV), $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($E_g = 3.9$ eV), KTaO_3 ($E_g = 3.9$ eV) and $\text{NaTaO}_3\text{-La}$ ($E_g = 4.0$ eV) loaded with Au co-catalyst particles photodeposited from an aqueous solution containing a certain amount of HAuCl_4 . In the latter study, under UV light, Au- $\text{NaTaO}_3\text{-La}$ has shown the best hydrogen production rate of $472 \mu\text{mol/h}$ using an aqueous methanol solution (10 % v/v), and $40 \mu\text{mol/h}$ using an aqueous solution containing 0.05 M AgNO_3 . Sayama *et al.*⁹ carried out studies on the nickel intercalated materials $\text{Ni-A}_4\text{Ta}_x\text{Nb}_{6-x}\text{O}_{17}$ ($A = \text{K or Rb}$, $x = 0, 2, 3, 4$ or 6), which work under UV light. The best yield was obtained with Ni (0.1 wt. %)- $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ($E_g \sim 3.5$ eV) dispersed in distilled water with an H_2 and O_2 evolution rate of $936 \mu\text{mol/h}$ and $451 \mu\text{mol/h}$, respectively.

Following UV light-induced water splitting experiments (large band gap materials), many other semiconductors with smaller band gaps (2 eV to 2.5 eV) sufficient to utilize approximately 40 % of the incident sunlight have been investigated. Among them we may cite *n*-type hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($E_g = 2.2$ eV)¹⁰ and WO_3 ($E_g = 2.5$ eV)¹⁰. However, the photocatalytic performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was found to be limited by several factors, such as the high recombination rate of electrons and holes, the low hole diffusion length and the poor material conductivity. Functionalized or doping $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with a suitable element such as cobalt–phosphate (Co-Pi)¹¹, fluorine¹² or Zn-Ti¹³ is a good way to improve the hematite performance. For instance, aluminum doping of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by electrodeposition has been reported by Kleiman-Shwarsstein *et al.*¹⁴. The comparison with the undoped sample showed a 2 to 3 times improvement of the photoanode response. The maximum incident photon-to-current efficiency (IPCE) achieved on the optimized aluminum-doped sample was about 8 % at a wavelength of 400 nm and at a potential of 0.4 V vs. Ag/AgCl. The photoelectrochemical measurements were carried out in a three-electrode configuration with a Pt counter electrode and a N_2 degassed aqueous 1 M NaOH solution as electrolyte. Hu *et al.*¹⁵ increased the IPCE up to 15 % using a 5 % Pt-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin film as the working electrode; the counter electrode, reference electrode and electrolyte were the same. The light wavelength was 400 nm

and a 0.6 V external bias was applied.

Dias *et al.*¹⁶ showed the influence of the substrate on the performance of WO₃ photoanodes for water splitting. At 1.23 V vs. RHE (reversible hydrogen electrode), under simulated sunlight using an AM1.5 G filter adjusted at 100 mW/cm², the highest photocurrent density (2.02 mA/cm²) in aqueous acidic electrolyte using a standard three-electrode configuration was obtained with WO₃ deposited onto fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate; a platinum wire and Ag/AgCl served as the counter electrode and reference electrode, respectively. Prabhu *et al.*¹⁷ compared the photoelectrocatalytic activities of WO₃ and composite reduced graphene oxide-WO₃ (RGO-WO₃) materials, both coated on ITO (indium tin oxide) substrate. They found that RGO increases the photon-to-hydrogen conversion efficiency from 0.6 % to 2.7 % in an aqueous 0.1 M Na₂SO₄ solution, at 0.3 V vs. Ag/AgCl, under white light intensity of 100 mW/cm² with standard AM1.5 G filter, and using a platinum wire as the counter electrode.

Although some of the above oxide materials absorb visible light, the yields remain low and an external applied potential is required to allow photoelectrochemical (PEC) water splitting. As the oxide limitations were recognized, various groups have studied sulfide materials. Accordingly, Zong *et al.*¹⁸ compared the photocatalytic efficiencies of *n*-type CdS ($E_g = 2.4$ eV) in the visible range with different co-catalysts. For instance, using MoS₂-CdS (MoS₂ as a co-catalyst on CdS nanoparticles) dispersed in an aqueous lactic acid solution, this group reported a considerable increase of the photocatalytic H₂ production from 15 to 500 μ mol/h with respect to the situation without any co-catalyst. In another work, Bao *et al.*¹⁹ carried out a study involving nanoporous Pt loaded CdS nanostructures dispersed in an aqueous solution containing the sacrificial reagents Na₂SO₃ and Na₂S. The usage of sacrificial reagents prevents CdS from anodic photocorrosion by providing sacrificial electron donors to consume the photogenerated holes. Under optimal conditions, the photocatalytic activity for hydrogen production

was found to be 4.1 mmol/h with visible irradiation. It is noteworthy that cadmium compounds²⁰, such as CdTe, CdS and CdSe, are of great concern due to the high toxicity of cadmium.

Recently, much attention has been given towards chalcopyrite ternary semiconductors $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ($A = \text{Cu, Ag}$; $B = \text{Al, Ga, In}$; $C = \text{S, Se, Te}$) due to their relatively narrow band gap energies, high absorption coefficients, good stability under solar irradiation and good chemical stability (against corrosion) in aqueous electrolytes. These compounds have shown great potential in many fields such as photovoltaic cells^{21–23}, light-emitting diodes^{24,25} and visible-light photocatalysts^{24,26}. Among them, CuGaS_2 is of great interest due to its direct band gap energy of about 2.43 eV^{27,28}, much greater than the thermodynamic value of 1.23 eV required to split water, which makes it a photocatalyst capable of absorbing in the visible region which represents ~40 % of the sun spectrum²⁹. Furthermore, CuGaS_2 has a low toxicity and a high absorption coefficient ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) that gives the possibility of making thin films with good transfer of charge carriers (reducing the recombination of electron-hole pairs). Moreover, CuGaS_2 can be doped n or p -type.

The main objective of the present study was to develop an n -type CuGaS_2 material (Ga/Cu atomic ratio > 1) for use as a photoanode (oxygen evolution) in a photoelectrochemical water splitting cell. Several p -type CuGaS_2 semiconductor materials, prepared using different synthesis methods, have been recently reported. Branch *et al.*³⁰ reported, for the first time, epitaxial growth of CuGaS_2 by atmospheric pressure metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE) using two different Cu precursors. Prabukanthan and Dhanasekaran³¹ synthesized CuGaS_2 with different crystal colorations (green, orange and yellow) by chemical vapor transport (CVT), corresponding to stoichiometric, Cu-rich and Ga-rich crystal, respectively. Tung *et al.*³² obtained CuGaS_2 nanoparticles with well-defined sizes and morphologies by intense X-ray irradiation of the precursors. Wang *et al.*³³ reported that using a double-pulsed

deposition method, where high and low cathodic potentials were alternatively applied, was an effective strategy to obtain pure crystallized *p*-type CuGaS₂ films. Regulacio *et al.*³⁴ presented the colloidal preparation of CuGaS₂ nanocrystals that exhibit elongated morphology. Berestok *et al.*³⁵ employed a colloidal process to synthesize mesoporous *p*-type CuGaS₂ and CuGaS₂/ZnS materials for the photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction in aqueous 0.1 M Na₂SO₄ solution at pH 7. When a bias of -0.6 V vs. Ag/AgCl was applied, they showed an increase of the cathodic photocurrent density from $\sim -6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $\sim -10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ with the use of a CuGaS₂/ZnS bilayer, under white light irradiation at an intensity of 100 mW/cm². In another study, Iwase *et al.*³⁶ prepared reduced graphene oxide over *p*-type CuGaS₂ (CGS) nanoparticles (RGO–CuGaS₂) under visible light irradiation. They showed that the incorporated RGO dramatically enhances the cathodic photocurrent of the CGS electrode over -150 μA , 6 times higher than with pure CuGaS₂ at ca. -0.1 V vs. RHE in aqueous 0.1 M K₂SO₄ electrolyte, when illuminated at 100 mW/cm² using an AM1.5G filter. When a bias of 0 V vs. RHE was applied, the corresponding hydrogen evolution rate was found to be $\sim 3 \mu\text{mol}/\text{h}$. The synthesis of semiconducting films using solution-based approaches is considered a low-cost alternative to vacuum-based thin film deposition strategies. An additional advantage of solution processing methods is the possibility to control the semiconductor film stoichiometry, thickness, morphology, nano/microstructure and conductivity.

To the best of our knowledge, only *p*-type CuGaS₂ samples have been investigated in the literature for solar water splitting application; no work on *n*-type CGS has been reported yet. Structural defects or a change in the material stoichiometry can affect the electrical properties (such as the conductivity type) of chalcopyrite semiconducting materials (CuGaS₂, CuInS₂, CuFeS₂, etc.). For CuGaS₂, a copper-rich material should favor the *p*-type conductivity, while gallium-rich phase is required to favor the *n*-type material. In this work, CuGaS₂ nanocrystals with 2 % excess of gallium over copper were obtained via a colloidal synthetic route from GaCl₃, CuCl and Li₂S precursors dissolved in N-Methylimidazole, followed by annealing at 600 °C in argon atmosphere.

The method has been inspired from a previous research carried out in our group on the synthesis of *n*-type CuInS₂ nanocrystals for application in photovoltaic cells^{37,38}; the latter colloidal method had been developed to enhance properties of *n*-type CuInS₂ samples previously prepared using a modified Czekelius's colloidal route³⁹. The CuGaS₂ crystalline properties were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The bulk and surface material chemical properties were monitored by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses. The semiconductor band gap energy was determined by ultraviolet-visible spectroscopy (optical absorption measurements). Electrochemical impedance spectroscopy measurements, carried out in an aqueous 0.5 M KOH solution, were used to determine the conductivity type, Fermi level energy and majority charge carrier density of CuGaS₂ films obtained on FTO substrate.

3.3 Experimental

Chemicals and material. All chemicals were used as received. Gallium trichloride (GaCl₃ ≥ 99.99 %, Sigma Aldrich), lithium sulfide (99.98 % Li₂S, Sigma Aldrich) and copper chloride (CuCl ≥ 99.99 %, Sigma Aldrich) were used as gallium (Ga³⁺), sulfur (S²⁻) and copper (Cu⁺) ion precursors, respectively. In addition, N-Methylimidazole (NMI, C₄H₆N₂, 99 %, purified by redistillation, Sigma Aldrich) was used as a solvent and a complexing agent. Argon (99.998 %) is from Praxair and anhydrous acetonitrile (≥ 99.99 %) from Sigma Aldrich. FTO-coated glass substrates with a sheet resistivity of 8 Ω/sq (Sigma Aldrich) and a surface area of 1 cm² (exposed to the electrolyte solution) were used to prepare the CuGaS₂ films for the electrochemical characterizations after careful cleaning in an aqueous soap solution, followed by rinsing in nanopure water and then acetone (ACS grade, Sigma Aldrich), each step for 30 min in an ultrasonic bath before drying the substrate at 80°C. PVDF (polyvinylidene fluoride, Mw ≈ 534 000 g/mole, 99 %, Sigma-Aldrich) and NMP (1-methyl-2-

pyrrolidone, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) were used as binder and solvent, respectively, to prepare the CuGaS_2 films. Ethanol (95 % v/v, Commercial Alcohols) was used to prepare the CuGaS_2 samples for TEM analysis. Hydrochloric acid (HCl , ACS grade, 37%, Fisher Scientific) and nitric acid (HNO_3 , ACS grade, 68-70%, Coledon Laboratories) were employed for the ICP-OES analyses. KOH pellets (ACS grade, 85 %, Sigma Aldrich) were used to prepare the electrolyte solution. A platinum grid (100 mesh 99.9 %, geometric area $\sim 4\text{ cm}^2$, Sigma Aldrich) and Ag/AgCl (3 M KCl, BASi Inc., 0.21 V vs. the normal hydrogen electrode, N.H.E.) were employed, respectively, as the counter electrode and reference electrode.

Sample synthesis. The Ga-doped CuGaS_2 powder was synthesized from solutions of GaCl_3 (0.07 M), Li_2S (0.11 M) and CuCl (0.16 M) prepared in NMI in an argon-filled glovebox; Li_2S forms a stable white suspension in NMI. An excess of Ga and S compared to Cu was used to obtain Ga/Cu and S/Cu atomic ratios of about 1.02 and 2.1, respectively. The excess of Ga allows the possibility to prepare CuGaS_2 samples with an *n*-type conductivity, whereas the S excess compensates for the loss of sulfur (probably as SO_2) during the annealing treatment. The material synthesis started by reacting suitable volumes of the GaCl_3 solution (38.57 mL) and Li_2S suspension (49.09 mL) under argon atmosphere and constant magnetic stirring to form a LiGaS_2 suspension. The mixture was then homogenized for 1h30 in an ultrasonic bath. The opaque light blue solution turned yellow and transparent, showing that a chemical reaction has occurred (Equation [2]). Afterward, an aliquot of the CuCl solution (16.54 mL) was added slowly to the homogeneous LiGaS_2 suspension to obtain the desired Ga/Cu and S/Cu atomic ratios; the mixture was stirred and heated at 80 °C for 20 h to allow particles growth. Equation [3] presents the chemical reaction describing the last step of the synthesis to obtain stoichiometric CuGaS_2 . The thermal treatment was performed at 80 °C to prevent the formation of secondary phases, such as Ga_2S_3 and Cu_2S , observed by XRD at higher temperatures. These impurities act as electron-hole recombination centers. The resulting suspension was filtered, washed thoroughly with

anhydrous acetonitrile and the brown-green precipitate was dried under partial vacuum (200 mTorr) at 40 °C for 12 h and annealed at 600 °C under argon flow for 2 h in a tube furnace (MTI Corporation, OTF-1200X-III). The temperature of 600 °C was selected following thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry (TGA-MS) of a CuGaS₂ sample carried out under inert atmosphere. At higher temperatures, SO₂ begins to be formed appreciably, modifying the material stoichiometry. The synthesized material has been used in powdered form or as thin films for their characterization.



Material characterization. Thermogravimetric analysis (TGA) coupled with mass spectrometry (MS) was carried out with a thermal analyzer (TA Instruments TGA (Q500)/Discovery MS). A non-annealed CuGaS₂ powder sample of about 10 mg was heated in a Pt crucible from 29 to 900 °C with an helium flow set at 100 mL/min; the heating rate was 10 °C/min. The crystalline properties (structure, lattice parameters and crystallite size) of annealed CuGaS₂ powder were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD) using a Bruker diffractometer, D8 Advance with copper K_α X-ray radiation ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). The tube current and voltage were 40 mA and 40 kV, respectively. A step size of 0.02 °/s was applied to record the pattern in the 2 θ range from 10 to 90°. EVA software (Bruker, version 13.0) was used to treat the data. Raman analysis was performed with a Renishaw InVia Raman microscope equipped with a laser source ($\lambda = 532 \text{ nm}$) to confirm the chalcopyrite structure of the powder material and to search for the possible presence of secondary phases. Wire software was used to treat the data. The morphology of the material was examined with a scanning electron microscope (JEOL JSM840) operating at an accelerating voltage of 15 kV. Particle size was estimated with high-resolution transmission electron microscopy

(HR-TEM) using a Jeol JEM-2100F apparatus with an accelerating voltage of 200 kV. The material crystalline structure was also analyzed to confirm the XRD data. The sample was collected by placing a drop of an ethanol-based finely ground CuGaS₂ particles suspension onto a platinum grid and dried at room temperature. The material bulk stoichiometry was determined with inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Agilent Technology 5100; λ_{Cu} : 327.395 nm, λ_{Ga} : 294.363 nm and λ_{S} : 180.972 nm), and energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS (X-Max Silicon Drift Detector, Oxford instruments) coupled with the scanning electron microscope. For the ICP-OES analyses, CuGaS₂ particles were dissolved in aqua regia (3 parts of HCl mixed with 1 part of HNO₃). 0 to 10 ppm copper, gallium and sulfur standards prepared in a diluted HNO₃ matrix (5 % (v/v) HNO₃ in nanopure water) were used to trace the calibration curve. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on a PHI 5600-ci spectrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN). The main XPS chamber was maintained at a base pressure $< 8 \times 10^{-9}$ Torr. An aluminum standard X-ray source at 400 W, Al k_{α} (1486.6 eV), was used to record the survey spectra whereas a magnesium standard X-ray source at 300 W, Mg K_{α} (1253.6 eV), served to record the high-resolution spectra. High-resolution spectra were obtained for the C 1s, O 1s, S 2p, Cu 2p and Ga 2p orbitals using C 1s at 284.8 eV as a reference to calibrate the peaks. Spectra deconvolution were performed with Casa XPS software (version 2.3.22). In order to determine the semiconducting material band gap energy, optical absorption spectrum of a ~ 1 μm thick CuGaS₂ film prepared by drop casting on a microscope glass substrate, from a 0.2 mg/ μL suspension in anhydrous acetonitrile, was recorded at room temperature using an ultraviolet-visible spectrometer (Perkin Elmer Lambda 750, UV/Vis) with wavelengths ranging from 200 to 800 nm. A microscope glass served as a reference for the measurements.

Electrochemical characterization. Electrochemical measurements were carried out in a three-electrode configuration glass cell, where the working electrode was CuGaS₂ deposited onto a FTO-coated glass substrate with an exposed geometric surface area of

1 cm², the counter electrode was a 4 cm² platinum grid, and the reference electrode was Ag/AgCl (3 M KCl). The electrolytic medium consisted of an aqueous 0.5 M KOH solution (pH ~13). The CuGaS₂ suspension used to prepare the working electrode was composed of 98 wt % (50 mg) CuGaS₂ powder as active material and 2 wt % (1.02 mg) polyvinylidene fluoride (PVDF) as binder, immersed in 204 μ L of 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP). PVDF contributes to a better adhesion of the film to the FTO conductive surface. The working electrode was prepared by slowly drop casting an aliquot (5 μ L) of the suspension onto the conductive surface of the substrate. Films were dried under partial vacuum (200 mTorr) at 40 °C for 24 h.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to determine the semiconductor conductivity type, majority charge carrier density and flatband potential; measurements were performed in the dark at room temperature. A Solartron 1470 multipotentiostat connected to a Solartron 1255B frequency analyzer was employed to perform the measurements at electrode potentials lying between 0.3 V and -1.3 V vs. Ag/AgCl (50 mV steps), within an interval of frequencies between 1 MHz and 0.1 Hz. The amplitude of the sinusoidal signal (voltage) superimposed on the electrode direct current (DC) potential was set at 10 mV. Absolute value of the imaginary part of impedance ($|Z_{im}|$) was collected at 1000 Hz for each applied potential to calculate the semiconductor space charge capacitance (C_{sc}) needed to trace the Mott-Schottky plot (C_{sc}^{-2} vs. applied potential). A frequency of 1000 Hz has been chosen to minimize the possible surface states perturbing effects at low frequency and to prevent the unstable responses of the system observed at high frequency. EIS was also used to obtain the CuGaS₂ film electrochemically active surface area needed to determine the semiconductor majority charge carrier density. For this purpose, the Helmholtz layer capacitance (C_H) was obtained at an electrode potential located within the capacitive zone (absence of faradaic current). ZPlot (version 2.80) and ZView (version 2.70) softwares from Scribner Associates, inc. were used to run the analyses and to collect the data.

3.4 Results and discussion

3.4.1 Thermal properties

Thermogravimetric analysis (TGA) of as-synthesized (not annealed) CuGaS₂ powder sample was carried out under helium atmosphere from 29 to 900 °C with a heating rate of 10 °C/min. The purpose of this experiment was to assess the thermal processes occurring during the annealing treatment performed under argon, which follows the material synthesis (see the sample synthesis section). TGA/derivative thermogravimetry, DTG (first derivative of the TGA curve as a function of time) curves are shown in Fig. 1a; Fig. 1b presents the TGA-MS curves for SO₂, H₂O and CO₂. The TGA curve indicates an overall weight loss of approximately 30 %. The weight loss at lower temperatures can be separated into two regions. The first weight loss of ~8 %, between 29 °C and 280 °C, is mainly attributed to the release of water molecules (DTG curve inflexion point at 90 °C) absorbed by the CuGaS₂ material during preparation, and to desorption of N-Methylimidazole (DTG peak maximum at ~208 °C) which has a boiling point of 198 °C. The TGA-MS small peak maximum at ~106 °C for m/z = 18 (H₂O) confirms the release of water molecules. The weight loss of ~10 % between ~280 °C and 500 °C may be attributed to the release of free sulfur oxide molecules^{40,41} associated with slight oxidation of CuGaS₂, and of water molecules and carbon oxide compounds related to the degradation of an organic compound (N-Methylimidazole). The TGA-MS peak between ~280 °C and ~500 °C for m/z = 64 (SO₂, peak maximum at ~402 °C), and the peak maximum at ~467 °C for m/z = 44 (CO₂) and at ~450 °C for m/z = 18 (H₂O) support these interpretations. When the temperature was maintained at 500 °C for 2 hours, the TGA/DTG curves became flat and a slight weight loss of about 2.5 % occurred, probably due to the release of some sulfur oxide compounds. At temperatures above 500 °C, a weight loss of ~10 % is mainly attributed to the release of SO₂ gas^{40–42} (oxidation of sulfur atoms attached to copper and gallium in the CuGaS₂

structure and from elemental sulfur that didn't react during the synthesis of CuGaS_2) and to further degradation of N-Methylimidazole as suggested by the TGA-MS curves (SO_2 , CO_2 and H_2O).

To ensure sufficient crystallinity of the CuGaS_2 sample with the expected sulfur content, annealing treatment of as-synthesized material was done at 600 °C for two hours under argon atmosphere, and 10 % excess sulfur was used.

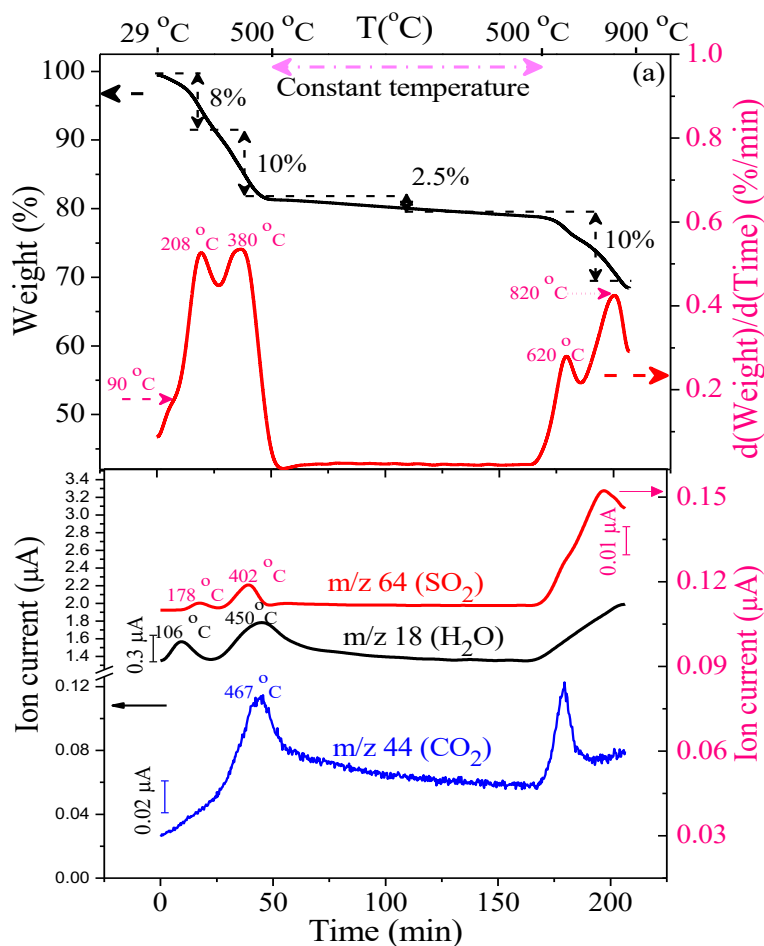


Figure 1 : (a) TGA and DTG curves obtained for as-synthesized CuGaS_2 recorded over the temperature range 29-900 °C at a heating rate of 10 °C/min in helium atmosphere with a flow rate of 100 mL/min ; (b) TGA-MS curves for SO_2 , H_2O and CO_2 .

3.4.2 Bulk stoichiometry

The material bulk stoichiometry and distribution of elements over the sample surface were obtained by acquiring EDS spectrum and multi-element mapping image, respectively, as shown in Fig. 2. The EDS mapping image (Fig. 2a) reveals the presence of the expected individual elements Cu, Ga and S of the synthesized CuGaS_2 powder annealed at 600 °C for 2 h under argon atmosphere, and exhibits an homogeneous and well-distributed sample. The EDS spectrum (Fig. 2b) indicates that the constituent elements of the semiconducting material possess the atomic composition of 25.4 % Cu, 25.7 % Ga and 48.9 % S, corresponding to a bulk stoichiometry of 1: 1.01: 1.93. This corresponds to CuGaS_2 with 1 % excess of gallium with respect to copper, nearly equalling the value of 2 % obtained from ICP-OES analysis. The S/Cu atomic ratio obtained by the latter technique (bulk analysis) is ~ 1.99 , slightly greater than the value of 1.93 obtained by EDS (local analysis). The difference between these actual values and the expected S/Cu atomic ratio (around 2.1%) may be explained by the loss of sulfur in the form of SO_2 during the annealing process, as demonstrated by the TGA-MS curves (Fig. 1b). An excess of gallium over copper in CuGaS_2 suggests a material with *n*-type conductivity, as shown in numerous studies related to synthesis of chalcopyrite materials^{37–39,43–46}. Beside the expected elements (Cu, Ga and S), the EDS spectrum also shows the presence of carbon (from the conductive carbon substrate) and of oxygen (atmospheric impurities). However, these peaks are weak compared to those of the CuGaS_2 constituent elements.

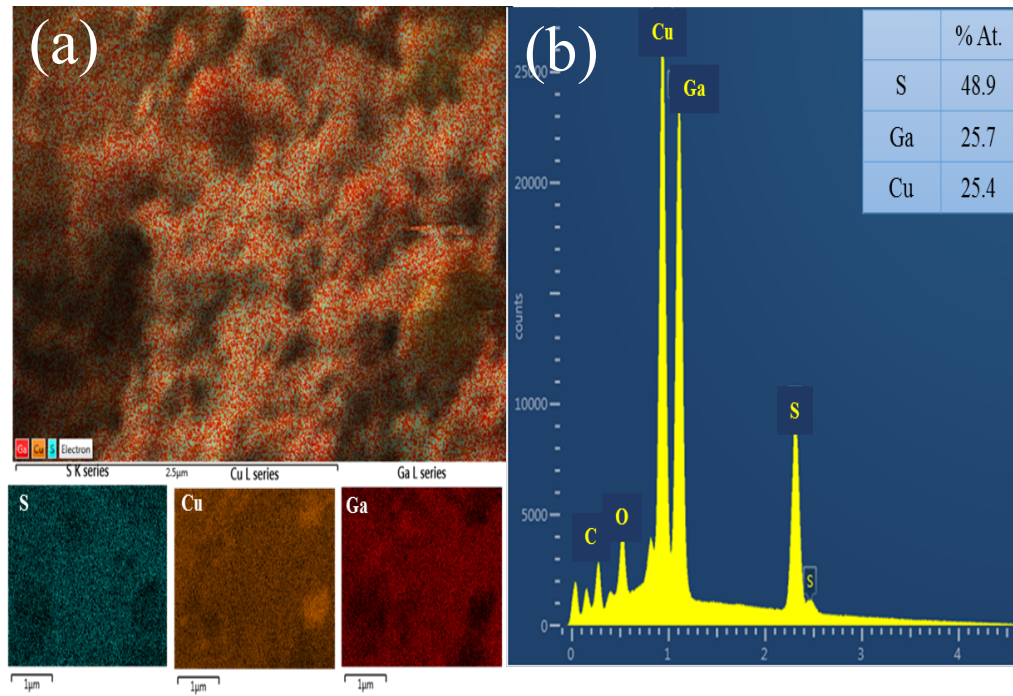


Figure 2: (a) Multi-element EDS mapping image and (b) EDS spectrum of Ga-doped CuGaS_2 material annealed at 600 °C for 2 h under argon gas.

3.4.3 X-ray Diffraction

Fig. 3a depicts the X-ray diffraction pattern of CuGaS_2 particles annealed for 2 h at 600 °C under argon atmosphere. The blue lines give the position of the standard diffraction peaks corresponding to the CuGaS_2 chalcopyrite (CH) structure (JCPDS card 65-1571). Fig. 3a shows that the experimental diffraction peaks can be assigned to the CH phase of the material without any obvious crystalline secondary phase. Indeed, values of the peak positions (2θ angles) and their corresponding interplanar spacings (d_{hkl}) confirm formation of the CuGaS_2 chalcopyrite crystal, the three main peaks being observed at 29.1 ° (112), 48.0 °/48.7 ° (220)/(204), and 57.1 °/58.1 ° (312)/(116). The diffraction pattern also shows very small peaks at 33.4 °, 70.5 ° and 78.7 °, associated with the reflection lines (200), (400) and (316), respectively. The CH structure is characterized

by a tetragonal crystal system with $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ and $a=b\neq c$. The lattice parameters a and c were calculated from the observed 2θ angles of the reflection lines (112) and (204), using Bragg's law (Equation [4]) and Equation [5]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad [4]$$

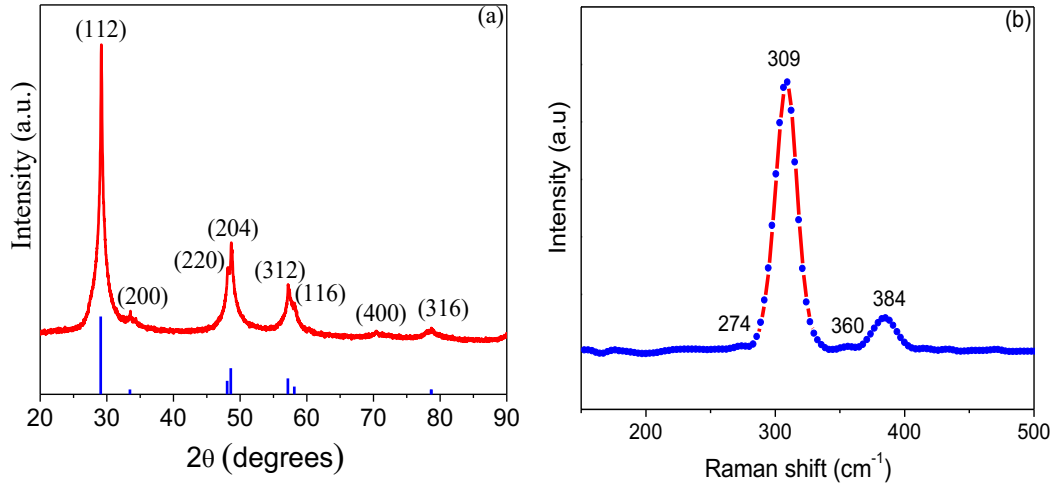


Figure 3: (a) X-ray diffraction pattern of the CuGaS₂ particles annealed for 2 h at 600 °C under argon atmosphere with, in blue lines, the position of the diffraction planes of the chalcopyrite (CH) structure (JCPDS card 65-1571), and (b) Raman spectrum of the same particles.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [5]$$

where θ is Bragg's angle, n is the diffraction order, λ is the wavelength of the copper radiation source (1.5405 Å), h , k and l are Miller's indices of the individual reflection planes, and d_{hkl} is the interplanar spacing. The experimental lattice parameters ($a = b = 5.33$ Å, $c = 10.55$ Å; $c/a = 1.98$) are in good agreement with values of the JCPDS card 65-1571 for the CuGaS₂ chalcopyrite phase ($a = b = 5.35$ Å, $c = 10.48$ Å; $c/a = 1.96$) and literature results for this material^{47–49}. The average crystallite size (D) of the annealed

CuGaS₂ powder sample was estimated from Debye-Scherrer's equation [6] using the full width at half maximum (FWHM) of the more intense reflection line (112) expressed in radians (β)⁵⁰:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [6]$$

where 0.9 is a constant that represents the shape factor. The average crystallite size was found to be 17.2 nm, considered to correspond to quite satisfying material crystallization even if we would have preferred to obtain larger crystallites. A good semiconducting material crystallinity (fewer grain boundaries) is needed in order to decrease the rate of electron-hole recombination processes, which negatively affect energy conversion efficiencies of photoelectrochemical systems.

3.4.4 Raman spectroscopy

The Raman spectrum of the CuGaS₂ particles annealed under the same conditions (2 h at 600 °C under argon atmosphere), recorded at room temperature in the wavenumber range 150–500 cm⁻¹, is shown in Fig. 3b. The dominant feature of this spectrum is the narrow band at 309 cm⁻¹ corresponding to the vibrational A₁ mode. This A₁ mode is known as the vibrations of sulfur atoms, while Cu and Ga atoms are stationary^{33,51}. This vibration mode, with a pure anionic character, is the main Raman active mode of the chalcopyrite (CH) phase. The bands centred at 360 cm⁻¹ (very low in intensity) and 384 cm⁻¹ correspond, respectively, to the B₂ and E vibrational modes, resulting from vibrations of the Ga–S bond^{33,52}. Finally, the band centred at 274 cm⁻¹ (very weak intensity) has been reported as the E vibrational mode determined by vibrations of the Cu–S bond^{51,52}. The Raman spectrum shows the absence of any obvious secondary phase⁵³, such as peak at 475 cm⁻¹ indicative of Cu_xS phases, which suggests the formation of a ~ pure CuGaS₂ chalcopyrite structure in agreement with the XRD results.

3.4.5 Morphology

The morphology and size of the CuGaS₂ nanocrystals annealed at 600 °C for 2 h under argon were examined by SEM and HR-TEM analyses, respectively. From the SEM image (Fig. 4a), we notice that the material consists of agglomerated particles. From the TEM image (Fig. 4b), diameter of the semi-spherical nanocrystals is measured to be ~22 nm, which is in good agreement with the value of 17 nm determined from XRD analysis. The crystalline structure of the CuGaS₂ particles was confirmed using the high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM). Fig. 4b shows clear lattice fringes with d_{hkl} spacing of 0.307 nm, assigned to the (112) reflection plane of CuGaS₂ in a tetragonal crystal system (JCPDS card 65-1571); this interplanar spacing corresponds to $2\theta = 29.1^\circ$, which is the value observed in the X-ray diffraction pattern discussed previously (Fig. 3a). In addition, the corresponding electron diffraction pattern depicted in Fig. 4c confirms the XRD data, showing the bright symmetry spots in accordance with the (112), (220)/(204) and (312)/(116) reflection planes of the CuGaS₂ chalcopyrite structure.

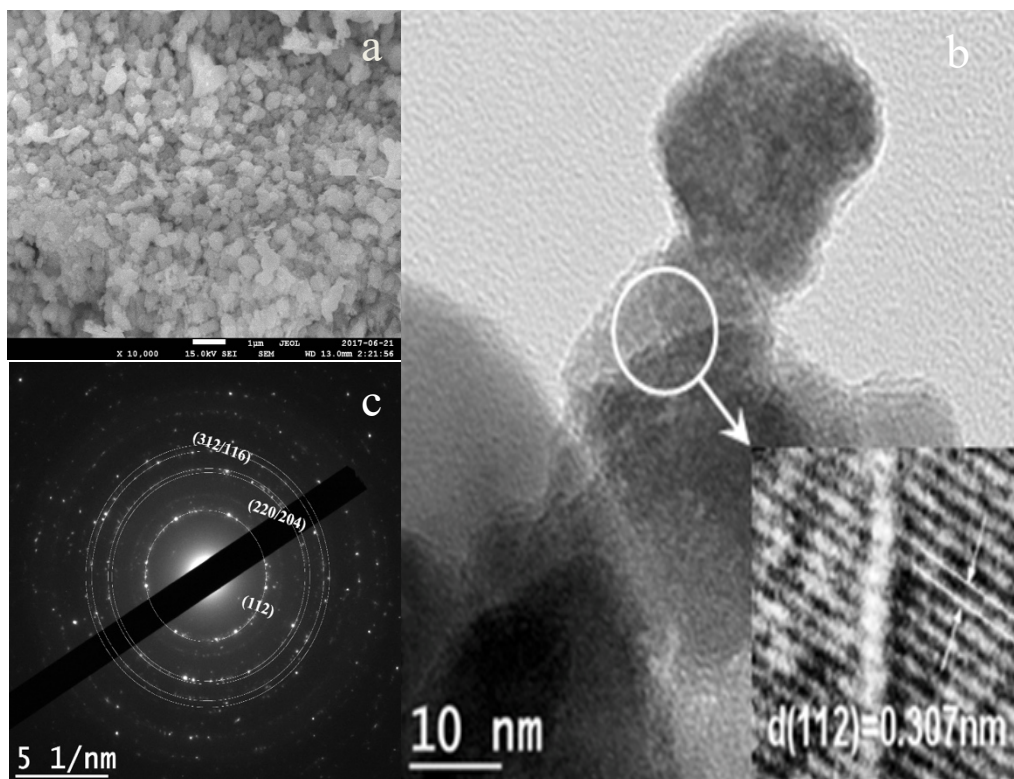


Figure 4 : (a) SEM image (magnification: x 10 000), (b) HR-TEM image, and (c) electron diffraction pattern of the CuGaS₂ particles annealed for 2 h at 600 °C under argon atmosphere.

3.4.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy

Surface chemical composition, atomic ratios and valence states of the elements related to a CuGaS₂ sample annealed at 600 °C were investigated by acquiring high-resolution spectra for the Cu 2p, Ga 2p and S 2p orbitals using carbon C 1s as reference at 284.8 eV. Table 1 presents the surface chemical composition of the sample as determined from the area under the core levels deconvoluted peaks and the corresponding element sensitivity factors. This table also compares the Ga/Cu, S/Cu and S/Ga atomic ratios at the surface (XPS results) and in the bulk (ICP-OES results) of the material.

Table 2: Atomic ratios calculated from ICP-OES and XPS data of a CuGaS₂ sample annealed at 600 °C under argon. % At. C 1s (15.93 %) and O 1s (14.16 %) are not included in the table.

	Ratio ICP	Ratio XPS	% At. Cu 2p	% At. Ga 2p	% At. S 2p
Ga/Cu	1.02	1.62			
S/Cu	1.99	2.79	12.90	20.96	36.05
S/Ga	1.97	1.72			

It can be noticed that the surface Ga/Cu and S/Cu atomic ratios are increased with respect to the bulk, whereas the surface S/Ga atomic ratio is decreased, suggesting enhanced copper deficiency at the surface of the material, as reported in many studies on copper-chalcopyrite compounds^{54–56}. The survey spectrum in Fig. 5a shows the presence of the elements Cu, Ga and S, as well as C and O coming from the atmospheric contamination.

Cu 2p, Ga 2p and S 2p core level spectra are given in Fig. 5b, c and d, respectively. The high-resolution spectrum of Cu 2p reveals two peaks centered at binding energies of 931.7 eV and 951.6 eV that can be assigned to Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2} levels, respectively, consistent with the standard separation of 19.9 eV for chalcopyrite Cu (I) species^{57–59}. In addition, the Cu 2p satellite peak assigned to Cu (II) species, which is usually centered at ~942 eV⁶⁰, does not appear in the spectrum.

Fig. 5c is a typical high-resolution spectrum of Ga 2p_{3/2} and Ga 2p_{1/2} levels that shows peaks centered at 1118.1 eV and 1144.9 eV, respectively, with a peak separation of 26.8 eV indicative of trivalent gallium^{58,59}. Deconvolution of the XPS high-resolution spectrum of the S 2p level (Fig. 5d) reveals two peaks centered at binding energies of 161.1 eV and 162.3 eV, corresponding respectively to the S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} levels with a peak separation of 1.2 eV that is consistent with metal sulfide material showing a

sulphur (-II) oxidation state^{58,59}. The peak at 161.1 eV is ascribed to Cu-S bond whereas the peak at 162.3 eV is associated with Ga-S bond^{61–63}. Two other peaks corresponding to unbound (elemental) sulfur at ~165.1 eV and S-O compounds at ~168.8 eV can be observed in Fig. 5d⁶⁴. Elemental sulfur may correspond to sulfur that didn't react during the synthesis of CuGaS₂, whereas oxidized sulfur may come from the annealing process.

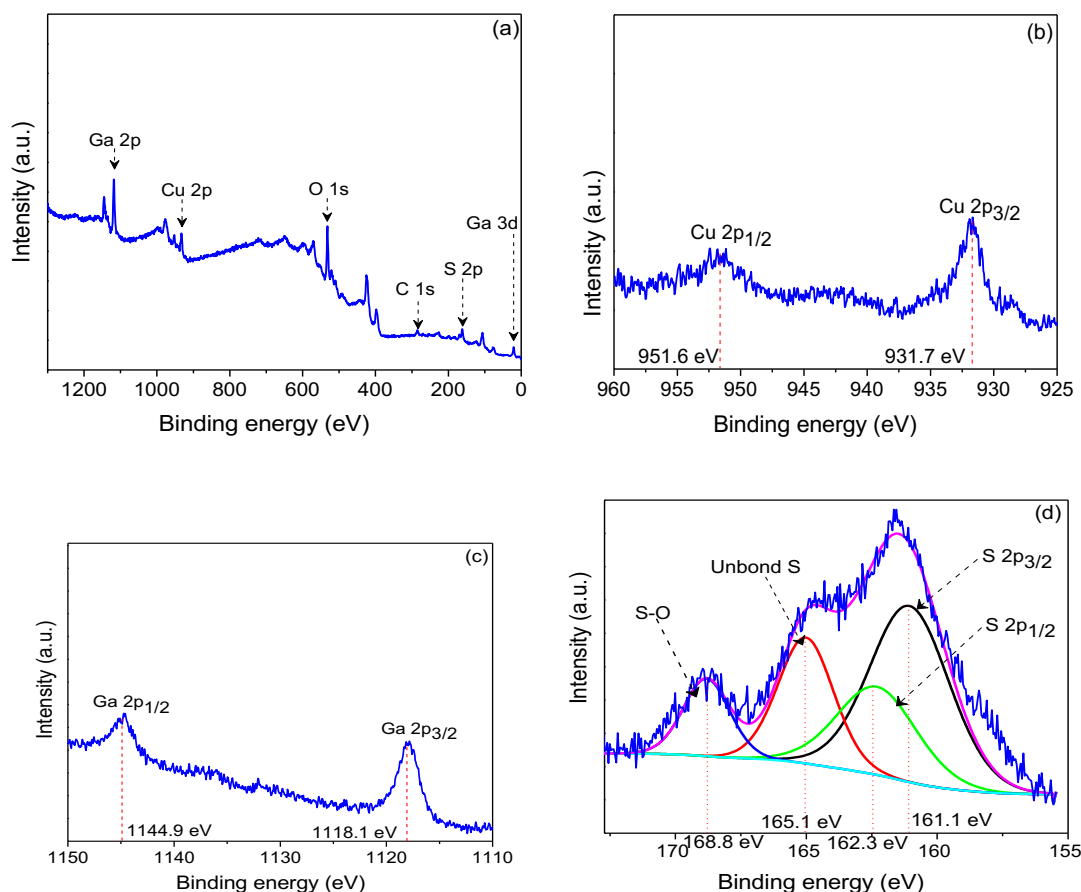


Figure 5 : (a) XPS survey spectrum, (b) XPS high-resolution spectrum of the Cu 2p level, (c) XPS high-resolution spectrum of the Ga 2p level, and (d) XPS high-resolution spectrum of the S 2p level for CuGaS₂ powder annealed at 600 °C for 2 h under argon.

The XPS high-resolution spectrum of the O 1s level is presented in Fig. 6; the deconvolution gives two peaks. A small peak appearing at 529.6 eV can be indexed to

metal oxide^{65,66} (lattice oxygen). A reasonable hypothesis is to consider the existence of gallium oxide Ga_2O_3 , even if this compound was not detected from the XRD and Raman analyses, probably due to its very small proportion (thin layer on the surface of the material) and/or amorphous state. Ga_2O_3 possesses a binding energy of 1118.0 eV for the Ga $2p_{3/2}$ level, very similar to the binding energy of chalcopyrite Ga^{3+} species. From the above results, it can be concluded that the Cu^+ and Ga^{+3} species observed in Figs. 5b and 5c are mainly associated with copper and gallium elements lying in the chalcopyrite CuGaS_2 crystalline structure⁵⁹. A more obvious peak observed in Fig. 6, centered at 531.6 eV, is attributed to adsorbed oxygen from usual surface contamination (hydroxyl group and chemisorbed oxygen-containing species)^{57,66,67}.

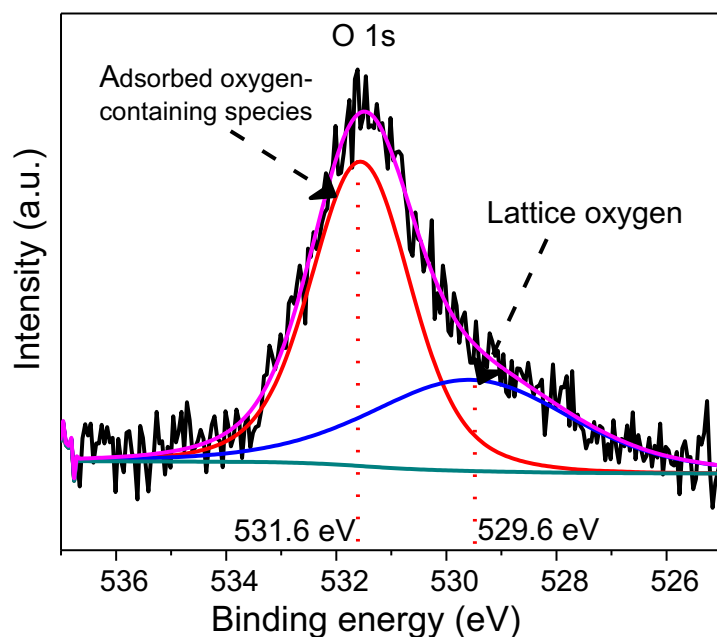


Figure 6 : XPS high-resolution spectrum of the O 1s level for CuGaS_2 powder annealed at 600 °C for 2 h under argon.

3.4.7 UV-Visible Spectroscopy

Optical properties of a $\sim 1 \mu\text{m}$ thick CuGaS_2 film deposited onto a glass substrate were studied at room temperature using UV–Vis spectroscopy in order to determine the material band gap energy (E_g). The absorbance was registered from 800 to 200 nm and the spectrum obtained is shown in Fig. 7. It can be noticed a broad absorption curve that starts to increase in intensity at wavelengths lower than 600 nm. In addition, an obvious absorbance edge appears at approximately 514 nm ($\sim 2.41 \text{ eV}$) that may be associated with the bandgap transition. The absorbance between $\sim 600 \text{ nm}$ and $\sim 514 \text{ nm}$ may be due to transitions from the valence band to some surface defect levels, such as surface states located within the band gap.

Insert of Fig. 7 presents Tauc plot obtained for a direct allowed band gap transition⁴⁶:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad [7]$$

where α is the absorption coefficient (cm^{-1}), $h\nu$ is the incident photon energy (eV) and B is the band tailoring parameter ($\text{eV}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$). α was obtained from Equation [8]:

$$\alpha = 2.303 \frac{Abs}{d} \quad [8]$$

where Abs represents the absorbance and d is the film thickness ($\sim 10^{-4} \text{ cm}$). The linear section of Tauc plot indicates that CuGaS_2 is characterized by a direct allowed transition with a band gap of 2.41 eV (via extrapolation of the straight line to $(\alpha h\nu)^2 = 0$), which is close to the value of 2.38 eV reported for $\sim$ stoichiometric CuGaS_2 material obtained by double pulse electrodeposition of Cu-Ga precursor layer followed by thermal annealing treatment in sulfur atmosphere³³. An indirect allowed transition would give a $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ curve with a linear section, which was not obtained in this study.

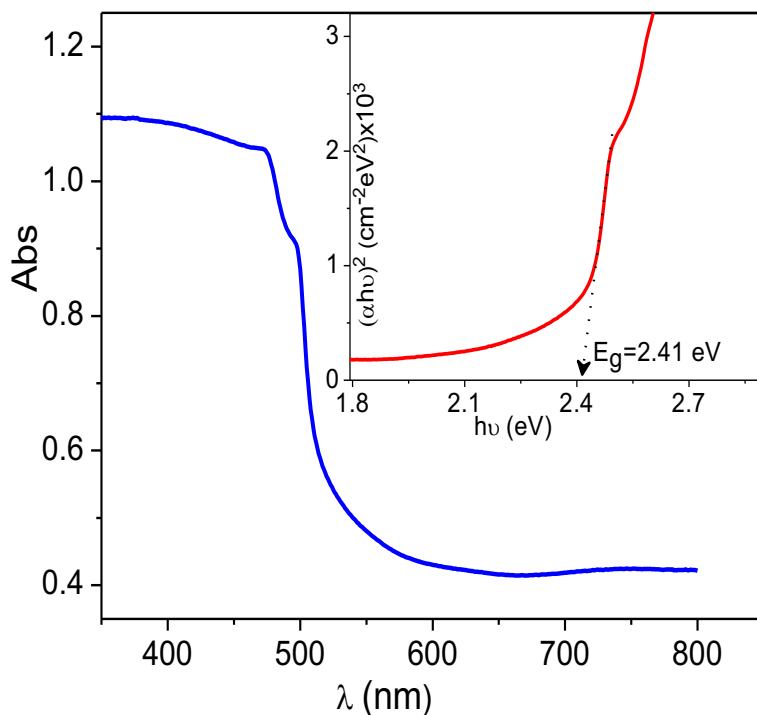


Figure 7 : UV-Vis absorption spectrum and plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. incident photon energy ($h\nu$) for a $\sim 1 \mu\text{m}$ thick CuGaS_2 film deposited onto a glass substrate. The material particles were annealed at 600°C for 2 h under argon.

Electrical properties and energy level diagram. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to obtain the CuGaS_2 electrical properties, such as the conductivity type, majority charge carrier density and flatband potential related to the Fermi level in absence of any semiconductor space charge (diffuse) layer. The semiconductor space charge layer (C_{sc}) was calculated from the absolute value of the imaginary part of impedance ($|Z_{im}|$) extracted from Nyquist plots ($-Z_{im}$ vs. Z_{real} , where Z_{real} is the real component of impedance) at a frequency of 1000 Hz for various applied potentials between 0.3 and -1.3 V vs. Ag/AgCl. Equation [9] was used to obtain the values of C_{sc} as a function of applied potential:

$$C_{sc} = \frac{1}{2\pi f |Z_{im}|} \quad [9]$$

where f is the frequency. In this study, C_{sc} is considered equal to the measured total capacitance, C_{total} ($1/C_{total} = 1/C_{sc} + 1/C_H + 1/C_{GC}$) owing to the fact that the Helmholtz layer capacitance (C_H) and electrolyte Gouy-Chapman diffuse layer capacitance (C_{GC}) are much greater than C_{sc} : the relatively high ionic concentration of aqueous 0.5 M KOH solution decreases significantly the thickness of the Gouy-Chapman diffuse layer, hence enhancing C_{GC} .

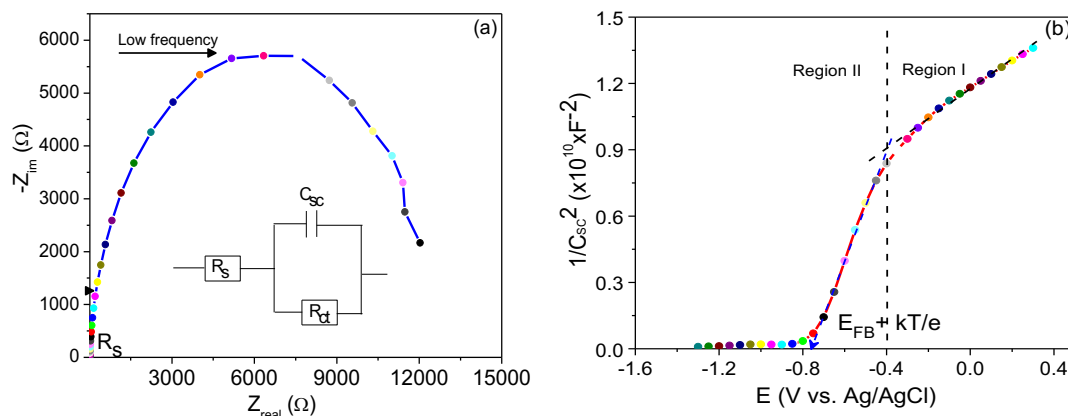


Figure 8 : (a) Nyquist plot and associated electrical equivalent circuit (insert), and (b) Mott-Schottky plot of a CuGaS₂ film deposited onto a FTO substrate, recorded in aqueous 0.5 M KOH solution at -0.5 V vs. Ag/AgCl.

Fig. 8a depicts the Nyquist plot of a CuGaS₂ film deposited onto a FTO substrate, recorded in dark condition at -0.5 V vs. Ag/AgCl. For each applied potential (E), a Nyquist diagram was obtained where a given frequency corresponds to a point in the diagram. The intercept of the high frequency part of the curve with the Z_{real} axis defines the series resistance (R_s) whose value is $\sim 14 \Omega$ with contributions from the solution film separating the CuGaS₂ and reference electrodes, the CuGaS₂ film and electrical contacts. The shape of the Nyquist plot shows that the electrochemical system is not a

pure capacitance but may be interpreted by using an electrical equivalent circuit composed of a series resistance (R_s) connected in series with C_{sc} and a charge transfer resistance (R_{ct}) in parallel (insert of Fig. 8a).

Fig. 8b shows the Mott-Schottky (MS) plot (C_{sc}^{-2} vs. applied potential E) useful to obtain the semiconductor conductivity type, majority charge carrier density (n_D for n -type material: electron donors, and n_A for p -type material: electron acceptor) and flatband potential (E_{FB}). Under bias conditions where the semiconductor space-charge region is in depletion, the space-charge capacitance can be represented as follows for an n -type material⁶⁸:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left[\frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e n_D A_{active}} \right] \left[E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right] \quad [10]$$

where ϵ_r is the relative permittivity (dielectric constant) of the semiconductor (5.83 for CuGaS_2 ⁶⁹), ϵ_0 is the vacuum permittivity (8.854×10^{-14} F/cm), e is the elementary charge (1.6×10^{-19} C), n_D is the donor majority charge carrier density (cm^{-3}), A_{active} is the electrochemically active surface area of the semiconductor electrode (average value of 7.06 cm^2 for the CuGaS_2 film, as determined by EIS via the measurement of the double layer capacitance, C_{dl} ($C_{dl} \approx C_H$) at an electrode potential within the capacitive region (absence of faradaic current observed by cyclic voltammetry), k is Boltzmann constant (1.381×10^{-23} J/K) and T is the absolute temperature (295.15 K in this study). C_{dl} was obtained using Equation [11]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f |Z|} \quad [11]$$

where $|Z|$ is the magnitude of impedance vector obtained in a Bode plot ($\log |Z|$ vs. $\log f$). When the angular frequency $\omega = 2\pi f = 1$, corresponding to $f = 0.16 \text{ Hz}$, $C_{dl} = 1/|Z|$. The electrode roughness factor (R.F.) is given by:

$$R.F. = \frac{A_{active}}{A_{geometric}} = \frac{C_{dl}}{C_{dl,smooth\ sc}} \quad [12]$$

where $A_{\text{geometric}}$ and $C_{dl,smooth\ sc}$ represent, respectively, the electrode geometric surface area (1 cm^2 in this study) and the double layer capacitance for a smooth semiconductor electrode ($\sim 40\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$)⁷⁰.

The Mott-Schottky plot of the CuGaS₂ film on FTO glass, immersed in an aqueous 0.5 M KOH solution, shows two regions of different slopes. When the applied potential E is more positive than -0.4 V (region I depicted in Fig. 8b), the interfacial depletion layer extends into the FTO layer and the properties of the working electrode is determined by the semiconducting properties of FTO^{71–73}. In that situation, the slope of the MS curve is determined by the properties (dielectric constant and donor density) of the highly doped semiconductor substrate which still has a depletion layer (FTO/CuGaS₂ junction). The change in slope (observed at $\sim -0.4\text{ V}$) would indicate the potential at which the depletion layer of the CuGaS₂/electrolyte junction reaches the CuGaS₂/FTO interface. When E is more negative than -0.4 V (region II in Fig. 8b), the capacitance of the working electrode corresponds to C_{sc} , and the Mott-Schottky slope is related to the properties of CuGaS₂ (CuGaS₂/electrolyte junction). Other hypotheses are proposed in the literature⁷⁴ to explain the observation of multiple MS slopes, including inhomogeneous distribution of donors and the presence of surface states (however less detected at high measurement frequencies [$f = 1000\text{ Hz}$ in this work]).

The positive slope of the linear section of the sigmoidal MS plot (Fig. 8b, region II) indicates an n -type CuGaS₂ material⁷⁵ (an increase of C_{sc} as the potential becomes more negative stipulates less significant band bending as the potential approaches the flatband situation), in good agreement with the EDS, ICP-OES and XPS analyses discussed previously (an excess of gallium over copper in CuGaS₂). E_{FB} is obtained from the intercept of the linear section of the MS curve with the potential axis: at $C_{sc}^{-2} = 0$, $E_{FB} = E - kT/e$. E_{FB} is found to be equal to -0.78 V vs. Ag/AgCl, which corresponds to $E_{F,SC} = -3.93\text{ eV}$ using the relation $E_{F,SC} = -(eE_{FB} + 4.71\text{ eV})$, considering that the Ag/AgCl reference electrode has a shift of -0.21 V vs. N.H.E., the normal hydrogen

electrode. On the other hand, the majority charge carrier density (n_D for an n -type semiconductor) is calculated to be equal to $1.93 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ from the slope of the linear section of the MS curve (region II):

$$n_D = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e \text{ slope } A_{\text{active}}^2} \quad [13]$$

Fig. 9 depicts the energy level diagram of the CuGaS₂/electrolyte junction (before establishment of the junction), based on the above data. The energy difference between the lower limit of the semiconductor conduction band (E_c) and Fermi level ($E_{F,SC}$) is obtained using Equation [14]:

$$E_c - E_{F,SC} = -\frac{kT}{e} \ln(n_D/N_c) \quad [14]$$

where $N_c \approx 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 25°C is the conduction band effective density of states given by equation 15:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad [15]$$

where m_e^* represents the electron effective mass, taken in a first approximation equal to the electron mass, $m_o = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$,³⁹ and h is the Planck constant ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$). Hence, $E_c = -3.90 \text{ eV}$.

The upper limit of the valence band ($E_v = -6.31 \text{ eV}$) is given by the relation $E_v = E_c - E_g$, where $E_g = 2.41 \text{ eV}$ as determined experimentally (see section 3.4.7). Fermi levels of the H₂O/H₂ and O₂/OH⁻ redox couples at pH 13 (0.5 M KOH) are: $E_{F,H_2O/H_2} = -3.73 \text{ eV}$ (-0.77 V vs. N.H.E.) and $E_{F,O_2/OH^-} = -4.96 \text{ eV}$ (0.46 V vs. N.H.E.). Fig. 9 shows that $E_{F,O_2/OH^-}$ is located within the semiconductor band gap, which suggests thermodynamically that the synthesized CuGaS₂ nanoparticles may have a good photoelectrocatalytic activity toward the water oxidation reaction (oxidation by the photogenerated holes). This conclusion is of great interest if we consider that the oxygen evolution reaction (OER) is the limiting reaction of the water splitting process

owing to its large overpotential of about three times that of the hydrogen evolution reaction (HER). Fig. 9 also shows that E_c is slightly more positive than $E_{F,H_2O/H_2}$, which suggests that a small external cathodic bias applied to the counter electrode would be needed to allow the reduction of water. To decrease this bias, we may use a lower KOH concentration. For example, at pH 10 ($\sim 10^{-4}$ M KOH), $E_{F,H_2O/H_2}$ (-3.91 eV) would be equal to E_c (-3.90 eV) and $E_{F,O_2/OH^-}$ would still be more positive (-5.14 eV) than E_v (-6.31 eV). However, at this pH, the much lower concentration of OH^- ions would negatively impact the kinetics of the OER.

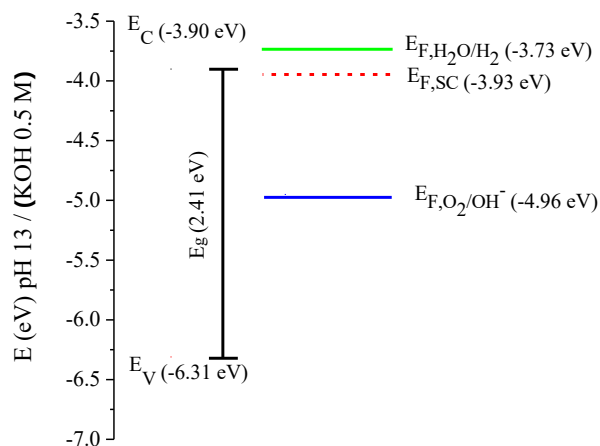


Figure 9 : Energy level diagram of *n*-type CuGaS₂ immersed in aqueous 0.5 M KOH solution (pH 13).

3.5 Conclusion

We successfully synthesized *n*-type CuGaS₂ nanoparticles by a colloidal technique using GaCl₃, Li₂S and CuCl as Ga, S and Cu precursors, respectively, in N-methylimidazole solvent. An annealing step at 600 °C was carried out to increase crystallinity of the as-prepared particles. 2 % excess of gallium, compared to copper, was used to obtain *n*-type semiconductor particles and 10 % excess of sulfur compensated for the loss of sulfur in the form of SO₂ after the annealing process, as

demonstrated by the TGA-MS curves. The EDS analysis revealed that the semiconductor sample has a stoichiometry of 1: 1.01: 1.93 (1 % excess of gallium with respect to copper) nearly equaling the value of 2 % obtained from ICP-OES bulk analysis. From ICP-OES analysis, the S/Cu atomic ratio was found to be ~ 1.99 , slightly greater than the value of 1.93 obtained from local analysis by EDS. XRD analysis of the particles showed that CuGaS_2 possesses the chalcopyrite phase without any obvious crystalline secondary phase. The crystallite size was found to be about 17 nm, indicative of quite satisfying crystallization of the material. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and Raman spectroscopy suggest the formation of the pure CuGaS_2 chalcopyrite structure in agreement with the XRD results. XPS analysis showed an enhanced copper deficiency at the surface of the material and indicated the presence of Cu (+I), Ga (+III) and S (-II) species compatible with the CuGaS_2 chalcopyrite crystalline structure. Oxidized sulfur may result from the annealing process performed at 600 °C.

Using UV-Visible spectroscopy, an obvious absorbance edge appeared at approximately 514 nm that is associated with a direct band gap transition of ~ 2.41 eV, very close to the values reported in the literature for this material (such as 2.38 eV³³), which guarantees absorption in the visible region of the solar spectrum. Capacitance measurements, carried out in aqueous 0.5 M KOH solution on CuGaS_2 thin film, using electrochemical impedance spectroscopy, confirmed the *n*-type conductivity. The Fermi level and majority charge carrier density were found to be - 3.93 eV and $1.93 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectively. The valence band higher energy level and the conduction band lower energy level are -6.31 eV and -3.90 eV, respectively. The energy level diagram of the *n*- CuGaS_2 /electrolyte (0.5 M KOH) junction suggest that photo-oxidation of OH^- species to produce O_2 gas would be favorable; however, a small external cathodic bias would be required to generate H_2 gas at the platinum counter electrode. Variation of the Ga/Cu atomic ratio may influence properties of the CuGaS_2 material and hence its

photoelectrocatalytic activity for water splitting; the results will be reported in a forthcoming publication.

3.6 Acknowledgments

The authors are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and to the Fonds de recherche du Québec-Nature et technologies (FRQNT) for financial support. Nanoqam is also gratefully acknowledged.

3.7 References

- (1) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *213* (1998), 8656.
- (2) Ohnishi, T.; Nakato, Y.; Tsubomura, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1975**, *79* (6), 523.
- (3) Liu, M.; de Leon Snapp, N.; Park, H. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (1), 80.
- (4) Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2005**, *5* (1), 191.
- (5) Swierk, J. R.; Regan, K. P.; Jiang, J.; Brudvig, G. W.; Schmittenmaer, C. A. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (3), 603.
- (6) Boschloo, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (12), 2228.
- (7) Murphy, A. B.; Barnes, P. R. F.; Randeniya, L. K.; Plumb, I. C.; Grey, I. E.; Horne, M. D.; Glasscock, J. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31* (14), 1999.
- (8) Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A. *Catal. Letters* **2006**, *108* (1), 7.
- (9) Sayama, K.; Arakawa, H.; Domen, K. *Catal. Today* **1996**, *28* (1–2), 175.
- (10) Joy, J.; Mathew, J.; George, S. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (10), 4804.
- (11) Warwick, M. E. A.; Kaunisto, K.; Barreca, D.; Carraro, G.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Bontempi, E.; Sada, C.; Ruoko, T.-P.; Turner, S.; Van Tendeloo, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (16), 8667.
- (12) Barreca, D.; Carraro, G.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Sada, C.; Singh, A. P.; Mathur, S.; Mettenbörger, A.; Bontempi, E.; Depero, L. E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (33), 14189.
- (13) Mirbagheri, N.; Wang, D.; Peng, C.; Wang, J.; Huang, Q.; Fan, C.; Ferapontova, E. E. *ACS Catal.* **2014**, *4* (6), 2006.

- (14) Kleiman-Shwarscstein, A.; Huda, M. N.; Walsh, A.; Yan, Y.; Stucky, G. D.; Hu, Y.-S.; Al-Jassim, M. M.; McFarland, E. W. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (2), 510.
- (15) Hu, Y.-S.; Kleiman-Shwarscstein, A.; Forman, A. J.; Hazen, D.; Park, J.-N.; McFarland, E. W. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (12), 3803.
- (16) Dias, P.; Lopes, T.; Meda, L.; Andrade, L.; Mendes, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (7), 5232.
- (17) Prabhu, S.; Cindrella, L.; Kwon, O. J.; Mohanraju, K. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42 (50), 29791.
- (18) Zong, X.; Yan, H.; Wu, G.; Ma, G.; Wen, F.; Wang, L.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (23), 7176.
- (19) Bao, N.; Shen, L.; Takata, T.; Domen, K. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (1), 110.
- (20) Bao, Z.; Liu, L.; Yang, X.; Tang, P.; Yang, K.; Lu, H.; He, S.; Liu, J.; Liu, X.; Li, B. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, 63, 12.
- (21) Liu, W.; Mitzi, D. B.; Yuan, M.; Kellock, A. J.; Jay Chey, S.; Gunawan, O. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 1010.
- (22) Akhavan, V. A.; Goodfellow, B. W.; Panthani, M. G.; Reid, D. K.; Hellebusch, D. J.; Adachi, T.; Korgel, B. A. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3 (10), 1600.
- (23) Lin, Y. C.; Ke, J. H.; Yen, W. T.; Liang, S. C.; Wu, C. H.; Chiang, C. T. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257 (9), 4278.
- (24) Honda, T.; Hara, K.; Yoshino, J.; Kukimoto, H. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64 (9), 2001.
- (25) Jaffe, J. E.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1983**, 28 (10), 5822.
- (26) Leisch, J. E.; Bhattacharya, R. N.; Teeter, G.; Turner, J. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 81 (2), 249.

- (27) Lv, X.; Yang, S.; Li, M.; Li, H.; Yi, J.; Wang, M.; Niu, G.; Zhong, J. *Sol. Energy* **2014**, *103*, 480.
- (28) Castellanos Aguila, J. E.; Palacios, P.; Conesa, J. C.; Arriaga, J.; Wahnnon, P. *Comput. Mater. Sci.* **2016**, *121*, 79.
- (29) Kuo-Nan Liou. In *International Geophysics*; Academic Press, 2002; Vol. 84, pp 37–64.
- (30) Branch, M. S.; Berndt, P. R.; Leitch, A. W. R.; Botha, J. R.; Weber, J. *Thin Solid Films* **2005**, *480–481*, 188.
- (31) Prabukanthan, P.; Dhanasekaran, R. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (4), 618.
- (32) Tung, H.-T.; Hwu, Y.; Chen, I.-G.; Tsai, M.-G.; Song, J.-M.; Kempson, I. M.; Margaritondo, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (32), 9152.
- (33) Wang, M.; Yang, S.; Li, H.; Yi, J.; Li, M.; Lv, X.; Niu, G.; Zhong, J. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (10), D459.
- (34) Regulacio, M. D.; Ye, C.; Lim, S. H.; Zheng, Y.; Xu, Q.-H.; Han, M.-Y. *CrystEngComm* **2013**, *15* (26), 5214.
- (35) Berestok, T.; Guardia, P.; Estradé, S.; Llorca, J.; Peiró, F.; Cabot, A.; Brock, S. L. *Nanomaterials* **2018**, *8* (4), 220.
- (36) Iwase, A.; Ng, Y. H.; Amal, R.; Kudo, A. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (16), 8566.
- (37) Hammami, A.; Marsan, B.; Courtel, F.; Morin, M. US patent 7,591,990 (2009) and Canadian patent 2,604,495 (2010).
- (38) Courtel, F. M.; Hammami, A.; Imbeault, R.; Hersant, G.; Paynter, R. W.; Marsan, B.; Morin, M. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (12), 3752.
- (39) Courtel, F. M.; Paynter, R. W.; Marsan, B.; Morin, M. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (16), 3752.

- (40) Sokić, M.; Ilić, I.; Živković, D.; Vučković, N. *Metallurgija* **2008**, 47 (2), 109.
- (41) Prasad, S.; Pandey, B. D. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, 58 (3), 625.
- (42) Frost, R. L.; Wain, D.; Martens, W. N.; Locke, A. C.; Martinez-Frias, J.; Rull, F. *Thermochim. Acta* **2007**, 460 (1), 9.
- (43) Islam, M. M.; Yamada, A.; Sakurai, T.; Ishizuka, S.; Matsubara, K.; Niki, S.; Akimoto, K. *Adv. Optoelectron.* **2011**, 2011, 1.
- (44) Shi, Y.; Jin, Z.; Li, C.; An, H.; Qiu, J. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252 (10), 3737.
- (45) Cherfouh, H. Fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite CuInS₂/graphène pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 2015.
- (46) Morell, G.; Katiyar, R. S.; Weisz, S. Z.; Walter, T.; Schock, H. W.; Balberg, I. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69 (7), 987.
- (47) Soliman, H. S. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1998**, 31 (13), 1516.
- (48) Hollingsworth, J. A.; Banger, K. K.; Jin, M. H. C.; Harris, J. D.; Cowen, J. E.; Bohannon, E. W.; Switzer, J. A.; Buhro, W. E.; Hepp, A. F. *Thin Solid Films* **2003**, 431–432 (03), 63.
- (49) Liu, S.; Nie, L.; Yuan, R. *Chalcogenide Lett.* **2015**, 12 (3), 111.
- (50) Bishnoi, A.; Kumar, S.; Joshi, N. In *Chapter 9 - Wide-Angle X-ray Diffraction (WXRd): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites A2 - Thomas, Sabu*; Elsevier, 2017; pp 313–337.
- (51) Branch, M. S.; Berndt, P. R.; Botha, J. R.; Leitch, A. W. R.; Weber, J. *Thin Solid Films* **2003**, 431–432 (03), 94.
- (52) Lee, D. Y.; Kim, J. *Thin Solid Films* **2010**, 518 (22), 6537.

- (53) García, A. Characterisation of CuInS₂ Films for Solar Cell Applications by Raman Spectroscopy, Ph.D. Thesis, Barcelona University, 2003.
- (54) Guillén, C.; Herrero, J. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2006**, *203* (10), 2438.
- (55) Mielczarski, J. A.; Cases, J. M.; Alnot, M.; Ehrhardt, J. J. *Langmuir* **2002**, *12* (10), 2531.
- (56) Yin, Q.; Vaughan, D. J.; England, K. E. R.; Kelsall, G. H.; Brandon, N. P. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *147* (8), 2945.
- (57) Liu, W.; Guo, B.; Mak, C.; Li, A.; Wu, X.; Zhang, F. *Thin Solid Films* **2013**, *535* (1), 39.
- (58) Liu, Z.; Hao, Q.; Tang, R.; Wang, L.; Tang, K. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8* (1), 524.
- (59) Zhong, J.; Zhao, H.; Zhang, C.; Ma, X.; Pei, L.; Liang, X.; Xiang, W. *J. Alloys Compd.* **2014**, *610* (October), 11.
- (60) Partain, L. D.; Schneider, R. A.; Donaghey, L. F.; McLeod, P. S. *J. Appl. Phys.* **1985**, *57* (11), 5056.
- (61) Zhou, Q.; Kang, S.-Z.; Li, X.; Wang, L.; Qin, L.; Mu, J. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *465*, 124.
- (62) Pan, D.; Wang, X.; Zhou, Z. H.; Chen, W.; Xu, C.; Lu, Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (12), 2489.
- (63) Liu, Q.; Tang, K. *Chinese J. Chem. Phys.* **2006**, *19* (4), 335.
- (64) Castner, D. G.; Hinds, K.; Grainger, D. W. *Langmuir* **2002**, *12* (21), 5083.
- (65) Kautek, W. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (9), 2672.

- (66) Dupin, J. C.; Gonbeau, D.; Vinatier, P.; Levasseur, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2 (6), 1319.
- (67) Hou, D.; Hu, X.; Hu, P.; Zhang, W.; Zhang, M.; Huang, Y. *Nanoscale* **2013**, 5 (20), 9764.
- (68) Tse, K.-Y.; Nichols, B. M.; Yang, W.; Butler, J. E.; Russell John N.; Hamers, R. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (17), 8523.
- (69) Dubey, N.; Labhsetwar, N. K.; Devotta, S.; Rayalu, S. S. *Catal. Today* **2007**, 129 (3–4), 428.
- (70) Bolar, S.; Shit, S.; Kumar, J. S.; Murmu, N. C.; Ganesh, R. S.; Inokawa, H.; Kuila, T. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, 254, 432.
- (71) Xu, P.; Milstein, T. J.; Mallouk, T. E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (18), 11539.
- (72) Kavan, L.; Tétreault, N.; Moehl, T.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (30), 16408.
- (73) van de Krol, R.; Goossens, A.; Schoonman, J. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 144 (5), 1723.
- (74) Fattah-Alhosseini, A.; Attarzadeh, F. R.; Vakili-Azghandi, M. *Metall. Mater. Trans. A* **2017**, 48 (1), 403.
- (75) Kato, T.; Hakari, Y.; Ikeda, S.; Jia, Q.; Iwase, A.; Kudo, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6 (6), 1042.

CHAPITRE IV

4. ARTICLE 2 : EFFECT OF GA/CU ATOMIC RATIO ON THE PROPERTIES OF N-TYPE CUGAS₂ COLLOIDAL PARTICLES AND FILMS FOR USE AS PHOTOANODE IN THE WATER SPLITTING PROCESS

Ce chapitre présente le second article qui sera soumis au Journal *Electrochimica Acta*. Je suis l'auteur principal et les co-auteurs sont Dr Hayet Cherfouh (stagiaire postdoctorale UQAM) et le Pr Benoît Marsan.

Contribution des auteurs

L'auteur principal, Kassoum Sangaré, a effectué la revue bibliographique associée à ce travail. La réalisation des synthèses chimiques, des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques, de même que le traitement des données et le tracé des graphes ont été à sa charge. La première version de l'article a été entièrement rédigée par l'auteur principal, qui a aussi effectué les corrections demandées avant la soumission finale.

Dr Hayet Cherfouh, co-auteure et stagiaire postdoctorale au laboratoire du Pr Benoît Marsan, a participé aux premières corrections de cet article.

Le Pr Benoît Marsan, co-auteur, a supervisé le projet de recherche et les expériences en laboratoire. Il a donné de nombreux conseils, des pistes à explorer et a également contribué aux corrections de l'article avant sa soumission finale.

EFFECT OF GA/CU ATOMIC RATIO ON THE PROPERTIES OF N-TYPE
CUGAS₂ COLLOIDAL PARTICLES AND FILMS FOR USE AS PHOTOANODE
IN THE WATER SPLITTING PROCESS

Kassoum Sangaré^a, Hayet Cherfouh^a, Benoît Marsan^{a,*}

^a *Département de chimie, NanoQAM, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada*

* Corresponding author : marsan.benoit@uqam.ca Tel.: +1-514-987-3000 ext. 7980

4.1 Abstract

Copper gallium sulfide (CuGaS₂) semiconductors have been prepared with three Ga/Cu atomic ratios using a new colloidal process. GaCl₃, CuCl and Li₂S solutions were used as cations (Ga³⁺, Cu⁺) and anion (S²⁻) precursors, respectively, in N-methylimidazole solvent and complexing agent. The material synthesis parameters were adjusted to obtain nominal Ga/Cu atomic ratios of 1.02, 1.06 and 1.12. The crystalline structure, morphology, chemical bulk and surface composition, optical, electrochemical and photoelectrocatalytic properties of CuGaS₂ were studied as a function of the nominal Ga/Cu atomic ratio. X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) revealed the formation of a chalcopyrite CuGaS₂ crystalline phase after annealing at 600 °C under argon flow for 2 h. Various particle morphologies and sizes have been observed using scanning electron microscopy (SEM) and TEM techniques. An increase in gallium content compared to

copper leads to an increase in the average agglomerate nanoparticles size, while the structural properties remained constant. The multi-element energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping revealed a good individual atomic distribution of Ga, Cu and S elements. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirmed that Ga, Cu and S elements are present in the form of +III, +I and -II oxidation state, respectively, and that the excess of gallium is greater at the surface than in the bulk. UV-visible spectroscopy measurements demonstrated a direct band gap transition from 2.02 to 2.41 eV according to the Ga/Cu atomic ratio. The electrical properties of the CuGaS₂ films are also strongly influenced by the atomic ratio. The semiconductor flatband potential becomes more negative with an increase of the Ga/Cu ratio while the charge carrier density is increasing. The semiconductor electrode with a Ga/Cu ratio of 1.06 exhibits a higher photoelectrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction in aqueous 0.5 M KOH solution, with a photocurrent density of $\sim 2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at a potential of 0.25 V vs. Ag/AgCl, while the samples with atomic ratios of 1.02 and 1.12 show a photocurrent density of $\sim 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively.

Keywords: CuGaS₂, Ga/Cu atomic ratio, photoanode, photoelectrocatalytic, water splitting.

4.2 Introduction

Ternary I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors are closely related to those of the zinc-blende binary analogues and have similar physical properties. The chalcopyrite semiconductors have been actively studied in recent years because of their wide range of band gaps, high absorption coefficient and low toxicity. Ternary I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors can be applied in low-cost solar cells¹⁻³, light-emitting diodes⁴ and visible-light photocatalysts⁵⁻⁹. Copper gallium sulfide ($\text{Cu}^+\text{Ga}^{3+}\text{S}_2^{2-}$) is one of the most promising ternary chalcopyrite materials with its high absorption coefficient of about 10^5 cm^{-1} ¹⁰. It has a direct band gap energy of about 2.43 eV^{11,12},

and absorbs a substantial portion of the visible spectrum. CuGaS₂ (CGS) has two metal cations [Cu^{+I}, Ga^{+III}], and an anion [S^{-II}] in a tetragonal structure. Each sulfur ion has two copper and two gallium ions as its nearest neighbours.

Ternary chalcopyrite materials such as CuGaS₂ have flexible compositions. Studies of the dependence of stoichiometry on their structural, optical, chemical and electrochemical properties have been reported recently^{13–19}. For instance, Niu *et al.*²⁰ investigated the influence of the Cu/Ga cation ratio (0.95, 0.97, and 1.76) on the crystalline phase, morphology, composition and carrier concentration of a *p*-type CuGaS₂ film prepared by electrodeposition. They showed the presence of CuS secondary phase when Cu/Ga is 1.76. In addition, the Cu/Ga atomic ratio affects the morphology and grain size. The full width at half maximum of the main X-ray diffraction (XRD) peak (112) decreased with increasing the Cu/Ga atomic ratio, indicating a larger crystallite size (enhanced material crystallinity) with a greater copper content. The majority charge carrier concentration decreased from $1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ to $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ with increasing the Cu/Ga atomic ratio from 0.95 to 0.97. Guillén and Herrero²¹ worked on *p*-type CuGaS₂ thin films with Cu/Ga cation ratios of 0.8, 1.0 and 1.4. CuGaS₂ thin films grown by modulated flux deposition with various Cu contents showed that an increase in the copper content leads to an increase of the crystallinity and a decrease of the structural stress. The mean crystallite size rised from 15 to 45 nm when the Cu/Ga ratio was increased. Theoretical study has predicted that stoichiometric CGS is a *p*-type semiconductor²² due to the predominance of copper intrinsic acceptor vacancies Cu_i and Cu_{Ga}^{23–25}. A change in the chemical composition of CGS leads to a tetragonal distortion with $(2-c/a)$ different from 0, where a and c are the lattice parameters²². Then, the predominance of intrinsic defect vacancies in its structure may change. For the Cu-rich crystal, the majority of defects are copper on gallium sites (Cu_{Ga}) and copper interstitial (Cu_i), whereas in Ga-rich crystal, gallium

on copper sites (Ga_{Cu}) and donor gallium interstitial sites (Ga_i) are the predominant defects which favor an *n*-type conductivity²⁶.

The control of the stoichiometry of CGS material is hence important to develop a high-efficient photoelectrocatalyst and low-cost photoelectrochemical cells. *P*-type CuGaS_2 semiconductors have been produced by numerous techniques for application as photocathode materials, including chemical vapor deposition^{13,26}, solvothermal route^{11,27}, electrodeposition¹⁸, and vacuum evaporation²⁸. However, these techniques are not suitable for large-scale production due to their high cost and/or the non-uniform coating thickness obtained, and the products obtained are mainly in the form of large crystallites with a broad size distribution. Well-defined size and shape chalcopyrite nanocrystals, such as CuGaS_2 and CuInS_2 , were prepared using a colloidal method^{24,29–32}. *N*-type CuGaS_2 as photoanode material is expected to be suitable to build a more efficient photoelectrochemical water splitting system. Indeed, in this system, the photoanode is the oxygen evolution reaction site which requires, in conventional electrolyzers, an overpotential of about 3 times that of the hydrogen evolution reaction. This is indicating that oxygen gas evolution is the limiting reaction of the photoelectrocatalytic water splitting process, hence giving a supplementary motivation to develop a photoanode material with appropriate optical properties such as CuGaS_2 .

In our previous paper³³, we reported, for the first time, the successful synthesis of CGS nanocrystals with 2 % excess of gallium compared to copper content using a colloidal method. XRD, Raman and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) analyses of the annealed compound (600 °C under argon flow for 2 h) confirmed the chalcopyrite structure of the material. UV-Visible absorption measurements showed that the Ga-doped CuGaS_2 sample has a direct band gap energy (E_g) of 2.41 eV. Capacitance-potential measurements carried out on a CuGaS_2 film immersed in an aqueous 0.5 M KOH solution (pH 13), using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), confirmed the material *n*-type conductivity and showed flatband potential (E_{FB})

and majority charge carrier density (n_D) values of -0.78 V vs. Ag/AgCl and $1.93 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectively. This E_{FB} corresponds to a semiconductor Fermi level ($E_{F,SC}$) of -3.93 eV. The energy level diagram of the n -CuGaS₂/electrolyte junction suggests that photo-oxidation of OH⁻ species to produce O₂ gas would be favorable; however, a small external cathodic bias would be required to generate H₂ gas at the platinum counter electrode.

In the present study, we synthesized CuGaS₂ semiconductor samples with three different Ga/Cu atomic ratios using the same colloidal method and annealing procedure, with the goal of preparing an efficient photoanode material for water splitting. The nominal gallium excesses compared to the copper content were ~ 2 %, 6% and 12 %. Among other objectives, these ratios have been chosen to help understanding the existence of a limit in gallium doping. The colloidal method does not require pre-synthesis of reactants for its implementation and by scaling the reaction system, gram-scale or higher amount of nanoparticles can be achieved. The proportion of cations and anions in the photoelectrocatalyst material was varied by adjusting the number of moles of ion precursors in the solution mixture of gallium (III) trichloride, lithium sulfide (-II) and copper (I) chloride in N-Methylimidazole. A comparative study of the crystalline, morphological, bulk and surface chemical, and optical properties of the annealed synthesized materials will be discussed in this paper. In addition, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to determine the electrical properties of the materials, such as the flatband potential (E_{FB}) related to the Fermi level in absence of any semiconductor space charge (diffuse) layer ($E_{F,SC}$), as well as the majority charge carrier density (n_D) for a comparative study. Using the lower limit of the conduction band (E_c) obtained by EIS and upper limit of the valence band (E_v) from E_c and E_g , energy level diagrams were drawn to have a better idea of the more appropriate Ga/Cu atomic ratio for visible light photoelectrocatalytic water splitting. Ultimately, measurement of the photo-oxidation current in aqueous 0.5 M KOH

solution under visible light in a three-electrode photoelectrochemical cell configuration will confirm the best Ga/Cu atomic ratio for this application.

4.3 Experimental

Chemicals and material: Gallium (III) trichloride (GaCl_3 , $\geq 99.99\%$), lithium sulfide (-II) (Li_2S , 99.98%), copper (I) chloride (CuCl , $\geq 99.99\%$), N-Methylimidazole (NMI, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99% , purified by redistillation), anhydrous acetonitrile ($\geq 99.99\%$), acetone (ACS grade), potassium hydroxide (KOH, ACS grade, 85%), polyvinylidene fluoride (PVDF, $M_w \approx 534\,000\text{ g/mol}$, 99%) and 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, $\geq 99\%$) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Ethanol (95% v/v) is from Commercial Alcohols and Argon gas (99.998%) is from Praxair. For the (photo)electrochemical characterizations, (i) fluorine-doped tin oxide-coated glass substrates (FTO, 2 cm^2 , sheet resistivity of $8\ \Omega/\text{sq}$) pre-cut from a FTO/glass sheet, ultrasonically cleaned with an aqueous soap solution, ethanol and purified deionized water for 30 min each, and dried at 80°C , and (ii) a platinum grid (100 mesh , 99.9% , 4 cm^2) used as counter electrode, were obtained from Sigma-Aldrich. Ag/AgCl (3 M KCl) from BASi Inc. was employed as the reference electrode (0.21 V vs. the normal hydrogen electrode, N.H.E.).

Synthesis method: CuGaS_2 nanoparticles were synthesized via a colloidal route in N-Methylimidazole (NMI) used as a solvent and a complexing agent. CGS nanoparticles with nominal Ga/Cu atomic ratios of 1.02, 1.06 and 1.12 were prepared by reacting GaCl_3 dissolved in NMI (0.07 M , 115.71 mL) with Li_2S suspension in NMI (0.11 M , 147.27 mL) and CuCl dissolved in NMI (0.16 M , $x\text{ mL}$, where x represents the volume corresponding to the copper solution needed to obtain the desired Ga/Cu atomic ratio). The preparation started by reacting, under argon atmosphere, the Ga^{3+} ions precursor solution with the S^{2-} ions precursor suspension, leading to the formation of a LiGaS_2 suspension (Equation [1]); an ultrasonic bath treatment for 1 h 30 was used. An excess

of Ga^{3+} ions compared to Cu^+ ions allows the possibility to prepare CGS samples with an *n*-type conductivity, whereas the S^{2-} excess compensates for the loss of sulfur (probably as SO_2) during the annealing treatment at 600 °C as shown by us in a previous work³³. The homogeneous LiGaS_2 suspension was then split into three equal volumes of 87.66 mL. A proper volume (*x* mL) of the Cu^+ ions precursor solution, corresponding to the desired Ga/Cu atomic ratio, was used : *x* = 16.54 mL, 15.92 mL and 14.93 mL for the 1.02, 1.06 and 1.12 atomic ratio, respectively. The CuCl solution was added dropwise to the LiGaS_2 suspension, and the mixture was stirred and heated at 80 °C for 20 h to allow growth of the CuGaS_2 particles; the corresponding chemical reaction is shown in Equation [2].



The resulting suspension was filtered, washed with anhydrous acetonitrile and the precipitate was dried at 40 °C for 12 h and annealed at 600 °C under argon at a flow rate of 2 standard liters per minute. The annealing step was carried out in a tube furnace (MTI Corporation, OTF-1200X-III) in which the temperature was increased at a rate of 15 °C/min from room temperature to a plateau of 600 °C that was kept for 2 h under argon flow. The annealing temperature (600 °C) and annealing time (2 h) were optimized using thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry (TGA-MS) of a CuGaS_2 sample carried out under inert atmosphere³³. A drop casting method was employed to obtain CGS films onto FTO-coated glass substrates for the (photo)electrochemical characterization (see the section on Electrochemical characterization). The CuGaS_2 electrodes were dried for 24 h at 40 °C under partial vacuum (200 mTorr).

Nanoparticle and film characterization: The crystal structure and lattice parameters of CuGaS₂ powders grown with different Ga/Cu atomic ratios were obtained by X-ray diffraction analysis (XRD) using a Bruker diffractometer, D8 Advance with copper K_α X-ray radiation ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). The tube current and voltage were 40 mA and 40 kV, respectively. A step size of 0.02 °/s was applied to record the pattern in the 2 θ range from 10 to 90°. EVA software (Bruker, version 13.0) was used to treat the data. Raman analysis was performed with a Renishaw InVia Raman microscope equipped with a laser source ($\lambda = 532 \text{ nm}$) to confirm the chalcopyrite structure of the CGS powders and the presence of any secondary phase. Wire software was used to treat the data. Surface morphology of the powder samples was examined using a scanning electron microscope JEOL JSM840 operating at an accelerating voltage of 15 kV. Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) with a JEOL JEM-2100F apparatus at an accelerating voltage of 200 kV were used to analyze the particle morphology, size and electronic diffraction properties. The samples were prepared by placing a drop of a suspension of finely ground CuGaS₂ particles in ethanol onto a platinum grid and dried at room temperature. Bulk stoichiometry of the CuGaS₂ particles prepared with different Ga/Cu atomic ratios were obtained with inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Agilent Technology 5100, λ_{Cu} : 327.395 nm, λ_{Ga} : 294.363 nm and λ_{S} : 180.972 nm) and energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS (X-Max Silicon Drift Detector, Oxford instruments) coupled with the scanning electron microscope. The procedure used to dissolve the CuGaS₂ powders is described elsewhere³³. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on a PHI 5600-ci spectrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN). The main XPS chamber was maintained at a base pressure $< 8 \times 10^{-9}$ Torr. An aluminum standard X-ray source at 400 W, Al K_α (1486.6 eV), was used to record the survey spectra whereas the standard magnesium X-ray source at 300 W, Mg K_α (1253.6 eV), was used to get the high-resolution spectra. High-resolution spectra were registered for the C 1s, O 1s, S 2p, Cu 2p and Ga 2p levels

using C 1s at 284.8 eV as a reference to calibrate the peaks. Spectra deconvolution were performed with Casa XPS software (version 2.3.22). The optical absorption spectra were recorded at room temperature using an ultraviolet-visible spectrometer (Perkin Elmer Lambda 750, UV/Vis) with wavelengths ranging from 200 to 800 nm. CGS films with a thickness of about 1 μm were prepared on glass substrates by drop casting from a suspension of CuGaS_2 particles (0.2 mg/ μL in anhydrous acetonitrile); a similar piece of glass served as a reference for the measurements.

Electrochemical characterization: Electrochemical measurements were carried out in a three-electrode cell configuration, where the reference electrode was Ag/AgCl, the counter electrode was a platinum grid and the working electrodes were CGS films onto FTO-coated glass substrates of $\sim 1 \text{ cm}^2$ geometric surface area exposed to the solution. The electrolytic medium consisted of an aqueous 0.5 M KOH solution (pH ~ 13). CGS films were obtained by preparing a suspension composed of 98 wt % (50 mg) CuGaS_2 powder as active material and 2 wt % (1.02 mg) polyvinylidene fluoride (PVDF) as binder, immersed in 204 μL of NMP. PVDF contributes to a better adhesion of the film to the surface of the substrate. The working electrode was prepared by slowly drop casting an aliquot (5 μL) of the suspension onto the clean conductive surface of the substrate. Films were dried under partial vacuum (200 mTorr) at 40 $^\circ\text{C}$ for 24 h. Semiconductor space charge capacitance (C_{sc}) versus potential measurements were performed in the dark at room temperature using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to determine the CGS flatband potential (E_{FB}), Fermi level ($E_{F,SC}$), majority charge carrier density (n_D), energy of the conduction band lower limit (E_c) and energy of the valence band upper limit (E_v) of the different CGS stoichiometries. The measurements were carried out on a Solartron 1470 multipotentiostat connected to a Solartron 1255B frequency analyzer. The electrode potential was fixed between 0.3 V and -1.3 V vs. Ag/AgCl (by steps of 50 mV), within an interval of frequencies between 1 MHz and 0.1 Hz. The amplitude of the sinusoidal signal (voltage) superimposed on

the *dc* potential was set at 10 mV. Absolute value of the imaginary part of impedance ($|Z_{im}|$) was collected at 1000 Hz for each applied potential. The softwares ZPlot (version 2.80) and ZView (version 2.70) from Scribner Associates, inc. were used to run the analyses and to collect the data.

The electrochemically active surface area (A_{active}) of the CGS electrodes was determined *in situ* before the capacitance-potential measurements, using also the EIS technique. For this purpose, the Helmholtz layer capacitance (C_H) was determined at an electrode potential located within the capacitive zone (absence of faradaic current demonstrated by cyclic voltammetry) using the relation $C_H = 1/2\pi f |Z|$ where f is the frequency and $|Z|$ is the magnitude of impedance vector obtained in a Bode plot ($\log |Z|$ vs. $\log f$). When the angular frequency $\omega = 2\pi f = 1$, corresponding to $f = 0.16$ Hz, $C_H = 1/|Z|$. The electrode roughness factor (R.F.), equal to $A_{active}/A_{geometric}$, where $A_{geometric}$ is the electrode geometric surface area, is known to be related to the double layer capacitance ($C_{dl} \approx C_H$): $R.F. = C_{dl}/C_{dl,smooth\ sc}$ with $C_{dl,smooth\ sc}$ (double layer capacitance for smooth semiconductor surface) $\approx 40 \mu F/cm^2$ ^{34–36}. A_{active} was found to be about 7 cm², 19 cm² and 20 cm² for CGS films with nominal Ga/Cu atomic ratios of 1.02, 1.06 and 1.12, respectively. For the photoelectrocatalytic measurements described below, CGS electrodes showed A_{active} values of about 7 cm², 9 cm² and 12 cm², respectively.

Photoelectrocatalytic measurements: Photoelectrocatalytic measurements were performed using the same three-electrode electrochemical cell configuration than that used for the electrochemical measurements. CGS films were obtained by a drop casting procedure using a suspension composed of 100 wt % (50 mg) of CuGaS₂ powder as active material immersed in 204 μ L of NMP; the films were thinner than those used for the electrochemical characterizations. The solar simulator (Sciencetech SS0.5KW) consisted of a high-pressure xenon arc lamp controlled by a Sciencetech FS-02-

Feedback/Stabilizer module set at a power density of 100 mW/cm². An Air Mass 1.5 Global (AM1.5G) solar filter allowed simulation of the sun spectrum in the case where rays pass through the atmospheric layer at a zenith angle of 48.2°; this constitutes the standard spectrum used in the literature. The lamp power density was calibrated using the Li-250A light meter (Li-COR, Inc.). The incident light was automatically turned off and on every 5 s by using a Sciencetech SSES shutter controlled by the RunSciShutter software. The light chopping was first performed under the application of a positive voltage ramp from -0.05 V to 0.45 V vs. Ag/AgCl, at a scan rate of 10 mV/s. Then, the time-dependent photocurrent density ($J-t$) of the CuGaS₂ thin films were registered at a potential of 0.25 V vs. AgCl upon the same chopped light condition. The choice of a potential of 0.25 V for this study is justified by the high stability of the photocurrent measured at this potential during the preliminary tests.

4.4 Results and discussion

4.4.1 X-ray diffraction

The crystalline properties of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD). Fig. 1 depicts a comparison of XRD patterns of CuGaS₂ powders with three Ga/Cu atomic ratios as determined using ICP-OES : 1.02, 1.06 and 1.12. The patterns exhibited the main crystal planes (112), (220)/(204) and (312)/(116) of the CuGaS₂ chalcopyrite (CH) structure (JCPDS card 65-1571). The peak positions and their relative intensities match well with the chalcopyrite CGS diffraction data reported in the literature^{37–39}. The peak position of the (112) reflection line shows a slight shift from 29.085 ° (Ga/Cu=1.02) to 29.110 ° (Ga/Cu=1.12). The 2θ shift can be explained by the distortion created by the incorporation of gallium excess compared to the copper content in the CGS crystalline structure⁴⁰. The diffraction patterns also show very small peaks at about 33.5 °, 70.3 ° and 78.6 °, associated with the reflection lines (200), (400) and (316), respectively. No obvious impurity peaks from binary sulfide compounds,

such as Cu_2S , CuS or Ga_2S_3 , were observed. This suggests that complete reaction has occurred between CuCl and LiGaS_2 to form the CuGaS_2 nanoparticles.

The relatively sharp peaks associated with the (112) reflexion line indicate a good crystallinity of the powder samples. The full width at half maximum (FWHM) of the preferred orientation peak (112) of CuGaS_2 samples decreases from 0.47° to 0.39° and then increases to 0.43° when the Ga/Cu ratio increases from 1.02 to 1.12. This could be ascribed to the presence an optimal atomic ratio; hence, the Ga/Cu ratio seems to affect the crystallinity of CGS samples. We may suggest that crystallinity of the CuGaS_2 nanoparticles decreases as a consequence of the crystal lattice distortion from Ga/Cu = 1.06 to 1.12. The average crystallite size (D) of the annealed CuGaS_2 powder samples was estimated from Debye-Scherrer's equation [3] using FWHM values of the more intense reflection line (112) expressed in radians (β) and 0.9 as shape factor⁴¹:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [3]$$

where λ is the wavelength of the copper radiation ($1.5405 \text{ \AA}$) and θ is the Bragg angle of the reflection line. Table 1 gives the values of D as a function of the Ga/Cu ratio. The greater average crystallite size of about 20 nm for the sample with a Ga/Cu ratio of 1.06 is interesting as, based on the results, this semiconductor composition is expected to decrease electron-hole recombination processes (less material grain boundaries). The recombination processes negatively affect energy conversion efficiencies of photoelectrochemical systems.

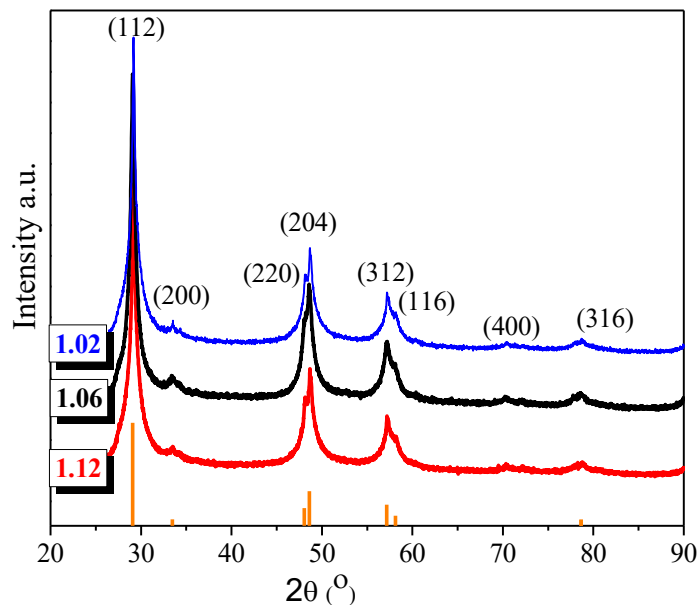


Figure 1. X-ray diffraction patterns of the CGS samples annealed for 2 h at 600 °C under argon flow: in blue (Ga/Cu=1.02), in black (Ga/Cu=1.06), in red (Ga/Cu=1.12), and in orange lines, the position of the crystal planes of the chalcopyrite (CH) structure (JCPDS card 65-1571).

The chalcopyrite structure is characterized by a tetragonal crystal system with $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ and $a=b\neq c$. Lattice constants a and c of the CGS powder samples were calculated from the observed 2θ angles of the reflection lines (112) and (204) using Bragg's law relation $[2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda]$ and Equation [4], and are presented in Table 1:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [4]$$

where n is the diffraction order, λ is the wavelength of the copper radiation source (1.5405 Å), h , k and l are Miller's indices of the individual reflection planes, and d_{hkl} is the interplanar spacing. Lattice parameters of the samples are very similar and in good agreement with values of the JCPDS card 65-1571 ($a = b = 5.35$ Å, $c = 10.48$ Å; c/a

=1.96) for the CuGaS₂ chalcopyrite phase and literature results for this material^{37–39}. The sample with Ga/Cu = 1.06 presents closer values to those of the JCPDS card.

Table 1. Values of 2θ angle, interplanar spacing (d_{hkl}) and full width at half maximum (β) of the (112) reflection line, and of the average crystallite size (D) and crystal lattice parameters obtained for the CGS samples with different Ga/Cu atomic ratios.

Ga/Cu	(112)		(FWHM)	D	$a = b$	c	c/a
	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	β (°)	(nm)	(Å)		
1.02	29.09	3.07	0.47	17.2	5.32	10.55	1.98
1.06	29.10	3.07	0.39	19.9	5.34	10.47	1.96
1.12	29.11	3.07	0.43	19.1	5.32	10.51	1.98

4.4.2 Raman spectroscopy

Raman spectroscopy is a useful tool to evaluate the crystal phase of CuGaS₂. The chalcopyrite compounds have well-defined lattice vibrational modes in the wavenumber range 100–550 cm⁻¹. Fig. 2 shows the Raman spectra of CGS samples according to the Ga/Cu atomic ratio, recorded in the range of 150–500 cm⁻¹.

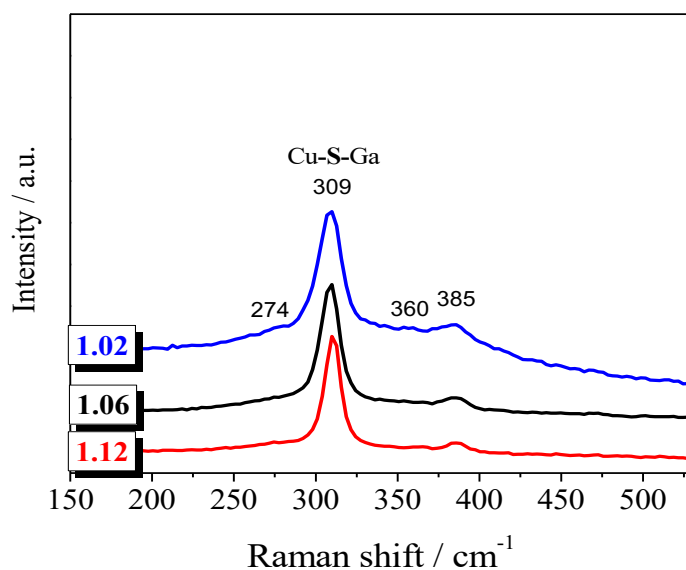


Figure 2: Raman spectra of CuGaS₂ particles with Ga/Cu atomic ratios of 1.02, 1.06 and 1.12, annealed at 600 °C for 2 h under argon gas.

CuGaS₂ Raman spectra are characterized by a narrow band around 309 cm⁻¹, corresponding to the A₁ mode, which is the dominant active mode in chalcopyrite structures. In this study, this band may be assigned to the vibrations of sulfur atoms (Cu-S-Ga), while the gallium and copper atoms are stationary⁴². The bands centered at ~360 cm⁻¹ (very low in intensity) and 385 cm⁻¹ correspond to the B₂ and E vibration mode, respectively, resulting from the vibrations of the Ga-S bond^{18,43}. The band located at ~274 cm⁻¹ (very weak in intensity) has been reported as the E mode assigned to vibrations of the Cu-S bond^{43,44}. A comparison of the vibrational modes of the samples shows that the frequency positions do not vary according to the Ga/Cu atomic ratio. The Raman spectra also indicate the absence of any secondary phase such as Cu_xS compounds characterized by a vibration band at ~474 cm⁻¹⁴⁵, which suggests the formation of pure or quasi-pure CuGaS₂ chalcopyrite structure in agreement with the XRD results.

4.4.3 Structural properties and bulk chemical composition

Fig. 3 shows the SEM, TEM and high-resolution TEM (HR-TEM) images of the CuGaS₂ samples according to the Ga/Cu atomic ratios. Fig. 3a, 3b and 3c present SEM micrographs of the samples with atomic ratios of 1.02, 1.06 and 1.12, respectively. They show agglomerated nanoparticles with average size varying from ~200 to ~400 nm, increasing with the Ga/Cu ratio as shown by numerous studies^{45,46}, where larger agglomerates are observed in Ga-rich samples. Some agglomerated particles of the sample with Ga/Cu = 1.12 are as large as ~1 μ m. From Fig. 3a and 3b, a more uniform agglomerate particle size of ~200 nm is noted for the samples with lower Ga/Cu ratios. Fig. 3d, 3e and 3f present TEM images of the CGS samples with Ga/Cu = 1.02, 1.06 and 1.12, respectively. From these images, we can see that the diameter of the semi-spherical single nanocrystals is ~20 nm, in good agreement with the value determined from XRD analysis (Table 1). Fig. 3g, 3h and 3i presents HR-TEM images of the samples with Ga/Cu = 1.02, 1.06 and 1.12, respectively.

The lattice fringes observed on HR-TEM images show that the samples have a good crystallinity, and then confirm the previous XRD results. The interplanar spacing d_{hkl} is about 0.307 nm, corresponding to the more intense reflection plane (112) of tetragonal CuGaS₂, which coincides with the XRD data (Table 1). The selected area electron diffraction (SAED) illustrated in Fig. 3j, 3k and 3l for Ga/Cu = 1.02, 1.06 and 1.12, respectively, shows patterns obtained by focussing the electron beam on a single nanoparticle. These patterns show electron diffraction as bright symmetry spots, which can be well indexed to the (112), (220), (204), and (312) diffraction planes of chalcopyrite CuGaS₂ with tetragonal structure^{38,39}.

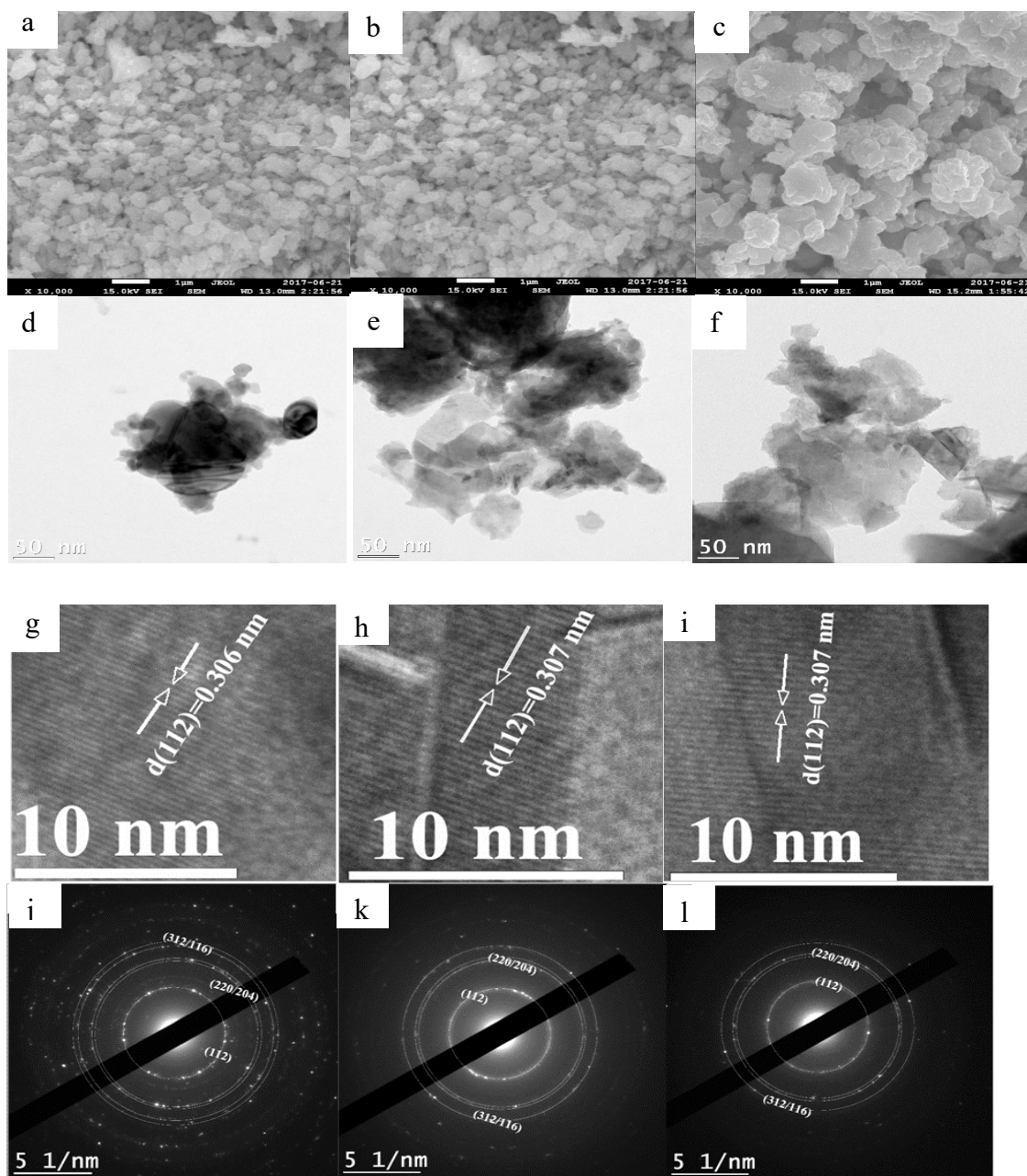


Figure 3. a, b, c) SEM images (magnification: $\times 10\,000$); d, e, f) TEM images; g, h, i) HR-TEM images; and j, k, l) electron diffraction patterns of CuGaS_2 particles with Ga/Cu atomic ratio of 1.02, 1.06 and 1.12, respectively, annealed at 600 °C for 2 h under argon gas.

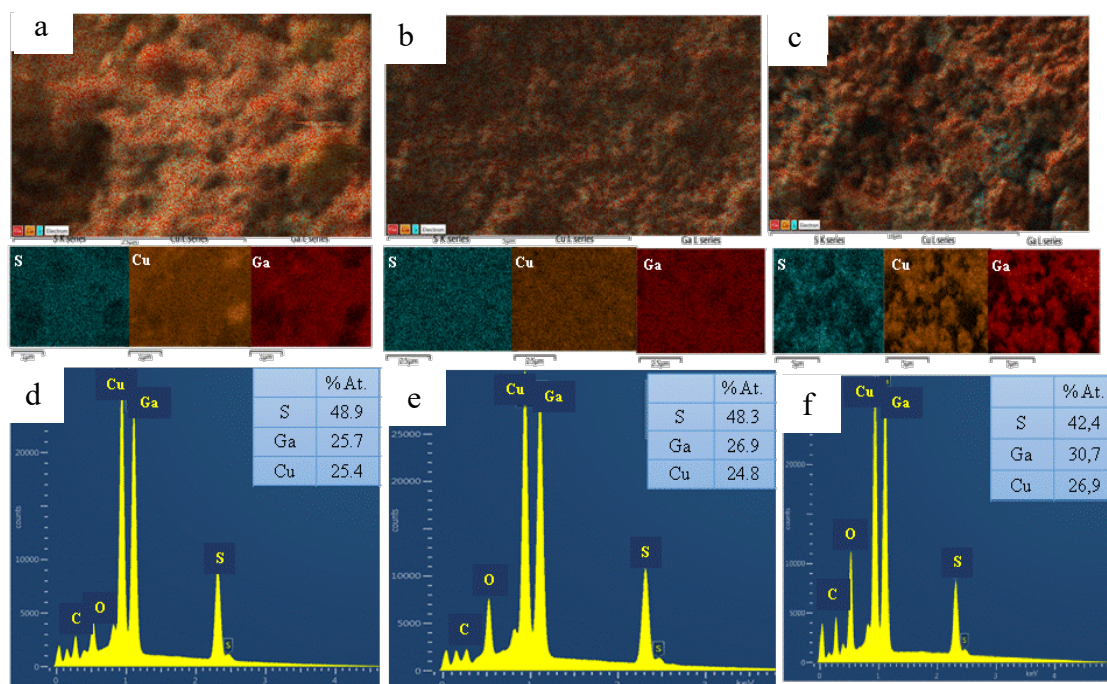


Figure 4. a, b, c) Multi-element EDS mapping images, and d, e, f) EDS spectra of CuGaS_2 particles with Ga/Cu atomic ratio of 1.02, 1.06 and 1.12, respectively, annealed at 600 °C for 2 h under argon gas.

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) is a useful technique to determine the chemical element distribution and composition of the CuGaS_2 samples. In Fig. 4, EDS multi-element mapping reveals the presence of the expected individual chemical elements copper, gallium and sulfur, and exhibits homogeneous and well-distributed samples. EDS spectra also show the presence of oxygen and carbon due to atmospheric impurities. The atomic ratios are ca. 1.01, 1.08 and 1.14 for Ga/Cu, and 1.93, 1.95 and 1.58 for S/Cu, respectively for samples 1.02, 1.06 and 1.12. These ratios are in good agreement with chemical results from ICP-OES measurements which are ca. 1.02, 1.06, 1.12 for Ga/Cu, and 1.93, 1.97, 1.87 for S/Cu, even if a deviation is noted for the S/Cu value corresponding to the higher gallium concentration. This could be explained by a more pronounced sulfur deficit at the surface of the sample, probably due to a more

significant loss of unreacted sulfur during the filtration process of as-synthesized CGS particles, or to an increased formation of SO_2 during annealing of the particles at 600°C .

4.4.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy

Surface chemical composition, atomic ratios and valence states of the elements related to the CuGaS_2 powder samples were investigated by XPS analysis, using carbon C 1s as reference at 284.8 eV. The typical survey and high-resolution spectra registered in the binding energy regions of Cu 2p, Ga 2p, S 2p and O 1s levels are shown in Fig. 5. From the survey spectra (Fig. 5a), no other element except Cu, Ga, S, O and C were detected, as shown in the EDS results. Fig. 5b reveals two main peaks centered at 931.7 eV and 951.6 eV with a peak splitting of 19.9 eV corresponding to Cu $2p_{3/2}$ and Cu $2p_{1/2}$ levels, respectively, which is in agreement with the literature values for chalcopyrite Cu (I) species^{47–49}. The Cu $2p_{3/2}$ bands are slightly asymmetric and could be fitted with two lines at ~931 eV and ~934 eV, namely for the two lowest Ga/Cu ratios, whereas for the higher Ga/Cu ratio, the band contains a third deconvolution peak at ~932 eV. Different chemical states of copper are contributing to the asymmetric Cu 2p peaks. The more intense peak (~931 eV) corresponds to the contribution of copper (I) species in a sulfide lattice from the chalcopyrite structure^{50,51}. The broad unresolved peak (~934 eV) is indicative of copper (II) species such as CuO or $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^{52–54}. Additionally, the third peak (~932 eV) appearing for the higher Ga/Cu ratio could be attributed to the presence of metallic copper (Cu) or CuS, and possibly Cu_2O ^{54,55} mainly arising from the reduction of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ due to the exposure to ultra high vacuum and high temperature in the XPS chamber^{54,56}. Surface adsorbed OH groups (e.g., $\text{Cu}(\text{OH})_2$) and other impurities, such as CuO, Cu_2O and CuS, at sufficient concentration may act as charge carrier trapping or electron-hole recombination sites which are harmful to the photoelectrocatalytic reactions.

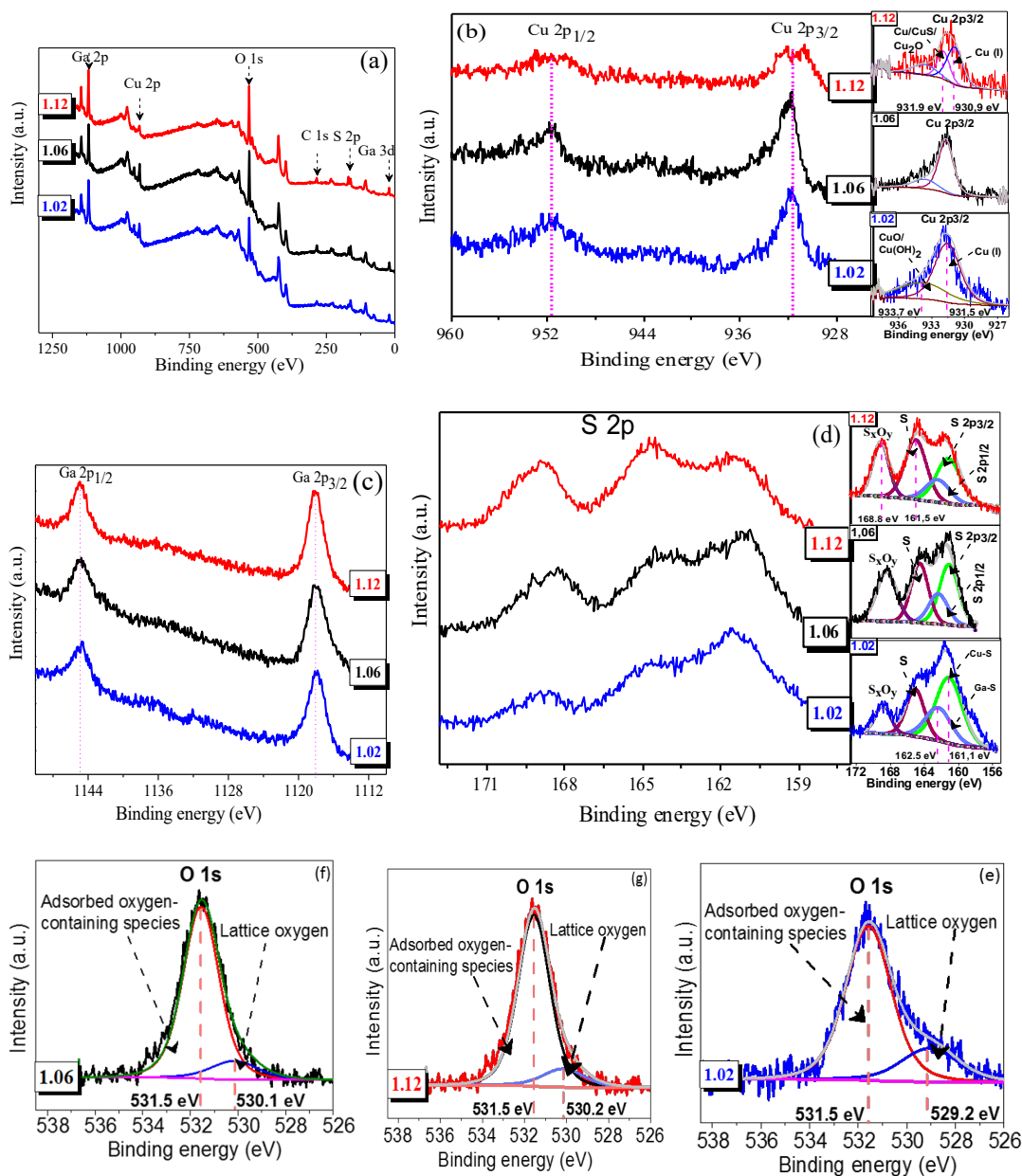


Figure 5: (a) XPS survey spectra, (b) high-resolution spectra of the Cu 2p level, (c) high-resolution spectra of the Ga 2p level, (d) high-resolution spectra of the S 2p level, and (e), (f), (g) deconvolution of the high-resolution spectra of the O 1s level for CuGaS₂ particles with Ga/Cu atomic ratios of 1.02, 1.06 and 1.12, annealed at 600 °C

for 2 h under argon gas. Insert: deconvolution of the high-resolution spectra of the Cu $2p_{3/2}$ and S 2p levels for the three samples.

These oxide peaks have their correspondence in the O 1s spectra shown in Fig. 5. The O 1s spectra of the three samples could be fitted in two peaks at ~ 531.5 eV and ~ 530 eV. The weak peak at ~ 530 eV is indexed to metal oxide^{55,57} (lattice oxygen such as CuO, Cu₂O, Ga₂O₃). The most obvious peak, centered at ~ 531.5 eV, is attributed to adsorbed oxygen from usual surface contamination (hydroxyl group and chemisorbed oxygen-containing species)^{57–59}. Despite these XPS results, we should recall that no copper oxides were detected from the XRD and Raman analyses, probably due to their very small proportion (thin layer at the surface of the chalcopyrite materials, probably due to the annealing process) and/or amorphous state. In addition, no clear satellite peak of the Cu 2p level, generally centered at ~ 942 eV⁶¹ and associated with copper (II) oxide, was found in the samples. The Ga 2p high-resolution spectra depicted in Fig. 5c reveal two peaks centered at 1118.1 eV and 1144.9 eV that correspond, respectively, to the Ga $2p_{3/2}$ and Ga $2p_{1/2}$ levels with a peak separation of 26.8 eV, in good agreement with the literature values for Ga (III) species^{47,48}. The S 2p high-resolution spectra are shown in Fig. 5d. The deconvolution of the S 2p reveals two peaks centered at 161.1 eV and 162.5 eV, related respectively to the S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ levels; this doublet is characteristic of metal-sulfur bond structures. We can associate this structure to copper-sulfur bond (Cu–S) appearing at ~ 161.1 eV and to gallium-sulfur bond (Ga–S) observed at ~ 162.5 eV⁶⁰, with a peak separation of 1.4 eV in accordance with literature value for S (-II) state^{47,48}. Two broad peaks, associated with elemental sulfur (from unreacted sulfur during CuGaS₂ synthesis) at ~ 165.1 eV and S_xO_y compounds at ~ 168.8 eV, can be also observed in Fig. 5d. Oxidized sulphur may come from the annealing process of the CuGaS₂ powders.

Determination of copper oxide/hydroxide ($\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$) relative contents, from the corresponding Cu 2p_{3/2} deconvoluted peaks, shows that these compounds are present at higher proportion at the surface of the sample Ga/Cu = 1.12 (~50% of total copper species), compared to 35% and 23%, respectively, for the samples 1.02 and 1.06. On the other hand, the corresponding proportion of oxidized sulfur, calculated from the S 2p deconvoluted peaks, is around 28%, 22% and 9% of total sulfur species for the compositions 1.12, 1.06 and 1.02, respectively. These results confirm a higher proportion of oxide and hydroxide compounds (Cu_xO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and S_xO_y) in the CGS sample more heavily doped in gallium.

Table 2 presents the surface chemical composition (% At.) of the samples as determined from the integrated area of each deconvoluted spectrum for the Cu 2p, Ga 2p, S 2p, O 1s and C 1s core levels, and using the following relative sensitivity factors : 2.626 (Cu 2p_{3/2}), 1.130 (Cu 2p_{1/2}), 2.751 (Ga 2p_{3/2}), 1.360 (Ga 2p_{1/2}), 0.717 (S 2p), 0.733 (O 1s) and 0.314 (C 1s). This table also compares the Ga/Cu atomic ratios at the surface (XPS results) and in the bulk (ICP-OES results) of the materials. For the three samples, this ratio is greater at the surface, suggesting a copper deficiency with respect to the bulk. The composition-depth profile could be explained by the coexistence of some Cu-rich secondary phase ($\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$) at the near-surface regions and at the surface of CGS samples as shown with the Cu 2p_{3/2} deconvoluted peaks in Fig. 5b. C. Guillén and J. Herrero found similar composition-depth profile for CuGaS₂ layers prepared by thin films grown by modulated flux deposition with various Cu contents⁶¹. It is noteworthy that the trend in the Ga/Cu ratio is kept between the samples as compared to the bulk. As the ratio is increased, Table 2 shows that both copper and gallium contents decrease, with a greater percentage of decrease for copper.

Table 2 Ga/Cu atomic ratios calculated from ICP-OES and XPS data of CuGaS₂ samples annealed at 600 °C under argon.

Ratio ICP	Ratio XPS	% At.	% At.	% At.	% At.	% At.
Ga/Cu	Ga/Cu	Cu 2p	Ga 2p	S 2p	O 1s	C 1s
1.02	1.62	12.90	20.96	36.05	14.16	15.93
1.06	1.75	11.54	20.25	28.00	20.08	20.13
1.12	2.09	8.99	18.75	30.62	21.09	20.55

4.4.5 Optical properties

UV-Vis absorption spectra of ~1 µm thick CuGaS₂ films deposited onto glass substrates with Ga/Cu ratios of 1.02, 1.06 and 1.12, recorded at room temperature in the wavelength range of 350 to 800 nm, are depicted in Fig. 6. A strong absorbance edge around 517 nm, 574 nm and 605 nm may be ascribed to the band gap transition for CGS samples with Ga/Cu ratio = 1.02, 1.06 and 1.12, respectively. As a direct allowed band gap semiconductor material, the band gap energy of the samples (E_g) was determined by using the Tauc/Davis–Mott theory equation [5]¹⁸:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad [5]$$

where α is the absorption coefficient (cm⁻¹), $h\nu$ is the incident photon energy (eV) and B is a constant called the band tailoring parameter (eV^{1/2} cm⁻¹). α was obtained from the relation $\alpha = 2.303 \text{ Abs}/d$, where Abs represents the measured absorbance and d is the film thickness. The linear section of Tauc plots ($(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$) indicates, via extrapolation of the straight lines to $(\alpha h\nu)^2 = 0$, E_g values of 2.41 eV, 2.19 eV and 2.02 eV, respectively, for Ga/Cu ratios = 1.02, 1.06 and 1.12. These values are in good agreement with the value of 2.38 eV for CuGa_{1.03}S_{2.18}¹⁸ reported for CuGaS₂ material. The change in the band gap value of CuGaS₂ can be related to both chemical and structural factors due to the gallium excess incorporation in the CGS structure as

discussed previously (see XRD results: crystal lattice distortion). This contributes to a conduction band splitting for *n* type semiconductors, which results in a decrease in the band gap values from 2.41 eV to 2.02 eV due to the shift of the conduction band minimum to lower energy values when the Ga/Cu atomic ratio increases^{62–64}.

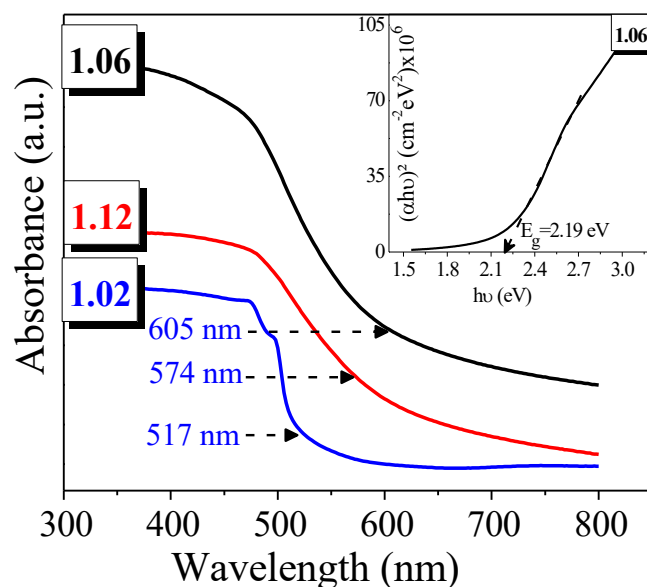


Figure 6: UV-Vis absorption spectra of CuGaS₂ films with Ga/Cu ratios of 1.02, 1.06 and 1.12. Insert: plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. incident photon energy ($h\nu$) for the sample with Ga/Cu = 1.06.

4.4.6 Electrical properties and energy level diagrams

The electrical properties of the CGS films deposited onto FTO-coated glass substrates were obtained using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Mott-Schottky (MS) plots (C_{sc}^{-2} vs. applied potential E), where C_{sc} represents the semiconductor space charge capacitance, were drawn based on values extracted from Nyquist plots ($-Z_{im}$ vs. Z_{real} , where Z_{im} is the imaginary part of impedance and Z_{real} is the real component of

impedance) obtained at a frequency f of 1000 Hz for various applied potentials between 0.3 and -1.3 V vs. Ag/AgCl. C_{sc} values were calculated from the absolute values of Z_{im} ($|Z_{im}|$) using Equation [6]:

$$C_{sc} = \frac{1}{2\pi f |Z_{im}|} \quad [6]$$

Fig. 7 shows the linear section of the sigmoidal MS plots traced for the semiconducting CGS films with various Ga/Cu atomic ratios; the Insert depicts the whole MS curve for the three materials. The linear section of the MS plots is described by Equation [7]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left[\frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e n_D A_{active}^2} \right] \left[E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right] \quad [7]$$

where ϵ_r is the relative permittivity (dielectric constant) of the semiconductor (5.83 for CuGaS₂)⁵⁷, ϵ_0 is the vacuum permittivity (8.854 x 10⁻¹⁴ F/cm), e is the elementary charge (1.6 x 10⁻¹⁹ C), n_D is the donor majority charge carrier density (cm⁻³), A_{active} is the electrochemically active surface of the electrode (cm²), k is Boltzmann constant (1.381 x 10⁻²³ J/ K) and T is the absolute temperature (295.15 K).

The positive slope of the straight lines in MS plots reveals *n-type* materials for the three CuGaS₂ samples, which is in good agreement with their stoichiometry assuming that gallium excess with respect to copper (Ga/Cu >1) exhibits *n-type* conductivity as shown in many studies on chalcopyrite materials, such as CuInS₂ where modifying the nominal In³⁺/Cu²⁺ ratio allowed to obtain *n-type* semiconductors^{19,29,30,65}. This conductivity is due to the predominance of gallium on copper sites (Ga_{Cu}) and gallium interstitial (Ga_i) defects as shown in numerous studies devoted to chalcopyrite materials^{26,27,66-68}. The flatband potential (E_{FB}) values were determined by extrapolating the linear section of the MS curves. At the intercept point ($C_{sc}^{-2} = 0$), $E_{FB} = E - kT/e$ (Fig. 7).

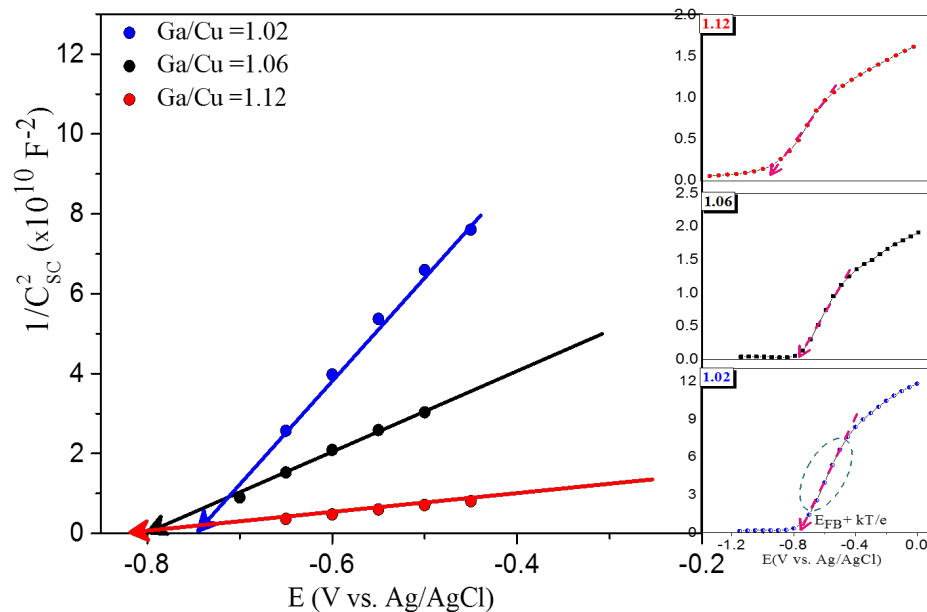


Figure 7. Linear section of Mott-Schottky (MS) plots for CuGaS₂ films with Ga/Cu ratios of 1.02, 1.06 and 1.12 deposited onto a FTO-coated glass substrate, recorded in aqueous 0.5 M KOH solution at -0.5 V vs. Ag/AgCl. Insert: whole MS curve for the three materials.

Table 3 gives the E_{FB} values obtained for the three CGS compositions with the corresponding semiconductor Fermi levels ($E_{F,SC}$). The relation $E_{F,SC} = -(e E_{FB} + 4.71 \text{ eV})$ ensures the conversion between the electrochemical (V vs. Ag/AgCl) and vacuum energy (eV) scales. It can be noticed that the flatband potential becomes more negative as the Ga/Cu atomic ratio increases. For n -type semiconductors, once E_{FB} is known, the energy of the conduction band lower limit (E_c) can be calculated using Equation [8]⁶⁹:

$$E_c - E_{F,sc} = -\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{n_p}{N_c}\right) \quad [8]$$

where N_c is the conduction band effective density of states given by Equation [9]:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h} \right)^{3/2} = \sim 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ at } 25^\circ\text{C} \quad [9]$$

where m_e^* represents the electron effective mass, taken in a first approximation equal to the electron mass, m_0 ³⁰, h is the Planck constant, and k is the Boltzmann constant. n_D in Equation [8] is the semiconductor donor majority charge carrier density calculated from the slope of the linear section of the MS curves (Equation [10]):

$$n_D = \frac{2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 e \text{ slope } A_{\text{active}}^2} \quad [10]$$

Table 3 Values of E_{FB} , $E_{F,SC}$, n_D , E_c , $E_c - E_{F,SC}$ and E_v obtained for the CGS samples with various Ga/Cu atomic ratios.

Ga/Cu	E_{FB} (V vs. Ag/AgCl)	$E_{F,SC}$ (eV)	n_D ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	$E_c - E_{F,SC}$ (eV)	E_c (eV)	E_v (eV)
1.02	-0.78	-3.93	1.93	0.03	-3.90	-6.31
1.06	-0.82	-3.89	2.29	0.03	-3.86	-6.05
1.12	-0.84	-3.87	2.65	0.03	-3.84	-5.86

The n_D and E_c values are reported in Table 3 which gives also, for each CGS composition, value of the energy of valence band upper limit (E_v): $E_v = E_c - E_g$, where E_g was determined experimentally. As expected, n_D is increasing with the semiconductor Ga/Cu atomic ratio (increasing doping). The increase in n_D can be explained by the increase of gallium interstitial (Ga_i) sites or Ga_{Cu} anti-site defects which act as donors and promote an n -type character in the semiconductor⁶⁶.

The energy level diagrams of the CuGaS_2 /electrolyte junction (before establishment of the junction) are depicted in Fig. 8. Fermi levels of the water $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and O_2/OH^- redox couples at pH 13 (0.5 M KOH) are: $E_{F,\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -3.73 \text{ eV}$ (-0.77 V vs. N.H.E.) and $E_{F,\text{O}_2/\text{OH}^-} = -4.96 \text{ eV}$ (0.46 V vs. N.H.E.). Evolution of oxygen and hydrogen gas are

regarded as half reactions of the water splitting process. Fig. 8 shows that $E_{F,O_2/OH^-}$ is located within the semiconductor band gap for each material composition, which suggests thermodynamically that the synthesized CuGaS₂ nanoparticles may have a good photoelectrocatalytic activity toward the water oxidation reaction (oxidation by the photogenerated holes). Fig. 8 also shows that E_c is slightly more positive than $E_{F,H_2O/H_2}$ for all compositions, which suggests that a small external cathodic bias applied to the counter electrode would be needed to allow the reduction of water. The energy level diagrams suggest that the bias would be slightly lower for the more heavily doped CGS compound.

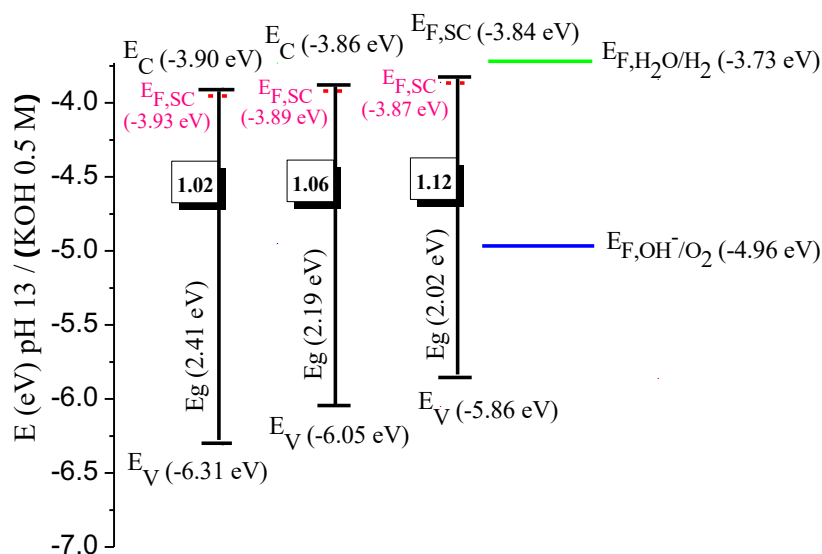


Figure 8. Energy level diagrams of *n*-type CuGaS₂ samples with various Ga/Cu atomic ratios (1.02, 1.06, 1.12) immersed in aqueous 0.5 M KOH solution (pH 13).

4.4.7 Photoelectrocatalytic measurements

Fig. 9 shows photoelectrocatalytic measurements under chopped light conditions for the different CGS films immersed in aqueous KOH 0.5 M solution as obtained using linear voltammetry between -0.05 and 0.45 V vs. Ag/AgCl. It is clear that the current was

changed as a result of the light chopping for the three electrodes. The excited minority carriers (holes) diffuse toward the semiconductor/electrolyte interface during their lifetime to participate in the electrochemical reaction (oxygen evolution). This phenomenon was observed under anodic polarization which increases the semiconductor space charge diffuse layer, leading to less electron-hole recombination. The oxidation reaction at the interface is hence enhanced under illumination; this confirms the *n*-type conductivity of the CGS samples. Fig. 9 also shows that the photocurrent density is higher for the sample with a Ga/Cu atomic ratio of 1.06, and lower for the sample with a ratio of 1.12.

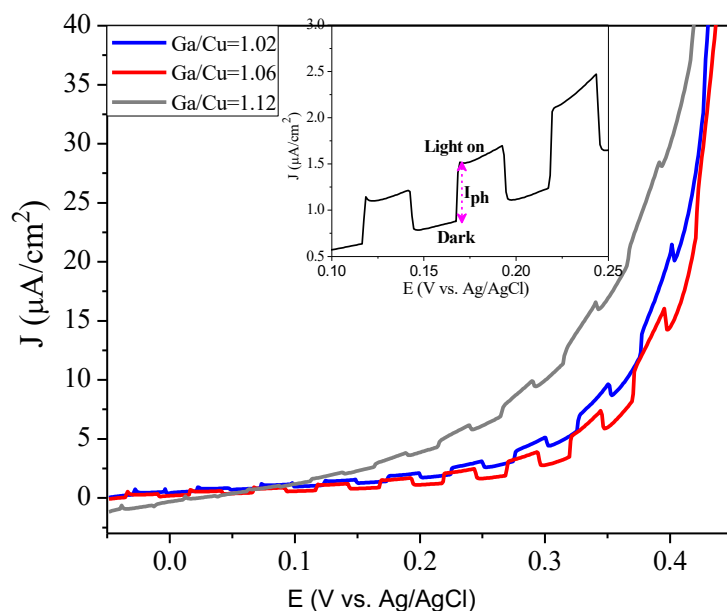


Figure 9. Current density (based on the electroactive surface area) as a function of electrode potential under chopped light conditions for the different CGS film compositions immersed in aqueous KOH 0.5 M solution, as obtained using linear voltammetry at a scan rate of 10 mV/s between -0.05 and 0.45 V vs. Ag/AgCl. Insert: Magnification of the curve obtained in the potential range -0.05 to 0.25 V vs. Ag/AgCl for the sample with Ga/Cu=1.06.

Fig. 10 confirms that the CGS electrode with a Ga/Cu ratio of 1.06 exhibits higher photosensitivity with a photocurrent density (based on the electroactive surface area) of about $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at a potential of 0.25 V vs. Ag/AgCl , while the samples with atomic ratios of 1.02 and 1.12 show a photocurrent density of about $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively. The better crystallinity of the sample with a Ga/Cu ratio of 1.06 (see Table 1) may, at least partially, explain the greater photocurrent density observed (less electron-hole recombination). Moreover, based on the XRD analysis, this composition possesses the lattice parameter values closer to those of the reference JCPDS card for CuGaS_2 . On the other hand, it must be recalled that the more heavily doped material allows more distortion of the crystal lattice than the sample with a Ga/Cu ratio of 1.06, which may contribute to the lower photocurrent density observed with the former sample.

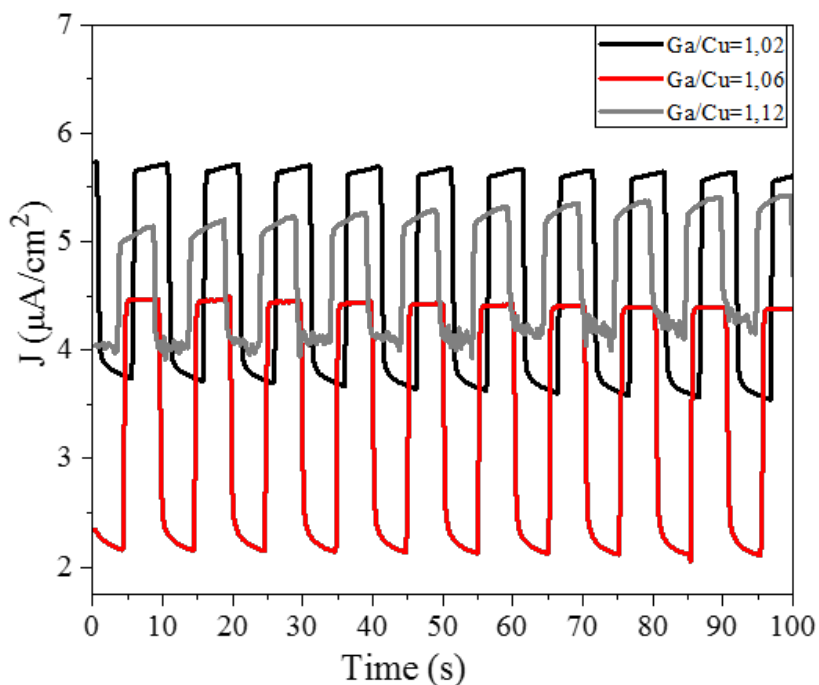


Figure 10. Photocurrent density-time response of the different CGS film compositions immersed in aqueous KOH 0.5 M solution, registered at a potential of 0.25 V vs. Ag/AgCl .

The more significant surface oxidation of the sample with Ga/Cu=1.12 (Cu_xO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and S_xO_y), as detected by XPS, also contribute to limit the photocurrent density. Furthermore, despite the fact that this composition has better light absorption in the visible range ($E_g = 2.02$ eV) compared to the other samples, the width of the semiconductor space charge layer (W) is the lowest (16.3 nm compared to 17.4 nm and 18.6 nm for the Ga/Cu atomic ratios of 1.06 and 1.02, respectively), as calculated using Equation [11]:

$$W = \sqrt{2\epsilon_r\epsilon_0 \frac{(E-E_{\text{FB}})}{e n_D}} \quad [11]$$

with $E = 0.25$ V vs. Ag/AgCl as an example. This means more important electron-hole recombination for the compound with Ga/Cu ratio of 1.12. Finally, considering the energy difference between Fermi level of the O_2/OH^- redox couple and the upper limit of the valence band (Ev), overlapping of the valence band with the energy distribution of the reduced species OH^- would be better for the material with a Ga/Cu ratio of 1.06 compared to 1.02, contributing to a more efficient charge transfer at the semiconductor/electrolyte junction.

4.5 Conclusion

In summary, we have developed a colloidal approach to prepare CuGaS_2 semiconductor with three Ga/Cu atomic ratios (1.02, 1.06 and 1.12). GaCl_3 , CuCl and Li_2S solutions were used as cations (Ga^{3+} , Cu^+) and anion (S^{2-}) precursors, respectively, in N-methylimidazole solvent and complexing agent. The annealing process in argon atmosphere at 600 °C improves crystallinity of the CuGaS_2 samples. The incorporation of gallium in excess of copper ($\text{Ga/Cu} > 1$) in the CuGaS_2 crystal structure exhibits *n*-type conductivity and induces changes in the crystalline, optical and electrical properties. The sample with a Ga/Cu atomic ratio of 1.06 exhibits the best crystallinity. The bandgap energy is decreased from 2.41 eV for $\text{CuGa}_{1.02}\text{S}_{1.93}$ to 2.02 for

CuGa_{1.12}S_{1.87}. The flatband potentials (E_{FB}) and majority charge carrier densities (n_D) are found to be -0.78 V, -0.82 V and -0.84 V vs. Ag/AgCl, and $1.93 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $2.29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $2.65 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for the compounds with Ga/Cu atomic ratios of 1.02, 1.06 and 1.12, respectively. Despite the fact that the latter composition has better light absorption in the visible range ($E_g = 2.02 \text{ eV}$) compared to the other samples, the width of the semiconductor space charge layer is the lowest, implying more significant electron-hole recombination under illumination. The more significant surface oxidation of the sample with Ga/Cu=1.12 (Cu_xO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and S_xO_y) is also expected to increase the number of electron-hole recombination sites which are harmful to photoelectrocatalytic reactions. These situations are reflected in the lower photocurrent density for oxygen evolution measured at this electrode. Indeed, photoelectrocatalytic measurements performed at 0.25 V vs. Ag/AgCl in aqueous 0.5 M KOH solution exhibit a good ability for photo-oxidation (O_2 gas evolution) for the sample with a Ga/Cu atomic ratio of 1.06, with a photocurrent density of about $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ compared to $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for the ratios 1.02 and 1.12, respectively. The data suggest the presence of an optimal rate of insertion of gallium into the crystal structure.

4.6 Acknowledgments

The authors are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and to the Fonds de recherche du Québec-Nature et technologies (FRQNT) for financial support. Nanoqam is also gratefully acknowledged.

4.7 References

- (1) Liu, W.; Mitzi, D. B.; Yuan, M.; Kellock, A. J.; Jay Chey, S.; Gunawan, O. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 1010.
- (2) Akhavan, V. A.; Goodfellow, B. W.; Panthani, M. G.; Reid, D. K.; Hellebusch, D. J.; Adachi, T.; Korgel, B. A. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3 (10), 1600.
- (3) Lin, Y. C.; Ke, J. H.; Yen, W. T.; Liang, S. C.; Wu, C. H.; Chiang, C. T. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257 (9), 4278.
- (4) Honda, T.; Hara, K.; Yoshino, J.; Kukimoto, H. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64 (9), 2001.
- (5) Zhong, H.; Bai, Z.; Zou, B.; Colloidal, I. *Chem. Lett.* **2012**, 3 SRC-G, 3167.
- (6) Aldakov, D.; Lefrançois, A.; Reiss, P. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1 (24), 3756.
- (7) Park, S. H.; Hong, A.; Kim, J. H.; Yang, H.; Lee, K.; Jang, H. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (12), 6764.
- (8) Tsuji, I.; Kato, H.; Kudo, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, 44 (23), 3565.
- (9) Leisch, J. E.; Bhattacharya, R. N.; Teeter, G.; Turner, J. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 81 (2), 249.
- (10) Ahuja, R.; Auluck, S.; Eriksson, O.; Wills, J. M.; Johansson, B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, 53 (3), 357.
- (11) Lv, X.; Yang, S.; Li, M.; Li, H.; Yi, J.; Wang, M.; Niu, G.; Zhong, J. *Sol. Energy* **2014**, 103, 480.
- (12) Castellanos Aguila, J. E.; Palacios, P.; Conesa, J. C.; Arriaga, J.; Wahnnon, P. *Comput. Mater. Sci.* **2016**, 121, 79.
- (13) Branch, M. S.; Berndt, P. R.; Leitch, A. W. R.; Botha, J. R.; Weber, J. *Thin Solid Films* **2005**, 480–481, 188.

- (14) Guillén, C.; Herrero, J. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2006**, *203* (10), 2438.
- (15) Salak, A. N.; Zhaludkevich, A. L.; Korzun, B. V.; Lisenkov, A. D.; Zheludkevich, M. L. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25* (8).
- (16) Julien, C.; Barnier, S. *Mater. Sci. Eng. B* **2001**, *86*, 152.
- (17) Cao, Z.; Yang, S.; Wang, M.; Huang, X.; Li, H.; Yi, J.; Zhong, J. *Ionics (Kiel)*. **2017**, *23* (4), 1027.
- (18) Wang, M.; Yang, S.; Li, H.; Yi, J.; Li, M.; Lv, X.; Niu, G.; Zhong, J. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (10), D459.
- (19) Shi, Y.; Jin, Z.; Li, C.; An, H.; Qiu, J. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252* (10), 3737.
- (20) Niu, G.; Yang, S.; Li, H.; Yi, J.; Wang, M.; Lv, X.; Zhong, J. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (6), D333.
- (21) Guillén, C.; Herrero, J. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2006**, *203* (10), 2438.
- (22) Kokta, M.; Carruthers, J. R.; Grasso, M.; Kasper, H. M.; Tell, B. *J. Electron. Mater.* **1976**, *5* (1), 69.
- (23) Yu, P. W.; Downing, D. L.; Park, Y. S. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45* (12), 5283.
- (24) Berestok, T.; Guardia, P.; Estradé, S.; Llorca, J.; Peiró, F.; Cabot, A.; Brock, S. L. *Nanomaterials* **2018**, *8* (4), 220.
- (25) Islam, M. M.; Yamada, A.; Sakurai, T.; Ishizuka, S.; Matsubara, K.; Niki, S.; Akimoto, K. *Adv. Optoelectron.* **2011**, *2011*, 1.
- (26) Prabukanthan, P.; Dhanasekaran, R. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (4), 618.
- (27) Kandiel, T. A.; Anjum, D. H.; Sautet, P.; Le Bahers, T.; Takanabe, K. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (16), 8896.

- (28) Smaïli, F.; Kanzari, M. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29* (6), 1969.
- (29) Courtel, F. M.; Hammami, A.; Imbeault, R.; Hersant, G.; Paynter, R. W.; Marsan, B.; Morin, M. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (12), 3752.
- (30) Courtel, F. M.; Paynter, R. W.; Marsan, B.; Morin, M. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (16), 3752.
- (31) Regulacio, M. D.; Ye, C.; Lim, S. H.; Zheng, Y.; Xu, Q.-H.; Han, M.-Y. *CrystEngComm* **2013**, *15* (26), 5214.
- (32) Czekelius, C.; Hilgendorff, M.; Spanhel, L.; Bedja, I.; Lerch, M.; Müller, G.; Bloeck, U.; Su, D. S.; Giersig, M. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (8), 643.
- (33) Sangaré, K.; Cherfouh, H.; Marsan, B. *J. Electrochem. Soc.*, in preparation.
- (34) Lukaszewski, M.; Soszko, M.; Czerwiński, A. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11* (6), 4442.
- (35) Deng, H.; Zhang, C.; Xie, Y.; Tumlin, T.; Girib, L.; Shashi P. Karnab, A.; Lina, J. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (18), 6824.
- (36) Jagannathan, B.; Elms, P. J.; Bustamante, C.; Marqusee, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (44), 17820.
- (37) Liu, S. M.; Nie, L.; Yuan, R. *Chalcogenide Lett.* **2015**, *12*, 111.
- (38) Soliman, H. S. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1998**, *31* (13), 1516.
- (39) Hollingsworth, J. A.; Banger, K. K.; Jin, M. H. C.; Harris, J. D.; Cowen, J. E.; Bohannon, E. W.; Switzer, J. A.; Buhro, W. E.; Hepp, A. F. *Thin Solid Films* **2003**, *431–432* (03), 63.
- (40) Tabata, M.; Maeda, K.; Ishihara, T.; Minegishi, T.; Takata, T.; Domen, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (25), 11215.

- (41) Bishnoi, A.; Kumar, S.; Joshi, N. In *Chapter 9 - Wide-Angle X-ray Diffraction (WXRd): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites A2 - Thomas, Sabu*; Elsevier, 2017; pp 313–337.
- (42) Cao, Z.; Yang, S.; Wang, M.; Huang, X.; Li, H.; Yi, J.; Zhong, J. *Ionics (Kiel)*. **2017**, 23 (4), 1027.
- (43) Lee, D. Y.; Kim, J. *Thin Solid Films* **2010**, 518 (22), 6537.
- (44) Branch, M. S.; Berndt, P. R.; Botha, J. R.; Leitch, A. W. R.; Weber, J. *Thin Solid Films* **2003**, 431–432 (03), 94.
- (45) Golobostanfard, M. R.; Abdizadeh, H. *RSC Adv.* **2016**, 6 (14), 11903.
- (46) Son, N.; Heo, N. J.; Youn, Y.-S.; Kim, Y.; Do, Y. J.; Kang, M. *Catalysts* **2019**, 9 (1).
- (47) Liu, Z.; Hao, Q.; Tang, R.; Wang, L.; Tang, K. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, 8 (1), 524.
- (48) Zhong, J.; Zhao, H.; Zhang, C.; Ma, X.; Pei, L.; Liang, X.; Xiang, W. *J. Alloys Compd.* **2014**, 610 (October), 11.
- (49) Salavati-Niasari, M.; Mir, N.; Davar, F. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256 (12), 4003.
- (50) Goh, S. W.; Buckley, A. N.; Lamb, R. N.; Rosenberg, R. A.; Moran, D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70 (9), 2210.
- (51) Ghahremaninezhad, A.; Dixon, D. G.; Asselin, E. *Electrochim. Acta* **2013**, 87, 97.
- (52) Kalegowda, Y.; Chan, Y.-L.; Wei, D.-H.; Harmer, S. L. *Surf. Sci.* **2015**, 635, 70.
- (53) Hirajima, T.; Miki, H.; Suyantara, G. P. W.; Matsuoka, H.; Elmahdy, A. M.; Sasaki, K.; Imaizumi, Y.; Kuroiwa, S. *Miner. Eng.* **2017**, 100, 83.

- (54) Plackowski, C.; Hampton, M. A.; Nguyen, A. V; Bruckard, W. J. *Miner. Eng.* **2013**, *45*, 59.
- (55) Kautek, W. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (9), 2672.
- (56) Cano, E.; López, M.; Simancas, J.; Bastidas, J. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, 26.
- (57) Dupin, J. C.; Gonbeau, D.; Vinatier, P.; Levasseur, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (6), 1319.
- (58) Hou, D.; Hu, X.; Hu, P.; Zhang, W.; Zhang, M.; Huang, Y. *Nanoscale* **2013**, *5* (20), 9764.
- (59) Liu, W.; Guo, B.; Mak, C.; Li, A.; Wu, X.; Zhang, F. *Thin Solid Films* **2013**, *535* (1), 39.
- (60) Pan, D.; Wang, X.; Zhou, Z. H.; Chen, W.; Xu, C.; Lu, Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (12), 2489.
- (61) Guillén, C.; Herrero, J. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2006**, *203* (10), 2438.
- (62) Yu, X.; An, X.; Shavel, A.; Ibanez, M.; Cabot, A. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (31), 12317.
- (63) Riedel, I.; Riediger, J.; Ohland, J.; Keller, J.; Knipper, M.; Parisi, J.; Mainz, R.; Merdes, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (1), 270.
- (64) Johnson, B.; Klaer, J.; Merdes, S.; Gorgoi, M.; Höpfner, B.; Vollmer, A.; Lauermann, I. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2013**, *190* (PART A), 42.
- (65) Cherfouh, H. Fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite CuInS₂/graphène pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 2015.
- (66) Yu, P. W.; Downing, D. L.; Park, Y. S. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45* (12), 5283.

- (67) Bailey, C. L.; Liborio, L.; Mallia, G.; Tomić, S.; Harrison, N. M. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81* (20), 205214.
- (68) Bellabarba, C.; González, J.; Rincón, C. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *53* (12), 7792.
- (69) Choi, J.; Song, J. T.; Jang, H. S.; Choi, M. J.; Sim, D. M.; Yim, S.; Lim, H.; Jung, Y. S.; Oh, J. *Electron. Mater. Lett.* **2017**, *13* (1), 57.

CHAPITRE V

5. CONCLUSION GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

5.1 Conclusions

Cette thèse a essentiellement porté sur la préparation et la caractérisation de particules semi-conductrices de CuGaS_2 (CGS) de conductivité n , qui absorbe dans le visible, en vue d'une application comme matériau de photoanode pour la photoélectrolyse de l'eau. Les particules ont été préparées avec un léger excès de Ga par rapport au cuivre afin de favoriser la formation d'un semi-conducteur de type n . La voie de synthèse est une technique colloïdale innovante développée dans le laboratoire de recherche du Professeur Benoît Marsan. Pour atteindre cet objectif, l'optimisation des paramètres de synthèse du CuGaS_2 (avec un ratio atomique Ga/Cu=1,02), tels que la température et la durée du traitement thermique en solution des particules, la température du recuit et l'effet du gaz argon pendant le recuit a d'abord été réalisée en regard de la nature de la phase cristalline formée et du degré de cristallinité des particules. Une fois la technique de synthèse maîtrisée, des particules avec trois ratios atomiques Ga/Cu différents (1,02, 1,06 et 1,12) ont été préparées, étudiées puis comparées pour comprendre l'impact de l'incorporation d'un excès de gallium par rapport au cuivre dans la structure du matériau sur ses propriétés physico-chimiques, électrochimiques et photoélectrocatalytiques.

La méthode colloïdale employée dans cette thèse pour obtenir les particules de CGS consiste d'abord à faire réagir une solution précurseuse d'ions Ga^{3+} avec une suspension précurseuse d'ion S^{2-} dans du NMI, afin de former une suspension de LiGaS_2 . Le LiGaS_2 réagit ensuite avec une solution d'ions Cu^+ dans du NMI pour obtenir les particules de CuGaS_2 . Un recuit à 600 °C sous un débit d'argon a été utilisé pour augmenter la cristallinité des particules synthétisées. Un excès de gallium par rapport au cuivre permet de préparer des échantillons de CuGaS_2 avec une conductivité n , tandis qu'un excès de soufre compense la perte sous forme de SO_2 lors du recuit. Au chapitre III (article 1), la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) a confirmé une composition chimique de $\text{CuGa}_{1,02}\text{S}_{1,99}$ pour les particules préparées avec un ratio atomique Ga/Cu nominal égal à 1,02. Les analyses par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X (DRX) ont permis de démontrer la bonne cristallinité des particules préparées et leur structure chalcopryrite. La taille des cristallites avoisine les 17 nm, et les paramètres de maille calculés sont $a = b = 5.33 \text{ \AA}$, $c = 10.55 \text{ \AA}$; $c/a = 1.98$, en accord avec ceux de la phase chalcopryrite selon les données de la littérature et de la carte standard JCPDS 65-1571^{116,117} pour le CuGaS_2 . L'analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET) révèle des nanoparticules semi-sphériques agglomérées. La spectroscopie du photoélectron X (XPS) a confirmé la phase chalcopryrite du matériau synthétisé et a montré qu'en surface de l'échantillon, l'excès de gallium et de soufre par rapport au cuivre est plus important que dans le volume. De plus, les résultats suggèrent une oxydation partielle du soufre ainsi que la présence de l'oxyde Ga_2O_3 en surface des particules. Par spectroscopie UV-Visible, il a été montré que la bande interdite du CGS préparé avec un ratio Ga/Cu de 1,02 est de l'ordre de 2,41 eV, en accord avec la littérature, ce qui lui garantit une absorption dans la partie visible du spectre solaire; la transition optique est directe.

Par spectroscopie d'impédance électrochimique, les propriétés semi-conductrices suivantes ont été obtenues pour le CGS synthétisé : niveau de Fermi égal à -3,93 eV et densité de porteurs de charge majoritaire de $1,93 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Le tracé du diagramme de niveaux d'énergie de ce semi-conducteur place le niveau de Fermi E_F (OH^-/O_2) plus positif en énergie que le haut de la bande de valence (réaction de dégagement d'oxygène thermodynamiquement probable sous le seul effet de la lumière visible), et le niveau de Fermi E_F ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) plus positif en énergie que le bas de la bande de conduction (nécessité d'une faible polarisation cathodique externe en sus de l'illumination pour réaliser la production d'hydrogène à la contre-électrode).

Au chapitre IV (article 2), les compositions $\text{CuGa}_{1,02}\text{S}_{1,93}$, $\text{CuGa}_{1,06}\text{S}_{1,97}$ et $\text{CuGa}_{1,12}\text{S}_{1,87}$ (telles que déterminées par analyse chimique ICP-OES) ont été synthétisées et étudiées afin de comparer les propriétés du CGS en fonction du ratio atomique Ga/Cu. La diffraction des rayons X révèle la formation d'une phase cristalline chalcopyrite sans phases secondaires apparentes pour chacun des échantillons, avec les plans de diffraction principaux (112), (220)/(204) et (312)/(116) en accord avec la référence JCPDS 65-1571. La structure chalcopyrite est confirmée par spectroscopie Raman et par microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR) via les analyses de diffraction électronique. Les paramètres de maille sont relativement proches avec le rapport c/a avoisinant 1,98 pour les compositions $\text{CuGa}_{1,02}\text{S}_{1,93}$ et $\text{CuGa}_{1,12}\text{S}_{1,87}$, et 1,96 pour la composition $\text{CuGa}_{1,06}\text{S}_{1,97}$. Cette dernière composition présente les valeurs de paramètre de maille les plus proches de celles de la carte standard JCPDS. Les rapports $c/a \neq 2$ indiquent une distorsion tétragonale causée par l'insertion d'atomes excédants de Ga dans la structure cristalline du CGS. La taille des cristallites est relativement plus élevée (autour de 20 nm) pour l'échantillon $\text{CuGa}_{1,06}\text{S}_2$, qui représente donc la composition la plus cristalline avec potentiellement moins de risque de recombinaisons électron-trou sous illumination. L'excès de la teneur en gallium par rapport au cuivre contribue à créer des niveaux donneurs à proximité du

bas de la bande de conduction, favorisant un déplacement du bas de la bande de conduction vers des énergies plus négatives. Ainsi, la bande interdite (E_g) diminue de 2,41 eV à 2,02 eV en augmentant le ratio atomique Ga/Cu de 1,02 à 1,12.

Les caractérisations électrochimiques réalisées sur des films minces de CGS déposés sur un substrat FTO indiquent que le potentiel de bande plate du semi-conducteur (V_{pb}) devient plus négatif, et que sa densité des porteurs de charge majoritaire (n_D : les électrons) passe de $1,93 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $2,65 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à mesure que le ratio Ga/Cu augmente. Cette tendance confirme la conductivité n du matériau synthétisé. Une étude comparative des diagrammes de niveaux d'énergie des échantillons montre de bonnes dispositions des photoélectrocatalyseurs pour la réaction de dégagement d'oxygène, réaction à forte surtension et se présentant comme réaction limitante du processus d'électrolyse de l'eau. Par contre, une faible polarisation cathodique serait requise pour assurer la réaction de dégagement de dihydrogène à la contre électrode métallique. Des mesures d'activité photoélectrocatalytique réalisées sur des films minces de CGS dans une solution aqueuse de KOH 0,5 M ont révélé une densité de photocourant d'oxydation de l'ordre de $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour la composition $\text{CuGa}_{1,06}\text{S}_{1,97}$, comparé à $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les compositions $\text{CuGa}_{1,02}\text{S}_{1,93}$ et $\text{CuGa}_{1,12}\text{S}_{1,87}$, respectivement, à un potentiel de 0,25 V vs Ag/AgCl. En dépit du fait que cette dernière composition possède une meilleure absorption de la lumière visible ($E_g = 2,02 \text{ eV}$) que les autres échantillons, la largeur de la zone de charge d'espace du semi-conducteur est la plus faible, impliquant un taux de recombinaison électron-trou plus important. De plus, l'échantillon le plus dopé en gallium est celui qui est le plus oxydé en surface (Cu_xO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et S_xO_y) selon les analyses XPS. Ces impuretés sont susceptibles d'accroître davantage le nombre de sites de recombinaison, contribuant ainsi à la plus faible performance photoélectrocatalytique de cette composition.

5.2 Perspectives

Notre recherche comporte toutefois ses limites :

1. Le nombre peu élevé de compositions de CGS testées pendant cette thèse limite notre analyse et les conclusions tirées. En effet, il apparaît un relatif grand écart entre les concentrations étudiées, expliqué par le désir de comprendre les effets les plus apparents d'une modification du ratio atomique Ga/Cu. De la stœchiométrie $\text{CuGa}_{1,02}\text{S}_{1,93}$, nous sommes passés à $\text{CuGa}_{1,06}\text{S}_{1,97}$ puis à $\text{CuGa}_{1,12}\text{S}_{1,87}$ sans pouvoir investiguer les concentrations intermédiaires considérant les nombreuses caractérisations à réaliser pour chacune des compositions.
2. La méthode de déposition des films de CGS sur les substrats de FTO ne garantissait pas la reproductibilité des résultats. En effet, bien que les tendances des résultats soient les mêmes d'un film à l'autre pour les mêmes compositions, une disparité existe tout de même entre les résultats. Cette différence provient de la variation des épaisseurs des films préparés. Une autre difficulté concernait la technique de mesure de l'épaisseur ($\sim 1 \mu\text{m}$ avec une précision de $0,05 \text{ mm}$) qui n'était pas optimale.
3. L'absence d'études de la littérature traitant spécifiquement du semi-conducteur CGS de conductivité n , que ce soit pour la photoélectrolyse de l'eau sous lumière visible ou pour toute autre application, ne nous a pas permis de confronter nos résultats.
4. La difficulté rencontrée dans la réalisation des mesures de production du gaz dihydrogène proprement dites a également constitué une limitation. En effet, nous avons réalisé des mesures préliminaires de production d' H_2 en utilisant

une cellule photoélectrochimique à trois électrodes à l'aide d'un simulateur solaire sans toutefois pouvoir tirer de réelles conclusions sur l'efficacité du système dans un dispositif de photoélectrolyse qui permet de mesurer la quantité de gaz dihydrogène dégagé, et sur la composition optimale de CGS. Nous avons été bloqués dans notre étude par la fermeture d'un laboratoire clé de l'Université McGill (pour des raisons de sécurité) où travaille notre partenaire.

À la lumière de ces limites, nous recommandons les orientations suivantes comme travaux futurs :

- 1- L'un des principaux objectifs de ce travail de thèse est axé sur la synthèse du CuGaS_2 avec un excès de gallium par rapport au cuivre. Une analyse chimique du filtrat nous a indiqué la présence d'une part relativement importante des réactifs précurseurs des ions Cu^+ , Ga^{3+} et S^{2-} qui n'ont pas réagis. Il serait donc intéressant d'étudier par spectroscopie Raman les mécanismes mis en jeu au cours de la formation intermédiaire du LiGaS_2 et du produit final CuGaS_2 afin d'optimiser les quantités de réactifs utilisées et de corrélérer les valeurs des ratios atomiques Ga/Cu nominaux et expérimentaux. L'objectif est d'obtenir une méthode qui garantisse une meilleure reproductivité des échantillons préparés.
- 2- Une meilleure optimisation de la technique de déposition des films minces de CGS sur un substrat de verre conducteur FTO garantirait des films de mêmes épaisseurs et donc des résultats plus reproductifs et plus probants.
- 3- Il serait aussi judicieux d'approfondir cette étude en incluant l'effet de la variation de la teneur du soufre par rapport à celle du cuivre et/ou du gallium

sur les propriétés physico-chimiques, électrochimiques et photoélectrocatalytiques des échantillons de CGS.

- 4- Une caractérisation électrochimique plus poussée incluant une étude détaillée, par spectroscopie d'impédance combinée à une approche théorique, des états de surface qui participent aux transferts électroniques à l'interface semi-conducteur/électrolyte devrait permettre d'encore mieux interpréter les résultats des essais photoélectrocatalytiques présentés dans cette thèse, telle que récemment démontrée dans un travail dédié à la composition $\text{CuGa}_{1,02}\text{S}_{1,99}$ ¹¹⁸
- 5- Une étude qui permettrait de réaliser des mesures de photoélectrolyse dans une cellule appropriée à deux électrodes (photoanode de CGS/FTO et contre-électrode de platine) afin de déterminer l'efficacité du système en termes de production de dihydrogène et de déterminer sa stabilité pendant plusieurs heures serait fort intéressante. C'était d'ailleurs un objectif de départ qui n'a malheureusement pas pu se réaliser en raison de la fermeture du laboratoire de notre partenaire universitaire. Cette étude devrait permettre par ailleurs de dégager la composition optimale du CGS.
- 6- Les recherches sur la capacité photoélectrocatalytique des couches minces de CuGaS_2 ($\text{Ga/Cu} > 1$) obtenues par la technique colloïdale dans le champ de la photoélectrolyse de l'eau pourraient être étendues à des applications de dégradation de polluants organiques en raison de son potentiel d'absorption de la lumière visible.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Goss, R. M. *BP statistical review of world energy*.; 1983.
- (2) *Hydropower status report*; 2017.
- (3) International Energy Agency (IEA). *World Energy Outlook*; 2010.
- (4) <http://wwindea.org/blog> 2018/02/12/2017-statistics/(accédé le 30 septembre 2019).
- (5) Dominic, D. *Renewable Energy Will Be Consistently Cheaper Than Fossil Fuels by 2020, Report Claims*; 2018.
- (6) International Energy Agency, I. *WEO 2017 - Executive Summary* -; 2017.
- (7) Masson, G.; Orlandi, S.; Rekinge, M. *Eur. Photovolt. Ind. Assoc.* **2014**.
- (8) Densité énergétique <https://pourlaterre.forumactif.com/t54-densite-energetique-de-divers-carburants-document> (accédé le 14 octobre 2018).
- (9) Conseil Mondial de l'Énergie. *Conférence mondiale de l'énergie*; 1994.
- (10) Bruna, J.; Patrícia, M. *UFRGS Model United Nations* **2014**, 2, 337.
- (11) Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, 11 (3), 401.
- (12) Palmova, I.; Litvinov, S. *Czech Chem. Soc.* **2004**, 98 (4).
- (13) Zhai, X.; Ding, S.; Liu, Z.; Jin, Y.; Cheng, Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (1), 482.

- (14) Iulianelli, A.; Manzolini, G.; De Falco, M.; Campanari, S.; Longo, T.; Liguori, S.; Basile, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35 (20), 11514.
- (15) <http://chemistry-reference.com/reaction.asp?rxnnum=218> (accédé le 30 septembre 2019).
- (16) <https://www.chem.wise.edu/deptfiles/genchem/netorial/modules/thermodynamics/table.htm> (accédé le 30 septembre 2019).
- (17) Holmen, A. *Catal. Today* **2009**, 142 (1), 2.
- (18) Jeremiasse, A. W.; Hamelers, H. V. M.; Kleijn, J. M.; Buisman, C. J. N. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (17), 6882.
- (19) Nikolic, V. M.; Tasic, G. S.; Maksic, A. D.; Saponjic, D. P.; Miulovic, S. M.; Marceta Kaninski, M. P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35 (22), 12369.
- (20) Hall, D. E. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132 (2), 41C.
- (21) LeRoy, R. L. *Int. J. Hydrogen Energy* **1983**, 8 (6), 401.
- (22) Wang, M.; Wang, Z.; Gong, X.; Guo, Z. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 29, 573.
- (23) Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, 2 (3), 442.
- (24) Granovskii, M.; Dincer, I.; Rosen, M. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31 (3), 337.
- (25) Yilanci, A.; Dincer, I.; Ozturk, H. K. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2009**, 35 (3), 231.
- (26) Lonjon, A. Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques: Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- (27) Honda, K. *J. Met. Finish. Soc. Japan* **2011**, 29 (1), 43.

- (28) Schottky, W. *Zeitschrift für Phys.* **1939**, *113* (5), 367.
- (29) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (4), 685.
- (30) Benarbia Soumia. Etude compréhensive des propriétés optiques des semi-conducteurs: Mémoire de maîtrise, Université de Abou-Bekr Belkaid, 2017.
- (31) Toupin, J. Photoélectrolyse de l'eau : étude de matériaux semiconducteurs de type *p* comme photocathode pour la réduction de protons en H₂: Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2016.
- (32) Sarrazin, P.; Galerie, A.; Fouletier, J. *Les mécanismes de la corrosion sèche*; EDP Sciences, 2010.
- (33) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *213* (1998), 8656.
- (34) Ebina, Y.; Sakai, N.; Sasaki, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (36), 17212.
- (35) Ishii, T.; Kato, H.; Kudo, A. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, *163* (1), 181.
- (36) Szilágyi, I. M.; Fórizs, B.; Rosseler, O.; Szegedi, Á.; Németh, P.; Király, P.; Tárkányi, G.; Vajna, B.; Varga-Josepovits, K.; László, K.; Tóth, A. L.; Baranyai, P.; Leskelä, M. *J. Catal.* **2012**, *294*, 119.
- (37) Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A. *Catal. Letters* **2006**, *108* (1), 7.
- (38) Rahman, G.; Joo, O.-S. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *140* (1), 316.
- (39) Alexander, B. D.; Kulesza, P. J.; Rutkowska, I.; Solarz, R.; Augustynski, J. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (20), 2298.
- (40) Wang, F.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. *ChemCatChem* **2012**, *4* (4), 476.
- (41) Cristino, V.; Caramori, S.; Argazzi, R.; Meda, L.; Marra, G. L.; Bignozzi, C. A. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 7276.

- (42) Wolcott, A.; Smith, W. A.; Kuykendall, T. R.; Zhao, Y.; Zhang, J. Z. *Small* **2009**, 5 (1), 104.
- (43) Momeni, M. M.; Ghayeb, Y. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, 751, 43.
- (44) Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L. *Catalysts* **2013**, 3 (1), 36.
- (45) Murphy, A. B.; Barnes, P. R. F.; Randeniya, L. K.; Plumb, I. C.; Grey, I. E.; Horne, M. D.; Glasscock, J. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31 (14), 1999.
- (46) Boschloo, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103 (12), 2228.
- (47) Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (7), 2891.
- (48) Nagaveni, K.; Hegde, M. S.; Ravishankar, N.; Subbanna, G. N.; Madras, G. *Langmuir* **2004**, 20 (7), 2900.
- (49) Pan, H.; Qiu, X.; Ivanov, I. N.; Meyer, H. M.; Wang, W.; Zhu, W.; Paranthaman, M. P.; Zhang, Z.; Eres, G.; Gu, B. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 93 (1–2), 90.
- (50) Park, J. H.; Kim, S.; Bard, A. J. *Nano Lett.* **2006**, 6 (1), 24.
- (51) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 253.
- (52) Irie, H.; Miura, S.; Kamiya, K.; Hashimoto, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 457 (1), 202.
- (53) Choi, H. G.; Jung, Y. H.; Kim, D. K. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88 (6), 1684.
- (54) Emin, S.; de Respinis, M.; Fanetti, M.; Smith, W.; Valant, M.; Dam, B. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 166–167, 406.
- (55) Nishio, K.; Tsuchiya, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, 68 (3), 279.
- (56) Fàbrega, C.; Murcia-López, S.; Monllor-Satoca, D.; Prades, J. D.; Hernández-Alonso, M. D.; Penelas, G.; Morante, J. R.; Andreu, T. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, 189, 133.
- (57) Zhang, J.; Zhang, P.; Wang, T.; Gong, J. *Nano Energy* **2015**, 11, 189.

- (58) Liu, T.; Ling, Y.; Yang, Y.; Finn, L.; Collazo, E.; Zhai, T.; Tong, Y.; Li, Y. *Nano Energy* **2015**, *12*, 169.
- (59) Phuan, Y. W.; Ibrahim, E.; Chong, M. N.; Zhu, T.; Lee, B.-K.; Ocon, J. D.; Chan, E. S. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *392*, 144.
- (60) Shinde, P. S.; Annamalai, A.; Kim, J. H.; Choi, S. H.; Lee, J. S.; Jang, J. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *141*, 71.
- (61) Peerakiatkhajohn, P.; Yun, J.-H.; Chen, H.; Lyu, M.; Butburee, T.; Wang, L. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (30), 6405.
- (62) Zhang, K.; Guo, L. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (7), 1672.
- (63) Han, G.; Jin, Y.-H.; Burgess, R. A.; Dickenson, N. E.; Cao, X.-M.; Sun, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (44), 15584.
- (64) Guan, S.; Fu, X.; Zhang, Y.; Peng, Z. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (6), 1574.
- (65) Wang, F.; Zheng, M.; Zhu, C.; Zhang, B.; Chen, W.; Ma, L.; Shen, W. *Nanotechnology* **2015**, *26* (34), 345402.
- (66) Zhang, J.; Wang, Y.; Zhang, J.; Lin, Z.; Huang, F.; Yu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (3), 1031.
- (67) Tang, Z. R.; Han, B.; Han, C.; Xu, Y. J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (6), 2387.
- (68) Li, Y.; Hu, Y.; Peng, S.; Lu, G.; Li, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (21), 9352.
- (69) Pareek, A.; Gopalakrishnan, A.; Borse, P. H. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *755*, 12006.
- (70) Zong, X.; Yan, H.; Wu, G.; Ma, G.; Wen, F.; Wang, L.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (23), 7176.
- (71) Kalyanasundaram, K.; Borgarello, E.; Duonghong, D.; Grätzel, M. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1981**, *20* (11), 987.

- (72) Reber, J. F.; Meier, K. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (24), 5903.
- (73) Muruganandham, M.; Kusumoto, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (36), 16144.
- (74) Zhang, Z. In *Metal Chalcogenide Nanostructures for Renewable Energy Applications*; Wiley Online Books; 2014; pp 167–187.
- (75) Ross, R. T.; Hsiao, T. *J. Appl. Phys.* **1977**, 48 (11), 4783.
- (76) Ross, R. T. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46 (12), 4590.
- (77) Ross, R. T.; Calvin, M. *Biophys. J.* **1967**, 7 (5), 595.
- (78) Bolton, J. R.; Strickler, S. J.; Connolly, J. S. *Nature* **1985**, 316 (6028), 495.
- (79) Wahab, L. A.; El-Den, M. B.; Farrag, A. A.; Fayek, S. A.; Marzouk, K. H. *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, 70 (3), 604.
- (80) Lin, Y. C.; Ke, J. H.; Yen, W. T.; Liang, S. C.; Wu, C. H.; Chiang, C. T. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257 (9), 4278.
- (81) Jaffe, J. E.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1983**, 28 (10), 5822.
- (82) Leisch, J. E.; Bhattacharya, R. N.; Teeter, G.; Turner, J. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 81 (2), 249.
- (83) Continenza, A.; Massidda, S.; Freeman, A. J.; De Pascale, T. M.; Meloni, F.; Serra, M. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (16), 10070.
- (84) Bailey, C. L.; Liborio, L.; Mallia, G.; Tomić, S.; Harrison, N. M. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, 81 (20), 205214.
- (85) Prabukanthan, P.; Dhanasekaran, R. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7 (4), 618.
- (86) Nouar, A. L'étude des Propriétés Physiques des Chalcopyrites CuGaX₂ (X = S , Se) par La méthode LMTO: Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie "Mohamed Boudiaf" D'Oran, 2015.

- (87) Lv, X.; Yang, S.; Li, M.; Li, H.; Yi, J.; Wang, M.; Niu, G.; Zhong, J. *Sol. Energy* **2014**, *103*, 480.
- (88) Castellanos Aguilera, J. E.; Palacios, P.; Conesa, J. C.; Arriaga, J.; Wahnon, P. *Comput. Mater. Sci.* **2016**, *121*, 79.
- (89) Ahuja, R.; Auluck, S.; Eriksson, O.; Wills, J. M.; Johansson, B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *53* (3), 357.
- (90) Klemz, S. Optoelectronic Properties of Impurity-Modified CuGaS₂ Solar Cell Absorber Films: Thèse de doctorat, University of Brandenburg, 2011.
- (91) Bellabarba, C.; González, J.; Rincón, C. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *53* (12), 7792.
- (92) Yu, P. W.; Downing, D. L.; Park, Y. S. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45* (12), 5283.
- (93) Berestok, T.; Guardia, P.; Estradé, S.; Llorca, J.; Peiró, F.; Cabot, A.; Brock, S. *L. Nanomaterials* **2018**, *8* (4), 220.
- (94) Islam, M. M.; Yamada, A.; Sakurai, T.; Ishizuka, S.; Matsubara, K.; Niki, S.; Akimoto, K. *Adv. Optoelectron.* **2011**, *2011*, 1.
- (95) Regulacio, M. D.; Ye, C.; Lim, S. H.; Zheng, Y.; Xu, Q.-H.; Han, M.-Y. *CrystEngComm* **2013**, *15* (26), 5214.
- (96) Iwase, A.; Ng, Y. H.; Amal, R.; Kudo, A. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (16), 8566.
- (97) Wang, M.; Yang, S.; Li, H.; Yi, J.; Li, M.; Lv, X.; Niu, G.; Zhong, J. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (10), D459.
- (98) Tung, H.-T.; Hwu, Y.; Chen, I.-G.; Tsai, M.-G.; Song, J.-M.; Kempson, I. M.; Margaritondo, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (32), 9152.
- (99) Branch, M. S.; Berndt, P. R.; Leitch, A. W. R.; Botha, J. R.; Weber, J. *Thin Solid Films* **2005**, *480–481*, 188.

- (100) Yu, P. W.; Downing, D. L.; Park, Y. S. *J. Appl. Phys.* **1974**, 45 (12), 5283.
- (101) Kandiel, T. A.; Anjum, D. H.; Sautet, P.; Le Bahers, T.; Takanabe, K. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (16), 8896.
- (102) Jeong, W.-J.; Park, G.-C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 75 (1), 93.
- (103) Courtel, F. M.; Hammami, A.; Imbeault, R.; Hersant, G.; Paynter, R. W.; Marsan, B.; Morin, M. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (12), 3752.
- (104) Courtel, F. M.; Paynter, R. W.; Marsan, B.; Morin, M. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (16), 3752.
- (105) Hammami, A.; Marsan, B.; Courtel, F.; Morin, M. Brevet US 7,591,990 (2009) et brevet canadien 2,604,495 (2010).
- (106) Pope, C. G. *J. Chem. Educ.* **1997**, 74 (1), 129.
- (107) Khemiri, N.; Khalfallah, B.; Abdelkader, D.; Kanzari, M. *Int. J. Thin Film. Sci. Technol.* **2014**, 3 (1), 7.
- (108) Chang, Y.-S.; Chang, Y.-H.; Chen, I.-G.; Chen, G.-J.; Chai, Y.-L. *J. Cryst. Growth* **2002**, 243 (2), 319.
- (109) Lohumi, S.; Kim, M. S.; Qin, J.; Cho, B.-K. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2017**, 93, 183.
- (110) Gautier, J. L.; Rios, E.; Gracia, M.; Marco, J. F.; Gancedo, J. R. *Thin Solid Films* **1997**, 311 (1), 51.
- (111) <http://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-meb> (accédé le 13 avril 2019).
- (112) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons, Wiley, 2001.

- (113) Larfaillou, S. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide: Thèse de doctorat, Université Paris-Sud-Paris 11, 2015.
- (114) Lukaszewski, M.; Soszko, M.; Czerwiński, A. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11* (6), 4442.
- (115) Deng, H.; Zhang, C.; Xie, Y.; Tumlin, T.; Girib, L.; Shashi P. Karnab, A.; Lina, J. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (18), 6824.
- (116) Liu, S.; Nie, L.; Yuan, R. *Chalcogenide Lett.* **2015**, *12* (3), 111.
- (117) Hollingsworth, J. A.; Banger, K. K.; Jin, M. H. C.; Harris, J. D.; Cowen, J. E.; Bohannon, E. W.; Switzer, J. A.; Buhro, W. E.; Hepp, A. F. *Thin Solid Films* **2003**, *431–432* (03), 63.
- (118) Miao, B.; Sangaré, K.; Iqbal, A.; Marsan, B.; Bevan, K. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (35), 19631.