

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉPOSITION GALVANOSTATIQUE DU SEMI-CONDUCTEUR  
 $\text{CuInS}_2$  SUR UN SUBSTRAT DE TITANE

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR  
STÉPHANIE MORIN

FÉVRIER 2006

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire 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.01-2006). 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

Je dois tout d'abord remercier mon directeur de maîtrise, Dr Benoît Marsan. Je n'ai jamais connu une personne aussi généreuse de son temps et avec autant de capacité à transmettre sa passion pour la chimie et la recherche. J'ai grandement apprécié ses conseils judicieux et son attention aux détails. Son soutien scientifique, financier et personnel m'ont été indispensables tout au long de ce projet.

Je tiens à remercier particulièrement mon mari, Eric. Ses encouragements constants m'ont soutenue ces dernières années plus qu'il ne le réalise. Je peux réellement affirmer que je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui sans lui. Il ne m'a jamais laissé abandonner mes rêves et me pousse toujours à me dépasser.

Je veux remercier également messieurs Raymond Mineau et Michel Préda du Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère de l'UQÀM, respectivement pour les analyses EDAX/MEB et de diffraction des rayons X. Leur professionnalisme, leur disponibilité et leur bonne humeur ont été vraiment appréciés.

Mes collègues de travail méritent une mention spéciale : France Payment, la personne qui m'a introduite au monde de la recherche et m'a passé le flambeau de l'électrodéposition; Fabrice Courtel pour son expertise en XPS, sa disponibilité et son soutien moral; Mathieu De Koninck et Grégory Hersant pour toutes les discussions et les connaissances qu'ils m'ont transmises; sans oublier Patrick Gouin, Mioara Rauliuc, Sylvain Essiembre, Debby Correia Ledo, Simon-Claude Poirier, Mathieu Hébert, Jean-François Touzin et Amer Hammami, qui resteront gravés dans ma mémoire.

Ce projet n'aurait pu être réalisé sans le soutien financier de plusieurs organisations dont le département de chimie de l'UQÀM et le bureau des études et de l'enseignement des programmes pour les bourses obtenues.

Finalement, je ne peux passer sous silence l'incroyable support que ma famille et mes amis m'ont donné. Pour leur patience et leur constante écoute malgré la nature du sujet, pour leur support et leurs encouragements, je les remercie. Particulièrement Nathalie, pour son calme et sa sagesse lors des moments de panique, Julie pour les dîners libérateurs et Lucie et Martin pour leur maîtrise de la langue française.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
RÉSUMÉ .....	xv
CHAPITRE I	
INTRODUCTION .....	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Les semi-conducteurs.....	2
1.3 Types de pile solaire.....	7
1.4 Les électrolytes non-aqueux.....	16
1.5 Le choix du semi-conducteur .....	20
1.6 Traitement au KCN .....	25
1.7 Objectifs de recherche de ce travail .....	26
CHAPITRE II	
MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	28
2.1 Préparation des électrodes semi-conductrices de $\text{CuInS}_2$ .....	28
2.1.1 Traitement du substrat.....	28
2.1.2 Paramètres d'électrodéposition.....	30
2.1.3 Recuit .....	33
2.1.4 Traitement chimique au KCN .....	33
2.2 Caractérisation physico-chimique des électrodes .....	34

2.2.1 Analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDAX).....	34
2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
2.2.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	35
2.2.4 Spectroscopie du photoélectron X (XPS).....	35
2.2.5 Voltampérométrie cyclique (VC).....	36
2.3 Caractérisations électrique et optique des électrodes.....	38
2.3.1 Spectroscopie d'impédance.....	38
2.3.2 Spectroscopie ultraviolet/visible.....	45
2.4 Fabrication et caractérisation des cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE).....	46
2.4.1 Montage des cellules.....	46
2.4.2 Études électrochimiques.....	47

### CHAPITRE III

#### OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE PRÉPARATION DES FILMS

SEMI-CONDUCTEURS.....	49
3.1 Courant de déposition.....	49
3.2 Méthode de recuit.....	62
3.3 Traitement chimique au KCN.....	75
3.4 Traitement du titane.....	79

### CHAPITRE IV

#### CARACTÉRISATIONS PHYSIQUE, ÉLECTRIQUE ET OPTIQUE DES

ÉLECTRODES SEMI-CONDUCTRICES DE $\text{CuInS}_2$ .....	81
4.1 Facteur de rugosité.....	81
4.2 Propriétés électriques.....	86
4.2.1 Type de semi-conductivité.....	86

4.2.2 Potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ) et densité des porteurs de charge majoritaires ( $N_d$ ).....	91
4.3 Bande interdite ( $E_g$ ).....	95

## CHAPITRE V

ÉTUDES PRÉLIMINAIRES DE CPE DE CONFIGURATION $n$ -CuInS <sub>2</sub>   PVdF (20% massique) / DMF/DMSO (60%/40% volumique), CsT 1,3 M/T <sub>2</sub> 0,13 M (80 % massique)   ITO.....	99
---	----

## CHAPITRE VI

CONCLUSION.....	107
BIBLIOGRAPHIE.....	111

## LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Schéma énergétique des types de matériaux.....	3
1.2	Positionnement du niveau de Fermi dans un semi-conducteur extrinsèque à $T = 0$ K : a) semi-conductivité de type $p$ ; b) semi-conductivité de type $n$ . ....	6
1.3	Positionnement du niveau de Fermi dans un semi-conducteur de type $n$ extrinsèque selon la température ( $T_1 < T_2$ ).....	6
1.4	Schéma général du fonctionnement d'une pile solaire solide. ....	8
1.5	Échelle de l'état solide comparée à l'échelle électrochimique. ENH : électrode normale d'hydrogène .....	10
1.6	Diagrammes des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur de type $n$ et d'un électrolyte contenant un couple rédox dans l'obscurité : (a) avant la mise en contact; (b) formation de la jonction entre le semi-conducteur et la solution; (c) sous polarisation anodique; (d) sous polarisation cathodique, et (e) au potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ).....	11
1.7	Schéma général d'une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE).....	13
1.8	Schéma général du fonctionnement de la pile de Grätzel. ....	15
1.9	Structure du couple rédox $T^+/T_2$ . ....	19
1.10	Structure chalcopyrite <sup>21</sup> .....	23
2.1	Schéma de la cellule d'électrodéposition <sup>38</sup> .....	32

Figure	Page
2.2	Circuit électrique équivalent pour l'interface semi-conducteur/électrolyte, à fréquence élevée et à courant faradique très faible..... 40
3.1	Voltampérogramme cyclique à une surface de titane à une vitesse de balayage de 25 mV/s. Solution: eau nanopure ajustée à un pH de 1,5 avec de l'acide sulfurique 1,8 M et de l'acide tartarique 0,9 M..... 50
3.2	Images MEB de dépôts semi-conducteurs obtenus à différents courants cathodiques : a) -30 mA, b) -40 mA, c) -50 mA, d) -60 mA. Toutes les électrodes ont subi un recuit d'une heure sous atmosphère d'azote à 450°C. Grossissement : 600 X..... 53
3.3	Diffractogramme des films de $\text{CuInS}_2$ électrodéposés à des courants cathodiques de : a) -30 mA, b) -40 mA, c) -50 mA, d) -60 mA. Films recuits sous atmosphère d'azote à 450°C..... 56
3.4	Image par microscopie électronique à balayage de deux électrodes obtenues par électrodéposition à -40 mA avec un recuit : a) sous azote à 450°C; b) sous vide à 425°C. Grossissement : 25 000X. .... 64
3.5	Patron de diffraction de deux électrodes obtenues par électrodéposition à -40 mA avec un recuit : a) sous azote à 450°C; b) sous vide à 425°C..... 64
3.6	Spectre XPS de survol d'une électrode obtenue par électrodéposition à -40 mA et ayant subi un recuit sous vide (100 mT) à 425°C et un décapage aux ions d'argon de 3 minutes. a : Cuivre; b : Indium; c : Soufre; d : Oxygène; e : Carbone et f : Sodium. .... 67
3.7	Spectre XPS, dans la région du $\text{Cu } 2 p_{3/2}$ , d'électrodes obtenues par électrodéposition à -40 mA avec un recuit sous azote à 450°C et sous vide à 425°C (avant et après décapage à l'argon de 3 minutes)..... 68

Figure	Page
3.8	Spectre XPS, dans la région de l'In 3d <sub>3/2</sub> et 3d <sub>5/2</sub> , d'électrodes obtenues par électrodéposition à -40 mA avec un recuit sous azote à 450°C et sous vide à 425°C (avant et après décapage à l'argon de 3 minutes)..... 69
3.9	Spectre XPS, dans la région du S 2p <sub>3/2</sub> et 2p <sub>1/2</sub> , d'électrodes obtenues par électrodéposition à -40 mA avec un recuit sous azote à 450°C et sous vide à 425°C (avant et après décapage à l'argon de 3 minutes)..... 70
3.10	Déconvolution du spectre XPS des pics de soufre 2p <sub>3/2</sub> et 2p <sub>1/2</sub> pour une électrode obtenue par électrodéposition à -40 mA et recuite sous vide à 425°C (après décapage à l'argon de 3 minutes)..... 71
3.11	Patron de diffraction de films semi-conducteurs obtenus par électrodéposition à -40 mA avec un recuit sous vide à : a) 375°C; b) 400°C; c) 425°C. Toutes les électrodes ont subi un traitement chimique au KCN 0,5 M de 30 secondes à 40°C..... 73
3.12	Patron de diffraction d'une électrode obtenue par électrodéposition à -40 mA avec un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C : a) avant traitement chimique; b) après traitement chimique au KCN 0,5 M à 40°C pendant 120 secondes. .... 76
3.13	Image MEB à un grossissement de 5000X : a) ancien substrat de titane après traitement à l'acide sulfochromique; b) nouveau substrat de titane après traitement à l'acide sulfochromique; c) nouveau substrat de titane après traitement au HF/HNO <sub>3</sub> et à l'acide sulfochromique..... 80
4.1	Voltampérogrammes cycliques, à différentes vitesses de balayage, d'un film de CuInS <sub>2</sub> dans l'obscurité à 20°C (après avoir subi les analyses par SI). Film déposé à -40 mA, recuit sous vide à 425°C (1 h) et ayant subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C). Électrolyte : HT 10 mM, T <sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V). .... 82

Figure	Page
4.2	Graphique du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage (Données tirées de la figure 4.1)..... 83
4.3	Diagramme de Bode obtenu dans l'obscurité à -0,2 V (vs ENH) pour une électrode de CuInS <sub>2</sub> , obtenue par électrodéposition à -40 mA, recuite sous vide à 425°C (1 h) et ayant subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C). Électrolyte : HT 10 mM, T <sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V)..... 85
4.4	Diagrammes de Nyquist obtenus à différents potentiels (vs ENH) pour un film de CuInS <sub>2</sub> obtenu par électrodéposition à -40 mA, recuit sous vide à 425°C (1 h) et ayant subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C). Électrolyte : solution contenant HT 10 mM, T <sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V). Plage de fréquence : 0,065 à 65 000 Hz et 8 à 65 000 Hz pour la section agrandie. .... 87
4.5	Courbe de la capacité en fonction du potentiel pour deux films de CuInS <sub>2</sub> obtenus par électrodéposition à -40 mA, recuits sous vide à 425°C (1 h) et dont l'un d'eux a subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C). Électrolyte : solution contenant HT 10 mM, T <sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V). .... 88
4.6	Courbe de la capacité et de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel selon la théorie des condensateurs <sup>5</sup> ..... 90
4.7	Courbes de Mott-Schottky pour deux films de CuInS <sub>2</sub> préparés à -40 mA, recuits sous vide à 425°C (1 h) et dont l'un d'eux a subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C). Les films sont immergés dans une solution contenant HT 10 mM, T <sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V). .... 91
4.8	Spectre d'absorbance d'un film de CuInS <sub>2</sub> déposé sur un verre conducteur (ITO) à -10 mA et recuit sous vide à 425°C (1 h) sans traitement chimique..... 96

Figure		Page
4.9	Graphique de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $h\nu$ (transition directe) pour un film de $\text{CuInS}_2$ électrodéposé sur une plaque d'ITO à -10 mA et recuit sous vide à $425^\circ\text{C}$ (1 h) sans traitement chimique. ....	97
5.1	Voltampérogrammes cycliques (2 <sup>e</sup> cycle) de CPE de configuration $n\text{-CuInS}_2$   PVdF (20%), DMF/DMSO (60/40), CsT 1,30 M / $\text{T}_2$ 0,13 M (80%)   ITO, à une vitesse de balayage de $5 \text{ mV s}^{-1}$ dans l'obscurité. ....	102
5.2	Densité de courant en fonction du potentiel pour la CPE 2 étudiée dans l'obscurité (vitesse de balayage : $5 \text{ mV s}^{-1}$ ), près de 0 V. ....	104
5.3	Log $ i $ en fonction de $ V $ pour la CPE 2 (2 <sup>e</sup> cycle), étudiée dans l'obscurité. ....	106

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
3.1	Épaisseur moyenne des films déposés à différents courants <sup>a</sup> . .....	52
3.2	Ratios de chaque élément contenu dans les films recuits sous atmosphère d'azote à 450°C, déterminés par EDAX.....	54
3.3	Identification des pics observés sur le diffractogramme d'un film de CuInS <sub>2</sub> électrodéposé à -50 mA sur un substrat de titane et recuit sous atmosphère d'azote à 450°C (1 heure).....	57
3.4	Paramètres cristallographiques des films de CuInS <sub>2</sub> électrodéposés à différents courants sur un substrat de titane et recuits sous atmosphère d'azote à 450°C (1 heure) (Valeurs extrapolées des patrons de diffraction de la figure 3.3). .....	59
3.5	Taille des cristallites en fonction du courant de déposition. ....	61
3.6	Effet de la méthode de recuit sur les ratios de cuivre, d'indium et de soufre des films électrodéposés à -40 mA, déterminés par EDAX.....	63
3.7	Effet de la méthode de recuit sur la cristallinité, le pourcentage de CuInS <sub>2</sub> et des impuretés, et la taille des cristallites, pour des films déposés à -40 mA.....	65
3.8	Pourcentages atomiques des éléments Cu, In, S et O en fonction de la méthode de recuit. ....	72
3.9	Effet de la température de recuit sur la cristallinité, le pourcentage de CuInS <sub>2</sub> et des impuretés, et la taille des cristallites, pour des films déposés à -40 mA et ayant subi un traitement chimique au KCN 0,5 M de 30 secondes à 40°C.....	74

Tableau	Page
3.10	Effet d'un traitement chimique au KCN 0,5 M pendant 120 secondes à 40°C sur la cristallinité, le pourcentage de CuInS <sub>2</sub> et la taille des cristallites, pour des films obtenus par électrodéposition à -40 mA et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C. .... 77
3.11	Effet d'un traitement chimique au KCN 0,5 M pendant 120 secondes à 40°C sur les ratios de cuivre, d'indium et de soufre des films obtenus par électrodéposition à -40 mA et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C (déterminés par EDAX). .... 77
3.12	Effet du temps d'immersion dans une solution de KCN 0,5 M à 40°C sur les ratios de cuivre, d'indium et de soufre des films obtenus par électrodéposition à -40 mA et recuits sous vide à 350°C (déterminés par EDAX). .... 78
3.13	Ratios de cuivre, d'indium et de soufre des films obtenus par électrodéposition à -40 mA et recuits sous vide à 425°C, après traitement dans une solution de KCN 0,25 M à température ambiante (déterminés par EDAX)..... 79
4.1	Paramètres physiques d'une électrode de CuInS <sub>2</sub> , obtenus par voltampérométrie cyclique (VC) et par spectroscopie d'impédance. Film déposé à -40 mA, recuit sous vide à 425°C (1 h) et ayant subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C). Électrolyte : HT 10 mM, T <sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V). .... 84
4.2	Propriétés physiques et électriques de deux films de CuInS <sub>2</sub> immergés dans une solution contenant HT 10 mM, T <sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V). Films déposés à -40 mA, recuits sous vide à 425°C (1 h) dont l'un d'eux a subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C)..... 92
4.3	Propriétés chimique et optique de trois films de CuInS <sub>2</sub> déposés sur de l'ITO à -10 mA et ayant subi un recuit sous vide à 425°C (1 h). .... 98

Tableau		Page
5.1	Paramètres de préparation et caractérisation chimique des semi-conducteurs contenus dans les CPE. ....	100
5.2	Valeurs calculées des facteurs de rectification des CPE étudiées.....	102
5.3	Valeurs de la résistance shunt ( $R_{sh}$ ), de la densité de courant d'échange ( $ i_0 $ ) et du facteur d'idéalité de la diode ( $n$ ) de la jonction semi-conducteur/électrolyte des CPE étudiées dans l'obscurité. Les valeurs sont tirées des courbes I-V (2 <sup>e</sup> cycle) <sup>a</sup> . ...	105

## RÉSUMÉ

Une des sources d'énergie les plus abondantes est le soleil, d'où l'importance de développer des techniques efficaces pour convertir les rayons solaires en électricité. Plusieurs dispositifs peuvent être employés, dont les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE). Le fonctionnement de certains types de CPE repose sur une jonction entre un semi-conducteur de type  $n$  et un électrolyte gel. Le semi-conducteur, une des composantes majeures des CPE, peut être amélioré. Dans ce travail, il est question du développement d'une nouvelle méthode de préparation du semi-conducteur  $\text{CuInS}_2$  en couche mince. Elle consiste à électrodéposer galvanostatiquement le film sur un substrat de titane. L'optimisation de la méthode inclut le choix du courant de déposition, de la méthode de recuit et du traitement chimique au KCN. Le courant de déposition a été optimisé à  $-40$  mA, menant à des films homogènes possédant des pourcentages de  $\text{CuInS}_2$  et de cristallinité intéressants. Un recuit sous vide à  $425^\circ\text{C}$  permet d'obtenir des films plus cristallins, pratiquement non-oxydés et plus purs. Enfin, un traitement chimique au KCN  $0,25$  M à température pièce pendant environ 10 secondes, qui permet de diminuer la quantité de cuivre dans les films, a donné les meilleurs résultats. La structure du  $\text{CuInS}_2$  a été définie comme étant tétragonale chalcopyrite avec des paramètres de maille de  $5,549$  Å pour  $a$  et  $b$ , et de  $11,02$  Å pour  $c$ . Le facteur de rugosité moyen des films est de 19 avant traitement chimique et de 13 après traitement au KCN, avec une épaisseur moyenne de  $4,2$   $\mu\text{m}$ . La valeur de la bande interdite a été déterminée à  $1,51$  eV, ce qui est comparable à la théorie. Pour les films ayant subi un traitement au KCN, une densité de porteurs de charge majoritaires de  $3,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  a été calculée, ainsi qu'un potentiel de bandes plates de  $-0,45$  V vs ENH. Deux piles de configuration  $n\text{-CuInS}_2$  | PVdF (20% massique) / DMF/DMSO (60%/40% volumique), CsT  $1,3$  M/ $\text{T}_2$   $0,13$  M (80 % massique) | ITO ont été caractérisées dans l'obscurité. PVdF représente le polyvinylidène de fluor, CsT le 5-mercapto-1-méthyltétrazolote de césium et  $\text{T}_2$  son disulfure. Une semi-conductivité de type  $n$  a été observée, comme attendue, avec un facteur de rectification de 2,82 (à  $0,5$  V) lorsque le  $\text{CuInS}_2$  était traité au KCN. La densité de courant d'échange a été calculée à  $2,7$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , la résistance shunt à  $46$  k $\Omega$  et la constante d'idéalité à 2,6 pour la même cellule. Les résultats montrent que les films ayant subi un traitement au KCN présentent une interface  $\text{CuInS}_2$ /électrolyte gel de meilleure qualité. Les films semi-conducteurs préparés dans ce projet semblent améliorer la qualité de cette interface par rapport aux films obtenus par électrodéposition potentiostatique.

Mots clés : Semi-conducteur,  $\text{CuInS}_2$ , pile solaire, électrodéposition galvanostatique.

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

### 1.1 Généralités

Si la tendance se maintient, les besoins énergétiques des sociétés industrialisées et en voie de développement ne feront que croître dans le futur. Pour le moment, la principale source d'énergie provient des combustibles fossiles qui engendrent plusieurs problèmes environnementaux comme la pollution et la production de gaz à effet de serre. Il faut également considérer le fait qu'ils ne sont pas inépuisables, ni renouvelables.

Plusieurs sources d'énergie alternatives sont à notre portée, tel que l'énergie nucléaire et l'hydroélectricité. Ces alternatives comportent malgré tout leur part de problèmes. L'énergie nucléaire n'est définitivement pas une énergie propre, elle crée des déchets toxiques et comporte de réels dangers d'accidents. L'explosion la plus connue est celle de 1986 qui a eu lieu à Tchernobyl en Ukraine. En plus de causer plusieurs morts, il y a eu contamination du sol, de l'air et de l'eau. Le site est aujourd'hui encore radioactif et l'accès y est interdit. L'hydroélectricité engendre, quant à elle, la destruction d'habitats naturels par la création des réservoirs, ce qui implique la relocalisation de la population et met en danger la faune et la flore indigène.

Il est donc primordial de développer de nouvelles sources d'énergie qui pourront suffire à la demande sans pour autant contribuer aux problèmes environnementaux

actuels. Une source qui est disponible en abondance est l'énergie solaire; de plus, les rayons du soleil peuvent être transformés en électricité de façon propre et relativement efficace, selon la méthode et les matériaux utilisés. Le soleil fournit en moyenne  $1,2 \times 10^{14}$  kW par jour à la terre. Ceci représente plus de 10 000 fois la demande énergétique de la population mondiale<sup>1</sup>.

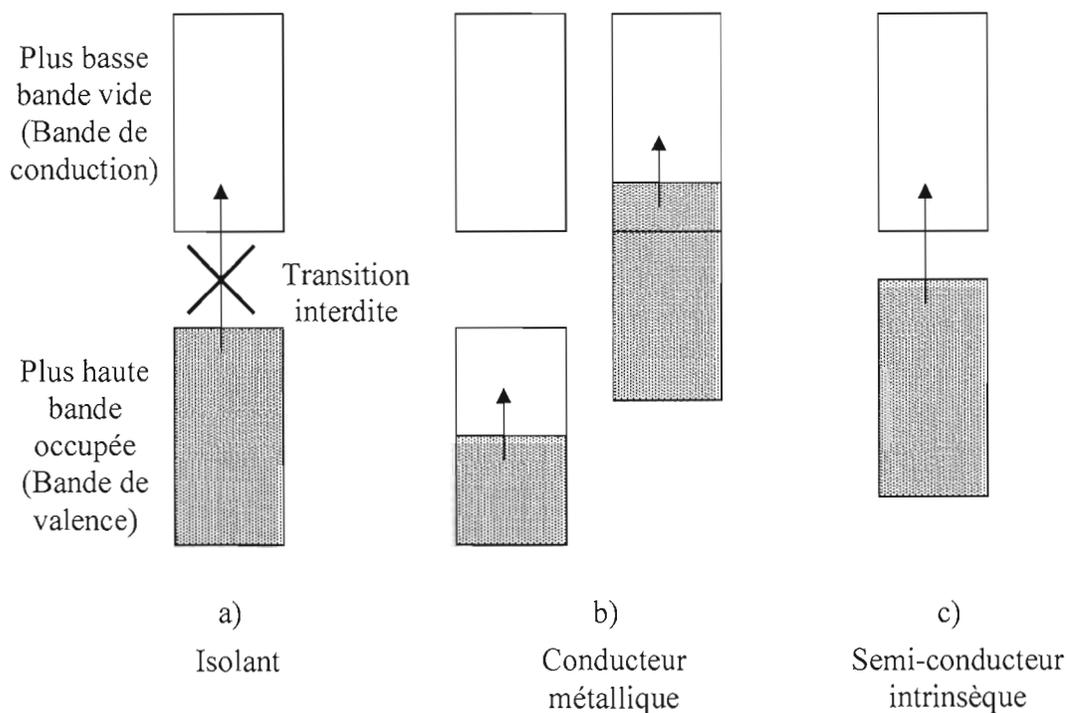
Il y a deux façons d'utiliser l'énergie solaire pour produire de l'électricité. La première utilise les rayons lumineux pour chauffer de l'eau qui se transforme en vapeur et fait tourner des turbines. La seconde méthode transforme directement l'énergie solaire en électricité : c'est le phénomène photovoltaïque. Les systèmes photovoltaïques ne contiennent aucune pièce mobile. Ils sont fiables, requièrent peu d'entretien, sont silencieux et ne produisent aucune émission polluante. Le principe de l'effet photovoltaïque est connu depuis longtemps. En effet, en 1839, Antoine Becquerel présentait un mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Il a observé qu'un courant électrique peut être généré en illuminant une électrode qui a été immergée dans une solution hautement conductrice<sup>2</sup>. Cependant, cette découverte resta en suspens jusqu'en 1954, année à laquelle trois chercheurs américains conçurent une cellule photovoltaïque à base de silicium assez performante (de l'ordre de 6%) qui produisit directement de l'électricité à partir des rayons du soleil<sup>3</sup>. Les études sur l'énergie solaire ont réellement pris de l'ampleur lors de la crise du pétrole des années 70. Depuis, plusieurs dispositifs photovoltaïques ont été mis au point avec des succès variés.

## **1.2 Les semi-conducteurs**

Il est généralement reconnu qu'il existe trois catégories de matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Les caractéristiques de ces matériaux reposent sur l'habilité des électrons à passer d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur. La figure 1.1a montre le comportement d'un matériau isolant où la zone

interdite est trop grande ( $> 3,0$  eV) pour qu'un électron puisse passer thermiquement de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas d'un conducteur métallique (Figure 1.1b), les électrons peuvent passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de haute énergie si la bande de valence n'est pas totalement remplie ou s'il y a un recouvrement de bandes. Dans un métal, il y a environ  $10^{22}$  électrons/cm<sup>3</sup>. Les semi-conducteurs, quant à eux, n'ont pas de recouvrement de bandes mais la bande interdite est moins large (entre 1 et 3 eV) et les électrons peuvent faire la transition si l'énergie apportée est suffisante, comme illustré à la figure 1.1c. Cet apport peut être assuré par une augmentation de température ou par le rayonnement solaire à la suite de l'absorption de photons.

La semi-conductivité peut être intrinsèque, lorsqu'elle est assurée par elle-même ( $10^{14}$  à  $10^{16}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>3</sup>), ou extrinsèque ( $10^{17}$  à  $10^{19}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>3</sup>). Dans un semi-conducteur



**Figure 1.1 Schéma énergétique des types de matériaux.**

extrinsèque, un élément dopant est généralement ajouté au matériau pour en augmenter la conductivité; cet élément peut être un accepteur (type  $p$ ) ou un donneur (type  $n$ ) d'électrons. La semi-conductivité extrinsèque peut également être causée par un écart à la stœchiométrie du composé.

Tout matériau solide possède un niveau de Fermi ( $E_F$ ) qui équivaut au potentiel électrochimique des électrons dans cette phase. Il représente également le niveau d'énergie où la probabilité de trouver un électron ( $P$ ) est de  $\frac{1}{2}$  suivant la distribution de Fermi-Dirac<sup>4,5</sup>.

$$P = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad [1.1]$$

où  $E$  est l'énergie d'un niveau donné (J),  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>) et  $T$  est la température absolue (K). Le nombre d'électrons par cm<sup>3</sup> qui se retrouvent dans la bande de conduction ( $n_e$ ) est calculé comme suit<sup>5</sup> :

$$(E > E_C) \quad n_e = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp[-(E_C - E_F)/kT] \quad [1.2]$$

où  $m_e^*$  est la masse effective de l'électron ( $9,1 \times 10^{-31}$  kg),  $h$  est la constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J s) et  $E_C$  représente l'énergie du bas de la bande de conduction. Par ailleurs, le nombre de trous par cm<sup>3</sup> situés dans la bande de valence ( $n_h$ ) est calculé selon l'équation suivante<sup>5</sup> :

$$(E < E_V) \quad n_h = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp[-(E_F - E_V)/kT] \quad [1.3]$$

où  $m_h^*$  est la masse effective du trou, considérée, comme première approximation, égale à  $m_e^*$ , et  $E_V$  représente l'énergie du haut de la bande de valence. À 0 K, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence; il est alors possible d'égaliser les équations [1.2] et [1.3] pour obtenir :

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} \quad [1.4]$$

Pour un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi se situe donc à l'intérieur de la bande interdite, à égale distance de la bande de conduction ( $E_C$  : bas de la bande) et de la bande de valence ( $E_V$  : haut de la bande).

Lorsque la semi-conductivité est extrinsèque, la position du niveau de Fermi dépend de la nature et de la concentration des dopants, aussi bien que de la température. À une température de 0 K, le niveau de Fermi se situe à mi-chemin entre le niveau des états donneurs ( $E_D$  : type  $n$ ) ou des états accepteurs ( $E_A$  : type  $p$ ) d'électrons et le bas de la bande de conduction ou le haut de la bande de valence, respectivement (Figure 1.2). Lorsque la température augmente,  $E_F$  se rapproche de sa position dans un semi-conducteur intrinsèque (équation 1.4). Pour calculer la position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur extrinsèque de type  $n$  à  $T > 0$  K, l'équation suivante est utilisée<sup>5</sup> :

$$E_F = \frac{E_D + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \ln C \quad [1.5]$$

où  $C$  représente la proportion du dopant dans le semi-conducteur. Dans ce cas,  $E_F$  se déplace comme représenté dans la figure 1.3.

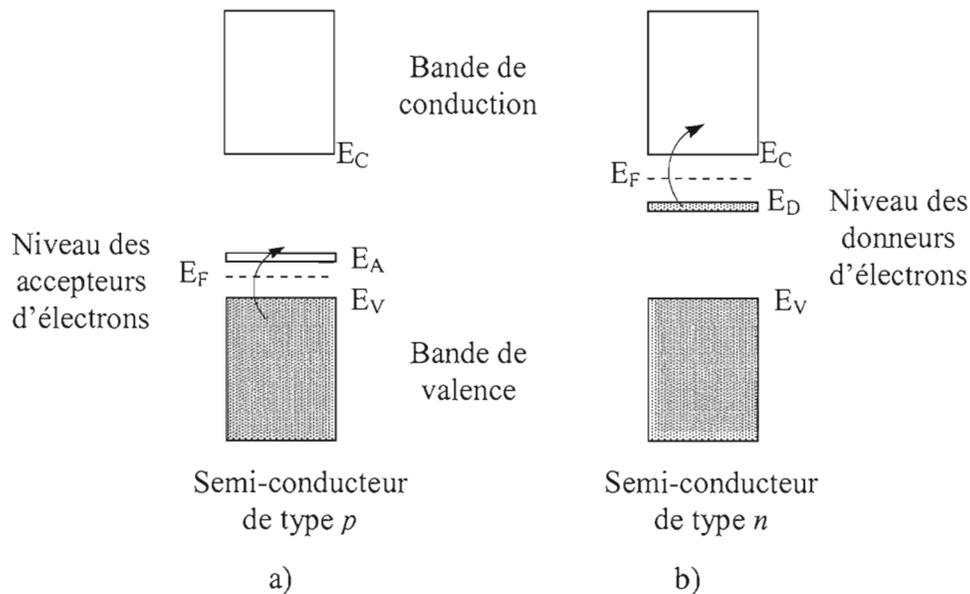


Figure 1.2 Positionnement du niveau de Fermi dans un semi-conducteur extrinsèque à  $T = 0 \text{ K}$  : a) semi-conductivité de type  $p$ ; b) semi-conductivité de type  $n$ .

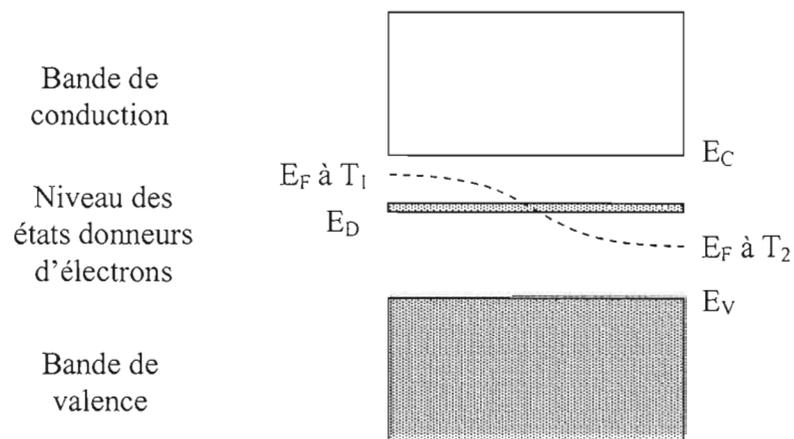


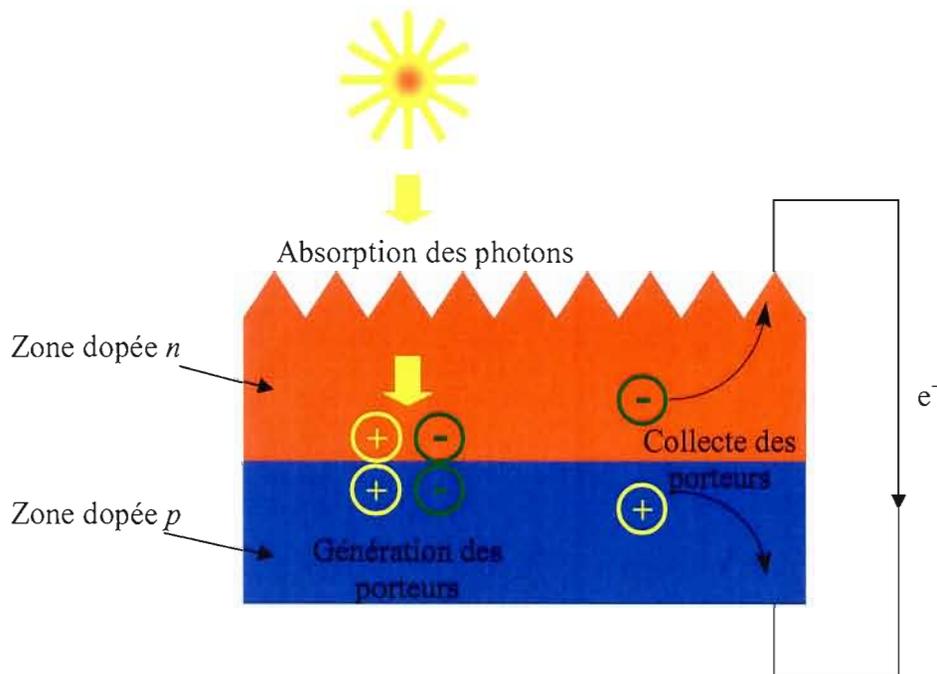
Figure 1.3 Positionnement du niveau de Fermi dans un semi-conducteur de type  $n$  extrinsèque selon la température ( $T_1 < T_2$ ).

### 1.3 Types de pile solaire

La pile solaire conventionnelle utilise une jonction entre deux matériaux semi-conducteurs. Le premier semi-conducteur est de type  $n$  (où les porteurs de charges majoritaires sont les électrons) et l'autre est de type  $p$  (où les trous, ou absence d'électrons, sont les porteurs de charges majoritaires). Il y a hétérojonction lorsque deux semi-conducteurs de natures différentes sont mis en jonction et homojonction lorsque les matériaux sont de même nature.

Le fonctionnement de cette pile repose sur la promotion d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction des semi-conducteurs, à la jonction, suite à l'absorption des photons. Les électrons du semi-conducteur de type  $n$  se déplacent vers l'intérieur du matériau, et les trous vers la jonction  $p-n$ ; l'inverse se produit pour le semi-conducteur de type  $p$ . Un courant est alors produit dans un circuit extérieur (Figure 1.4).

Les matériaux utilisés sont traditionnellement faits de blocs de silicium monocristallin de très grande pureté, ce qui augmente drastiquement le coût de fabrication des piles. Dans certaines applications, comme l'exploration spatiale, le coût des dispositifs solaires n'est pas une considération majeure. Par contre, si l'énergie solaire veut être compétitive avec celle des combustibles fossiles ou même avec l'hydroélectricité, les coûts de fabrication doivent être diminués. En réalité, 50% du coût de la pile est associé au silicium. L'absorptivité du silicium étant faible, l'épaisseur des blocs doit être d'au moins 200  $\mu\text{m}$  (coût élevé) pour absorber 99 % de la lumière incidente<sup>6</sup>. Malgré le fait que le coût de fabrication de ces piles ait diminué d'environ 20 fois en 25 ans, il se situe quand même autour de 4\$US par watt installé<sup>6</sup>. En plus d'être dispendieux, l'approvisionnement en silicium est limité. Ce type de pile comporte d'autres inconvénients, comme la difficulté d'établir une



**Figure 1.4 Schéma général du fonctionnement d'une pile solaire solide.**

jonction entre les deux semi-conducteurs qui nécessite une étape de chauffage à haute température pour assurer l'interdiffusion des porteurs. De plus, les photons doivent traverser l'un des deux matériaux pour atteindre la jonction  $p-n$ , ce qui occasionne des pertes d'efficacité.

Pour essayer de contrer ces problèmes, des systèmes utilisant des semi-conducteurs en film mince ont été développés. Le premier dispositif de ce genre a été mis au point en 1976 par Carlson et Wonski<sup>7</sup> et utilisait du silicium amorphe en couche mince. L'intérêt de ce matériau est son coefficient d'absorptivité dans le visible plus élevé qui permet de diminuer l'épaisseur du film à moins de  $1\ \mu\text{m}$ . Une cellule de configuration  $a\text{-Si}/a\text{-SiGe:H}/a\text{-SiGe:H}$ , basée sur une triple jonction (un bloc de SiGe dopé à l'hydrogène entre un bloc de silicium amorphe et un autre bloc de  $a\text{-SiGe:H}$ ) a donné un coefficient de conversion de 13,5%. Ces cellules peuvent être fabriquées à basse température, ce qui permet d'utiliser une plus grande variété de substrats qui

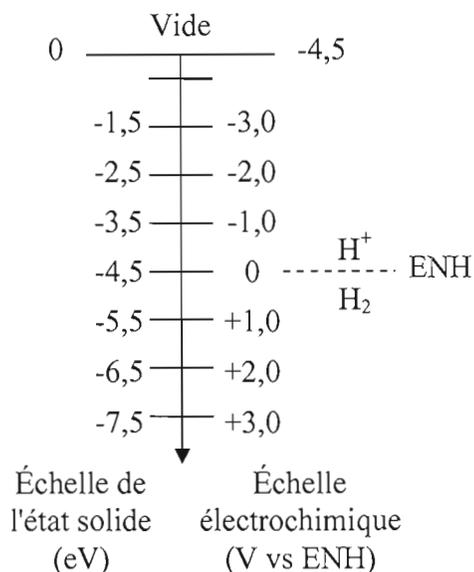
sont moins coûteux et peuvent être flexibles. Le principal désavantage de ce type de cellule est le taux élevé de recombinaisons électrons/trous causé par la nature amorphe du matériau, qui diminue l'efficacité de la pile.

Par la suite, d'autres types de matériaux ont été utilisés, comme le  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ <sup>8</sup> et le  $\text{CdTe}$ <sup>9</sup>. Le premier est un matériau intéressant dû à sa bande interdite ajustable entre 1,02 à 1,68 eV par la quantité de gallium ajouté. De plus, son coefficient d'absorptivité est très élevé, de l'ordre de  $60 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . L'efficacité de la pile de configuration  $\text{CdS/CuInSe}_2$  a atteint plus de 10%.

Certains types de piles, en plus de contenir des semi-conducteurs en film mince, se basent sur un effet électrochimique pour transformer l'énergie solaire en électricité. Ces piles sont des cellules photovoltaïques électrochimiques communément appelées CPE. Ce type de piles fonctionne grâce à l'utilisation d'une jonction entre un semi-conducteur et un milieu électrolytique (liquide, gel, polymère...) contenant un couple rédox. Un des avantages de ce genre de pile est la possibilité d'utiliser une multitude de couples rédox qui ont leur propre cinétique et potentiel, affectant directement les caractéristiques du dispositif comme le photocourant en court-circuit, le photovoltage en circuit ouvert et l'efficacité de conversion de l'énergie solaire.

Alors que les potentiels rédox sont donnés en volts (échelle électrochimique), les valeurs de  $E_V$ ,  $E_C$ ,  $E_F$  et de la bande interdite ( $E_g$ ) sont données en électronvolts (échelle de l'état solide). Il est donc important de faire le lien entre les deux échelles. La figure 1.5 illustre cette conversion entre les électronvolts et les volts :

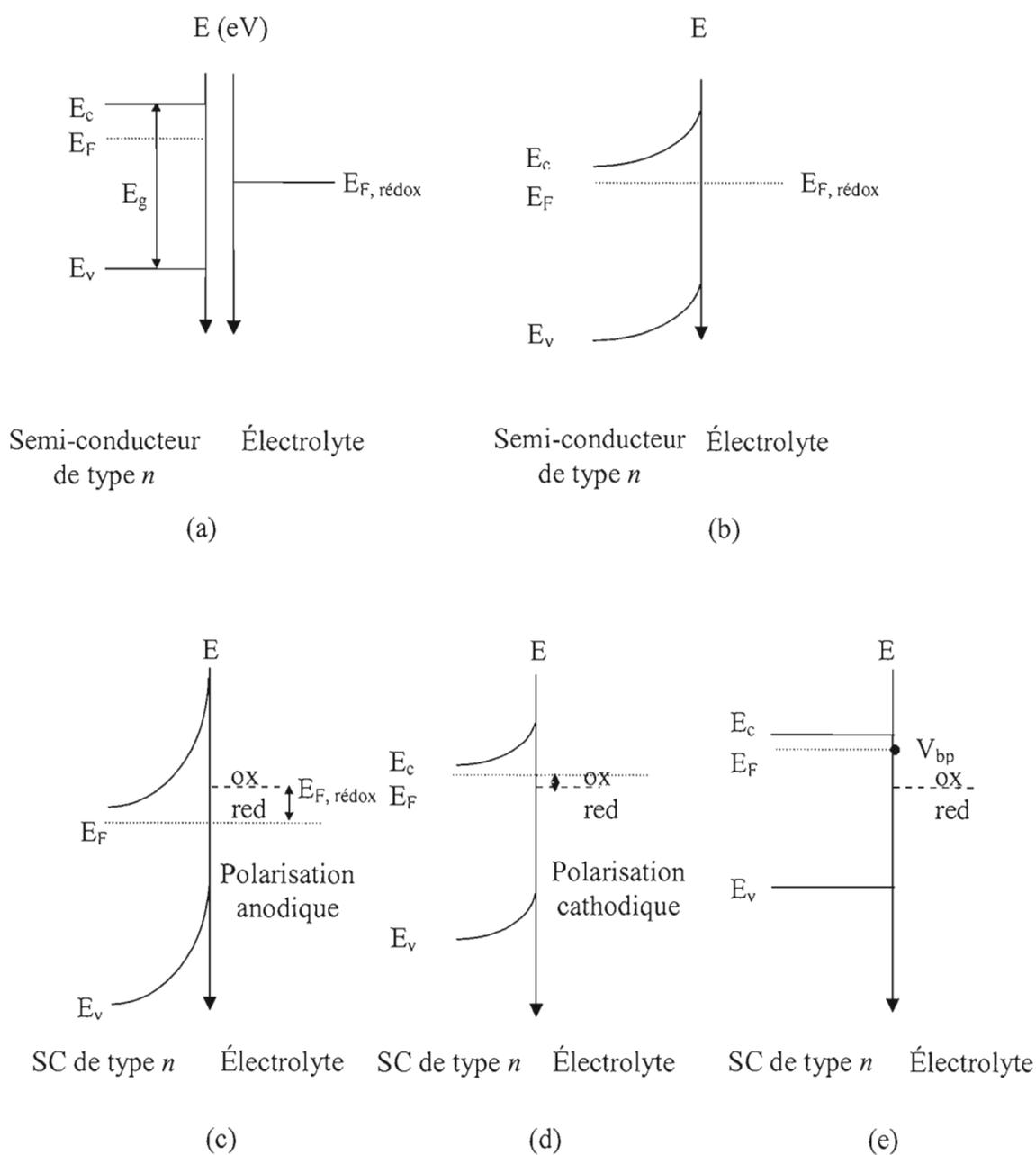
$$E (\text{eV}) = - ( E (\text{V}) + 4,5 \text{ eV} ) \quad [1.6]$$



**Figure 1.5 Échelle de l'état solide comparée à l'échelle électrochimique. ENH : électrode normale d'hydrogène**

Dans une jonction semi-conducteur/électrolyte, il est important de connaître la position des divers niveaux d'énergie impliqués. La figure 1.6 présente les diagrammes d'énergie pour un semi-conducteur de type  $n$  dans l'obscurité.

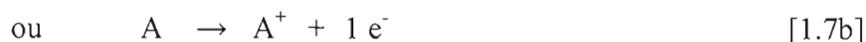
Le diagramme de la figure 1.6a montre l'état des niveaux d'énergie avant l'immersion du semi-conducteur dans l'électrolyte. La jonction s'établit instantanément à l'immersion et les niveaux d'énergie atteignent un point d'équilibre qui est présenté à la figure 1.6b. Le semi-conducteur donne ses électrons au couple rédox présent dans l'électrolyte, ce qui forme une couche diffuse dans le semi-conducteur (zone d'appauvrissement en porteurs majoritaires) et égalise son niveau de Fermi avec celui de l'électrolyte ( $E_F = E_{F, \text{rédox}}$ ). Ceci engendre une courbure de la bande de valence et de la bande de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type  $n$ , plus le potentiel du couple rédox est positif, plus les courbures de bandes seront prononcées.



**Figure 1.6** Diagrammes des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur de type  $n$  et d'un électrolyte contenant un couple rédox dans l'obscurité : (a) avant la mise en contact; (b) formation de la jonction entre le semi-conducteur et la solution; (c) sous polarisation anodique; (d) sous polarisation cathodique, et (e) au potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ).

La figure 1.6c illustre la situation où une polarisation anodique est appliquée au système. Dans ce cas, les courbures de bandes sont accentuées par un appauvrissement accru en électrons. Si par contre une polarisation cathodique est appliquée au système, le diagramme de la figure 1.6d est obtenu. Avec l'ajout d'électrons, la couche diffuse diminue et les bandes deviennent de moins en moins courbées jusqu'au point où les bandes deviennent plates comme montré à la figure 1.6e. Dans cette situation, le niveau de Fermi se situe au potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ). Ce potentiel sert de point de référence pour établir le diagramme énergétique d'un semi-conducteur.

Le fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) est le suivant. Les rayons du soleil traversent d'abord le verre conducteur (contre-électrode) et la solution électrolytique pour se rendre au semi-conducteur de type  $n$ . Si l'énergie fournie par les photons est supérieure à l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ), il y aura promotion d'électrons de la bande de valence ( $E_V$ ) à la bande de conduction ( $E_C$ ) et création de trous  $h^+$  dans la bande de valence (Figure 1.7). Les trous vont oxyder les espèces réduites du couple rédox selon l'équation suivante :



Par la suite, les électrons vont passer par le circuit externe de la cellule pour aller réduire les espèces  $A^+$  qui auront migré vers le verre conducteur. La réaction de réduction est la suivante :



L'illumination de la pile génère un photocourant et un photovoltage ( $V_{ph}$ ), tel que montré à la figure 1.7.

Contrairement à la majorité des piles solaires solides, il est possible d'utiliser des matériaux polycristallins dans les CPE, ce qui a pour effet d'en diminuer le coût de fabrication. De plus, la jonction entre le semi-conducteur et la solution électrolytique est plus facile à établir que celle entre deux semi-conducteurs. En effet, la jonction est établie lors du transfert des porteurs de charges majoritaires du semi-conducteur à la solution; ceci se produit instantanément dès l'immersion du matériau dans la solution. Quant à elle, la jonction entre deux semi-conducteurs demande une étape de dopage et une seconde d'interdiffusion des porteurs de charges majoritaires entre les régions  $p$  et  $n$ , tel que déjà mentionné. Un autre avantage des CPE est le fait qu'elles sont plus minces que les piles solaires solides, diminuant ainsi la résistance interne.

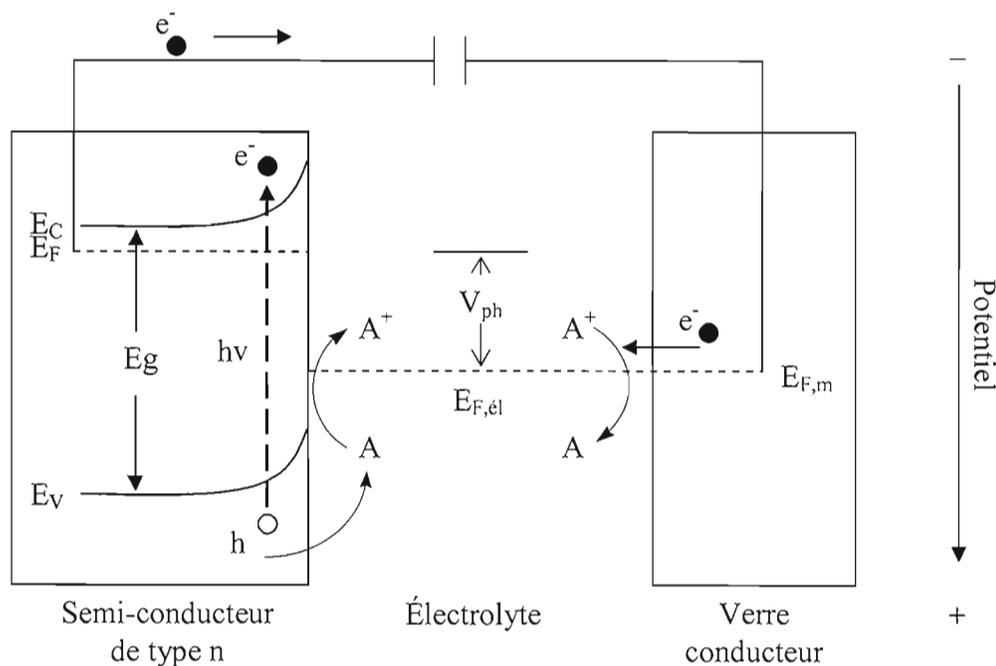


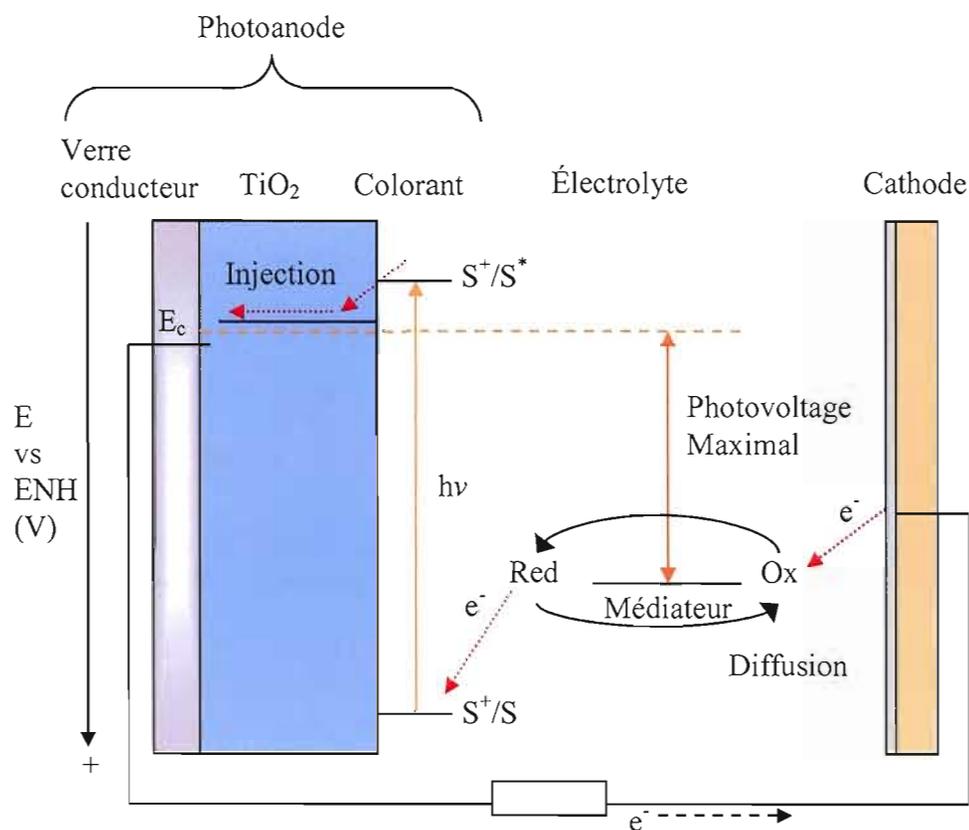
Figure 1.7 Schéma général d'une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE).

De plus, si l'électrolyte est incolore, il y aura une plus grande quantité de photons qui se rendront au semi-conducteur et l'efficacité de la pile en sera augmentée.

Il faut également mentionner la pile de Grätzel, qui est un autre type de CPE. Dans ce type de pile, la cathode est faite d'un verre conducteur recouvert d'un mince film de platine qui joue le rôle de catalyseur pour la réaction de réduction. L'anode est composée de particules nanocristallines de dioxyde de titane sur lesquels est greffée une couche mince organique composée de molécules de colorant pouvant absorber la lumière visible. En effet, le  $\text{TiO}_2$  est pratiquement un isolant et absorbe surtout dans l'ultraviolet ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ). Le principe de ces piles ne repose donc pas sur la promotion d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction du matériau.

En fait, comme le montre la figure 1.8, les rayons lumineux (lumière visible) excitent les molécules de colorant ( $S \rightarrow S^*$ ), après quoi il y a injection ultra-rapide ( $10^{-15} \text{ s}$ ) d'électrons directement dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Cela laisse le colorant dans un état oxydé ( $S^* \rightarrow S^+ + e^-$ ). Par la suite, l'espèce réduite d'un couple rédox (médiateur), en général  $I^-$ , permet de régénérer les molécules de colorant en s'oxydant ( $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ ;  $2S^+ + 2e^- \rightarrow 2S$ ). Les espèces oxydées diffusent vers la cathode où elles sont réduites par les électrons qui proviennent du  $\text{TiO}_2$  par le circuit externe.

Ce type de pile solaire a l'avantage d'être prêt à la commercialisation à court terme bien qu'il comporte des désavantages. Premièrement, l'utilisation d'un film de platine catalyseur à la surface de la cathode la rend opaque. De plus, cette électrode est coûteuse à produire car le platine est dispendieux et la méthode de fabrication nécessite des températures élevées. Deuxièmement, le couple rédox utilisé,  $I_3^-/I^-$ , est de couleur rouge foncé à la concentration nécessaire à une bonne conductivité. Dans



**Figure 1.8 Schéma général du fonctionnement de la pile de Grätzel.**

le cas de la pile de Grätzel ceci n'est pas un problème. Par contre, de nouvelles méthodes de fabrication de cathodes plus performantes ont été mises au point où le matériau est transparent. Dans ce cas une partie significative des photons est serait absorbée par la solution électrolytique avant de se rendre à l'anode. Troisièmement, l'instabilité à long terme de la solution et du colorant diminue la durée de vie de la pile. Finalement, les rendements ne sont pas encore comparables à celle des piles solaires solides.

#### 1.4 Les électrolytes non-aqueux

Malgré les avantages provenant de l'utilisation d'un semi-conducteur de type  $n$  comme anode dans la pile photovoltaïque, il est important d'étudier la stabilité du matériau face à la dissolution chimique, la corrosion électrochimique et la photocorrosion en présence de l'électrolyte. Le problème majeur rencontré est celui de la photocorrosion. Ce phénomène provient du fait que les trous photogénérés dans le semi-conducteur sont des oxydants puissants. Si ces trous ne réagissent pas rapidement avec l'espèce réduite du couple rédox contenu dans l'électrolyte, ils peuvent attaquer le semi-conducteur lui-même et briser les liens entre les atomes à la surface.

Les semi-conducteurs possédant une bande interdite large sont plus stables face à la photocorrosion, mais ils ont le désavantage de ne convertir qu'une petite partie de l'énergie solaire en électricité<sup>10</sup>. L'équation chimique suivante montre la réaction de photocorrosion du séléniure de cadmium :



Dans ce cas, les trous oxydants attaquent le séléniure de cadmium et il y a formation d'ions cadmium, qui vont se dissoudre en solution aqueuse, et formation d'une couche résistive de sélénium à la surface de l'électrode. La destruction rapide du film semi-conducteur a pour effet de la pile inutilisable.

Comme la photocorrosion dépend de la cinétique à l'anode, il est important de choisir avec soin le milieu électrolytique et le couple rédox<sup>11</sup>. Ce phénomène est favorisé en solution aqueuse, car le pouvoir de solvatation des ions par l'eau ( $\text{Cd}^{2+}$  dans le cas de CdSe) est beaucoup plus grand que celui par les solvants organiques moins polaires<sup>11-14</sup>. Ceci est dû à la constante diélectrique élevée de l'eau, approximativement 80 à

20°C, comparativement à celle du solvant diméthylsulfoxyde, par exemple, qui est de 47 à cette température<sup>15</sup>. Il est donc préférable de travailler en milieu non-aqueux : un couple rédox peut être dissous dans un solvant organique, dans un polymère solide ou dans un gel.

Le choix d'un polymère comme solvant repose sur plusieurs facteurs, le premier étant la très large fenêtre de stabilité électrochimique des polymères, comparativement à l'eau qui a une plage d'environ 1,23 V. De plus, comme le milieu électrolytique ne contient pas de solvant liquide, il n'y a pas de risque de fuite qui rend la pile inutilisable à long terme. Ensuite, l'énergie de solvation d'un polymère est beaucoup plus basse que celle de l'eau, ce qui élimine les problèmes de photocorrosion du semi-conducteur rencontrés en milieu aqueux. Le polymère a également la possibilité d'être transparent, ce qui laisse passer la lumière visible si le couple rédox est très peu coloré. Par contre, il y a un lien entre l'efficacité de conversion de l'énergie solaire et la conductivité ionique totale d'un électrolyte polymère. En effet, plus la conductivité sera élevée et plus la pile sera performante. Ce fait a donc un impact sur le choix du polymère.

Une technologie développée dans les laboratoires du professeur Marsan utilise un copolymère à base de POE, le (poly)oxyde d'éthylène  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\ddot{\text{O}})_n$ . Il est possible d'utiliser ce polymère comme solvant car il provoque la solvation des cations alcalins du couple rédox. La capacité de solvation du polymère est due aux électrons non-pairés de l'oxygène qui agissent comme donneurs pour le cation alcalin. Par contre, la cristallinité élevée du polymère est un désavantage en électrochimie, car la conduction des ions se produit principalement en phase amorphe. De plus, il a été observé que l'interface entre l'électrolyte polymère et le semi-conducteur n'est pas homogène, donc qu'il y a un mauvais mouillage des électrodes<sup>16</sup>. Une pile de configuration  $n\text{-CdSe} \mid \text{POE modifié}_{12} - \text{CsT} / 0,1 \text{ T}_2 \mid \text{ITO}$  a été fabriquée.

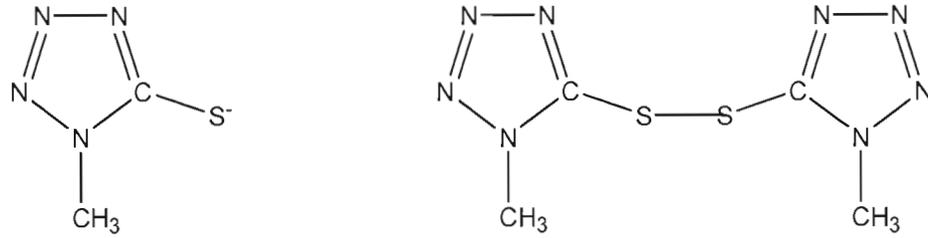
L'électrode de travail est composée du semi-conducteur de type  $n$  CdSe et l'électrode auxiliaire est un verre rendu conducteur par un recouvrement d'une mince couche d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) dopé à l'indium. L'électrolyte polymère est composé de 12 moles de  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  pour une mole de CsT et 0,1 mole de  $\text{T}_2$ .

Le couple rédox est une composante importante de la CPE. Plusieurs avenues ont été étudiées par l'équipe du professeur Marsan. Un des choix s'est arrêté sur un couple formé de l'ion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate ( $\text{T}^-$ ) et de son disulfure ( $\text{T}_2$ ), qui sont des substances à faible toxicité; les structures sont présentées à la figure 1.9. Ce choix repose sur le fait que la délocalisation de la charge négative sur le soufre et l'azote facilite sa dissolution dans un liquide aprotique et dans un milieu polymérique. De plus, son potentiel rédox est très positif (0,52 V vs ENH), ce qui augmente le photopotentiel en circuit ouvert par rapport à celui observé lors de l'utilisation du couple rédox  $S_n^{2-} / S_{n+1}^{2-}$  qui possède un potentiel de -0,34 V vs ENH<sup>18</sup>.

Les réactions aux électrodes lorsque le CdSe est utilisé comme semi-conducteur sont les suivantes :



Théoriquement, il devrait y avoir régénération continue du couple rédox et du matériau semi-conducteur et la pile devrait donc avoir une durée de vie infinie.



T<sup>-</sup> : ion 5-mercapto-1-méthyltétraozolate

T<sub>2</sub> : disulfure

**Figure 1.9 Structure du couple rédox T<sup>-</sup>/T<sub>2</sub>.**

La pile de configuration  $n\text{-CdSe} \mid \text{POE modifié}_{1,2} - \text{CsT} / 0,1 \text{ T}_2 \mid \text{ITO}$  a un photopotential en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) de 0,54 V, une densité de courant en court-circuit ( $J_{cc}$ ) de  $650 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et un facteur de conversion énergétique de 0,11%. Ce dernier est défini comme le rapport entre la puissance maximale débitée par la pile et la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{(IV)_{\max}}{P_{\text{Incidente}}} \quad [1.13]$$

La conductivité du milieu électrolytique de cette pile est de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ <sup>16,17</sup>. Malgré que cette conductivité soit plus grande que celle de plusieurs autres électrolytes polymères, elle est encore trop basse pour assurer une commercialisation de la pile, en créant une résistance élevée qui diminue le facteur de conversion énergétique.

Pour augmenter la conductivité, il est possible d'utiliser un électrolyte gel. Ce système est basé sur la présence d'un polymère, d'un solvant et d'un sel. Dans ce cas, le polymère joue le rôle de durcisseur pour le solvant qui solvate le couple rédox et sert de milieu de conduction. Ce type d'électrolyte améliore le mouillage des électrodes et forme donc une interface plus homogène avec le semi-conducteur. De plus, il y a une hausse de la diffusion des espèces électroactives dans ce milieu.

Le choix d'un solvant de faible poids moléculaire repose sur plusieurs facteurs, dont la bonne solubilité du couple rédox. De plus, la constante diélectrique doit être élevée pour augmenter le niveau de dissociation du sel et la viscosité du solvant doit être faible pour augmenter la mobilité ionique. Finalement, la température d'ébullition du solvant doit être élevée pour minimiser l'évaporation et le risque de fuites ou de surpression de la pile. Ces critères sont difficilement atteignables avec un seul solvant, c'est pourquoi un mélange de solvants est préférable.

Dans les laboratoires du professeur Marsan, le choix du polymère s'est arrêté sur le polyvinylidène de fluor (PVdF) de structure  $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$ . Ce polymère a été choisi car il mène à des gels transparents, résiste aux radiations ultraviolettes et a une grande stabilité anodique grâce à ses groupements  $-\text{C-F}$  électroattracteurs. Le PVdF a été introduit dans du diméthylformamide (DMF) et du diméthylsulfoxyde (DMSO) pour fabriquer une pile de configuration  $n\text{-CdSe} \mid \text{PVdF (24\% poids/poids)} / \text{DMSO} / \text{DMF (76\% poids/poids)} - \text{CsT (1 M)} / \text{T}_2 (0,1 \text{ M}) \mid \text{ITO}$  avec un ratio volumique de 40%/60% en DMSO/DMF<sup>18</sup>. L'utilisation de ce milieu électrolytique a apporté une amélioration à la conductivité qui a augmenté à  $7,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à 25°C, comparativement à  $2,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  à 25°C pour l'électrolyte polymère employé précédemment.

### 1.5 Le choix du semi-conducteur

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme semi-conducteur dans une cellule photovoltaïque électrochimique. Le choix du matériau repose sur divers facteurs, dont sa capacité à absorber les photons provenant des rayons solaires.

Le spectre solaire est divisé en rayons infrarouges ( $> 700 \text{ nm}$ ), visibles (400 à 700 nm) et ultraviolets (200 à 400 nm). Plus la longueur d'onde du photon est basse, plus il est énergétique. Pour que le semi-conducteur soit efficace en CPE, la bande

interdite doit être optimale pour utiliser la majorité du spectre sans toutefois perdre ses caractéristiques semi-conductrices. Pour qu'il y ait promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, l'énergie des photons incidents doit être supérieure à la bande interdite. Comme 1 eV est égal à  $1,60 \times 10^{-19}$  J, l'équation pour convertir la longueur d'onde en énergie (électronvolts) est la suivante :

$$h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda(m) * 1,60 \times 10^{-19} J/eV} \quad [1.14]$$

où  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents (eV),  $h$  est la constante de Planck ( $6,62 \times 10^{-34}$  J s),  $c$  est la vitesse de la lumière ( $3,0 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>) et  $\lambda$  est la longueur d'onde des photons (m). Le TiO<sub>2</sub> a une bande interdite d'environ 3,2 eV. Selon l'équation [1.14], seulement les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 388 nm sont absorbés et il y aura donc une perte d'une partie importante du spectre solaire.

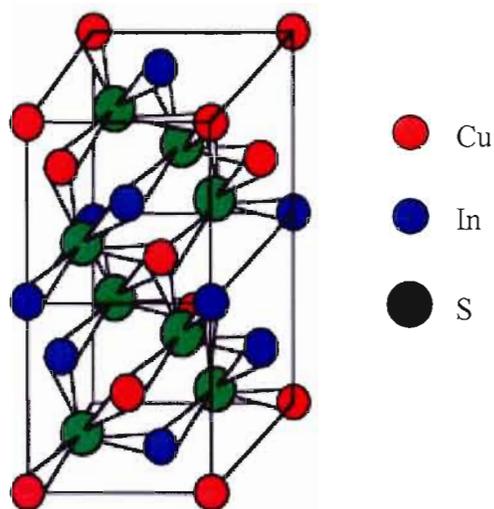
Un grand nombre de matériaux ont été investigués dans la littérature. Certains éléments comme le silicium, le germanium et le sélénium sont des semi-conducteurs intrinsèques. Les autres semi-conducteurs (extrinsèques) sont classés selon leur appartenance aux groupes du tableau périodique : III-V, II-VI, IV-VI, etc. Quelques exemples de matériaux déjà utilisés dans les piles solaires sont : CdS, CdSe, CdTe, GaAs, InP, MoSe<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub><sup>10</sup>. Les composés ternaires ont également leur place dans ces études, plus particulièrement les matériaux de structure chalcopyrite I-III-VI<sub>2</sub> comme CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> et CuAlS<sub>2</sub>. Un autre matériau de cette catégorie qui est de plus en plus étudié est le disulfure de cuivre et d'indium. L'intérêt du CuInS<sub>2</sub> repose sur trois facteurs principaux. Premièrement, la bande interdite de ce semi-conducteur est optimale avec une valeur d'environ 1,5 eV, ce qui permet d'utiliser une plus grande partie du spectre solaire ( $\lambda < 827$  nm). Deuxièmement, son coefficient

d'absorption est élevé avec une valeur autour de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui implique que 99 % de la lumière sera absorbée à l'intérieur de  $1 \mu\text{m}$  du semi-conducteur<sup>19</sup>. Finalement, sa toxicité est moindre que certains autres matériaux contenant le cadmium et le sélénium.

La phase cristalline du  $\text{CuInS}_2$  existe sous trois structures : zincblende avec une maille cubique, et sphalerite et chalcopyrite qui ont tout deux une maille tétragonale. Les paramètres de maille de la structure chalcopyrite sont  $a = b = 5,523 \text{ \AA}$ , et  $c = 11,141 \text{ \AA}$  (JCPDS 27-159)<sup>20</sup>. La figure 1.10 montre cette structure cristalline du  $\text{CuInS}_2$ .

La structure obtenue, ainsi que le type de semi-conductivité ( $n$  ou  $p$ ), dépendent de la méthode de fabrication qui a un impact sur les ratios d'indium, de cuivre et de soufre. Lors de la préparation du semi-conducteur en film mince, il faut également considérer l'homogénéité et l'épaisseur du film. De plus, la cristallinité de la phase, qui est une caractéristique importante dans les piles solaires, est également influencée par la méthode de préparation employée. Un semi-conducteur avec un faible niveau de cristallinité ne sera pas aussi efficace en pile car une structure amorphe favorise la recombinaison des électrons et des trous photogénérés aux joints de grains, qui ne pourront réagir avec le couple rédox dans le milieu électrolytique.

Plusieurs méthodes pour préparer des films minces de  $\text{CuInS}_2$  monocristallins ont été employées<sup>22,23</sup>. Toutes ces méthodes consistaient à faire croître les cristaux sur un substrat. Par exemple, le principe du transport de vapeur chimique<sup>24,25</sup> utilise une poudre polycristalline de  $\text{CuInS}_2$  et un agent transportant, comme l'iode, scellé dans un tube et chauffé jusqu'à évaporation. L'agent transportant réagit avec la poudre et migre vers l'extrémité du tube où la température est plus basse. À ce moment, il y a



**Figure 1.10 Structure chalcopyrite<sup>21</sup>.**

redéposition du  $\text{CuInS}_2$  sous forme de monocristaux. Cette méthode est lente (de l'ordre du mg/h) et n'est donc pas favorisée pour la commercialisation. Comme la fabrication de monocristaux implique des processus plus coûteux, diverses techniques de fabrication de semi-conducteurs polycristallins de  $\text{CuInS}_2$  ont donc été étudiées.

Pathan et Lokhande<sup>19</sup> utilisent la méthode de déposition chimique pour former un mince film de  $\text{CuInS}_2$ . Une plaque de verre est immergée dans une solution contenant du  $\text{CuSO}_4$  et de  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  puis, après un rinçage à l'eau nanopure, l'électrode est plongée dans une solution de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Ce cycle est répété jusqu'à ce que l'épaisseur voulue du film soit atteinte. Aucune mention d'un recuit n'est faite. Malgré la simplicité de la méthode, il y a des désavantages dont la formation d'impuretés dans le film comme le  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$  et  $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$ .

Une autre technique est la pulvérisation au magnétron (magnetron sputtering) qui consiste à déposer du cuivre et de l'indium de façon séquentielle à l'aide d'un plasma d'argon sur un substrat de verre recouvert de molybdène. Par la suite, un recuit sous

atmosphère de soufre à 500°C ou 550°C est effectué. Une pile solaire solide de configuration  $p\text{-CuInS}_2/n\text{-CdS/ZnO}$  a démontré une efficacité de 12,5 %<sup>26-28</sup>. Par contre, il a été noté que le film de  $\text{CuInS}_2$  formé n'était pas homogène.

Hodes *et al.*<sup>29</sup> ont développé une méthode utilisant une pâte qui est peinte sur un substrat de titane pour préparer un film mince de  $\text{CuInS}_2$ . La pâte est préparée en mélangeant une poudre de  $\text{CuInS}_2$ , préalablement obtenue en chauffant une quantité stoechiométrique de cuivre, d'indium et de soufre dans un tube de quartz, à du Triton X-100 et de l'eau. Le Triton X-100 est utilisé pour disperser les particules. Les substrats peints sont recuits à 620-640°C sous atmosphère d'argon, puis un autre recuit est effectué à 300-320°C sous  $\text{H}_2\text{S}$ . Le semi-conducteur est de type  $n$  avec une valeur de bande interdite d'environ 1,5 eV.

Certaines préparations reposent sur l'électrodéposition du cuivre et de l'indium sur un substrat pour ensuite faire un recuit sous  $\text{H}_2\text{S}$  pour obtenir le  $\text{CuInS}_2$ <sup>30-32</sup>. Cette méthode semble fiable mais l'étape de sulfurisation est difficilement faite à grande échelle. C'est pourquoi plusieurs équipes de recherche travaillent sur une méthode d'électrodéposition en une seule étape<sup>33-37</sup>.

Dans cette optique, Payment a mis au point une méthode d'électrodéposition du  $\text{CuInS}_2$  en une étape<sup>38</sup>. Un substrat de titane est plongé dans une solution aqueuse contenant du  $\text{CuSO}_4$ , du  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  et du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , et un potentiel fixe est appliqué à cette électrode. Par la suite, un recuit sous atmosphère d'azote est effectué à 350°C. Le semi-conducteur obtenu est de type  $n$ . L'avantage principal de cette méthode repose sur les conditions expérimentales simples et douces utilisées, c'est-à-dire que l'électrodéposition se fait à température et pression ambiante. Les analyses ont montré que la structure cristallographique du semi-conducteur est tétragonale de type sphalerite et les paramètres de maille sont évalués à 5,53 Å et 11,07 Å, pour  $a$  et  $c$ ,

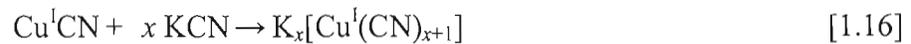
respectivement. La principale impureté retrouvée dans les films de  $\text{CuInS}_2$  fraîchement obtenus est le  $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$ . La valeur de bande interdite du  $\text{CuInS}_2$  a été évaluée à 1,45 eV, ce qui est très près de la valeur théorique de 1,50 eV. Des analyses par spectroscopie d'impédance ont permis de déterminer le potentiel de bandes plates ainsi que la densité des porteurs de charge majoritaires du  $\text{CuInS}_2$  : -0,35 V/ENH et  $1,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , respectivement. Cette dernière valeur élevée signifie que le niveau de dopage est très important, tel que noté par les analyses EDAX, ce qui induit un comportement de diode peu idéal dans l'obscurité. Une semi-conductivité de type  $n$  pour le  $\text{CuInS}_2$  employé dans une CPE soumise à des balayages de potentiel dans l'obscurité a été observée. Un rapport de rectification et une résistance shunt peu élevés ont été déterminés pour la pile. Le facteur d'idéalité de la diode élevé témoigne également de la non-idéalité de la jonction semi-conducteur/électrolyte.

### 1.6 Traitement au KCN

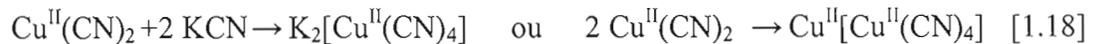
Une fois le semi-conducteur formé, il est nécessaire de contrôler la quantité de chaque élément dans le film mince, puisque cela affecte le type de semi-conductivité. Un excès de cuivre peut compromettre la semi-conductivité de type  $n$  recherchée. Selon la littérature, un traitement chimique au cyanure de potassium (KCN) peut être effectué sur le film pour en diminuer la concentration en cuivre sans pour autant affecter la phase  $\text{CuInS}_2$ <sup>39-42</sup>. Ce traitement est basé sur le fait que le cyanure crée un complexe avec le cuivre de façon sélective. Le cuivre d'oxydation I réagit avec le KCN selon les équations suivantes<sup>39</sup> :



Il peut également poursuivre sa complexation avec le KCN en excès de la façon suivante :



Pour le cuivre divalent, (ex. : CuS), les réactions suivantes se produisent :



Il a été remarqué que le KCN n'affecte pas la phase CuInS<sub>2</sub> et est spécifique aux autres phases cuivrées de forme Cu<sub>x</sub>S. De plus, il n'affecte pas les phases contenant de l'indium. Lors du traitement, la concentration en cuivre diminue mais après un certain temps, il n'y a plus de changement dans le ratio Cu : In, et ce, même si le matériau reste en contact avec la solution pour une longue période<sup>39</sup>. Il semblerait également que la vitesse de dissolution des phases cuivrées dépend de la méthode de préparation du CuInS<sub>2</sub>. De plus, le niveau de Fermi du semi-conducteur n'est pas affecté par le traitement chimique<sup>39</sup>.

### 1.7 Objectifs de recherche de ce travail

La façon la plus directe d'augmenter le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque électrochimique est d'améliorer la qualité de la photoanode. Malgré les résultats prometteurs que montre l'électrodéposition potentiostatique effectuée par Payment<sup>38</sup>, il en résulte quand même quelques problèmes. Les films préparés sont loin de la stoechiométrie recherchée. De plus, certaines impuretés se forment lors de la déposition, ce qui peut compromettre le type de semi-conductivité voulue. Enfin, la densité des porteurs de charges est trop élevée, ce qui donne un comportement trop métallique au matériau. En corrigeant tous ces aspects, il serait possible d'améliorer l'interface entre le CuInS<sub>2</sub> et le milieu électrolytique, et ainsi augmenter les performances de la CPE.

Une façon d'éliminer ces problèmes peut être de faire une électrodéposition galvanostatique du semi-conducteur au lieu de potentiostatique, c'est-à-dire que le courant soit gardé fixe et que ce soit le potentiel qui varie. En ayant un courant stable, la vitesse de transfert de charge durant l'électrodéposition resterait également stable. De plus, en optimisant l'étape du recuit subséquent, il est possible d'augmenter la cristallinité du semi-conducteur et de diminuer les possibilités de recombinaisons électrons/trous lors de l'illumination de la CPE. Finalement, en améliorant le traitement chimique au KCN, les films pourraient être plus près de la stœchiométrie désirée. Ces modifications pourraient éliminer la formation de phases non-désirées dans le semi-conducteur et améliorer ses performances en pile.

Les objectifs de ce travail sont donc la préparation de films semi-conducteurs en couche mince par électrodéposition galvanostatique sur un substrat de titane en optimisant : (i) le courant de déposition, (ii) la méthode de recuit et (iii) le traitement chimique au KCN. Ces paramètres seront optimisés par (a) la détermination du type de semi-conductivité, (b) l'étude des propriétés cristallographiques, de la morphologie et de la composition chimique du film semi-conducteur, (c) l'étude des propriétés optiques et électriques du  $\text{CuInS}_2$ , comme la valeur de la bande interdite, le potentiel de bandes plates et la densité des porteurs de charge majoritaires et, (d) l'étude du comportement de diode de l'interface semi-conducteur/électrolyte dans l'obscurité.

## CHAPITRE II

### MATÉRIEL ET MÉTHODES

#### 2.1 Préparation des électrodes semi-conductrices de $\text{CuInS}_2$

Plusieurs étapes entrent dans la fabrication des électrodes semi-conductrices. Chaque paramètre est choisi avec minutie pour obtenir un semi-conducteur possédant les caractéristiques voulues.

##### 2.1.1 Traitement du substrat

Le substrat utilisé dans la fabrication des électrodes est une mince feuille de titane (Aldrich, 0,127 mm d'épaisseur, pureté 99,7%) façonnée pour donner une surface géométrique d'environ  $2 \text{ cm}^2$  par côté. Le titane a été choisi comme substrat pour différentes raisons. Premièrement, ce métal est chimiquement stable en milieu acide. Ceci est important car le substrat ne doit pas être attaqué par la solution de déposition qui est fortement acide. Deuxièmement, la réaction du dégagement d'hydrogène (RDH) doit être considérée. En effet, l'électrodéposition galvanostatique se fait à des courants cathodiques constants qui impliquent des potentiels cathodiques variables (entre -0,5 et -0,7 V vs ENH). Si la RDH sur le substrat se fait à un potentiel plus positif que la déposition, il y aura dégagement d'hydrogène qui pourrait empêcher la formation du film ou du moins en diminuer de beaucoup la qualité. Le titane a un potentiel de RDH assez négatif pour aider à réduire ce problème. Troisièmement, l'adhérence du semi-conducteur sur le substrat a un impact sur la qualité du film. Le

film doit pouvoir se former de façon à créer des liens forts afin que celui-ci soit solidement lié au substrat et qu'il ne s'en détache pas au cours des manipulations subséquentes. De plus, un contact ohmique adéquat doit être établi entre le substrat et le film semi-conducteur électrodéposé. Si le contact est mauvais, il y aura une plus grande résistance dans la CPE, ce qui en diminuera son efficacité. Le titane remplit ces conditions<sup>38</sup>. Le dernier facteur à considérer est la réactivité du substrat avec le milieu présent en pile solaire. Le film semi-conducteur doit être le seul à réagir avec l'électrolyte. Dans le cas d'un film mince, le substrat est en contact avec l'électrolyte de façon constante (à cause des petits trous présents dans le film), et si le couple rédox réagit avec celui-ci, il y aura une perte de puissance de la pile solaire. Le titane est un matériau très stable chimiquement, ce qui élimine la possibilité de réactivité.

Malgré le choix judicieux du titane comme substrat, celui-ci doit tout de même subir un traitement pour augmenter l'adhérence du film à la surface. Pour ce faire, le titane est d'abord immergé dans du dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EM science, ACS) et mis dans un bain ultrasons (VWR modèle 75T) pendant 2 minutes, ceci dans le but d'enlever toutes traces de graisse sur le métal. Par la suite, le substrat est rincé à l'eau nanopure (Barnstead NanopureII), puis plongé dans une solution d'acide sulfochromique pendant 30 secondes. Cette solution est composée de 2,5 g de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , BDH, 99%) dissous dans 40 mL d'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fisher scientifique) et 45 mL d'eau nanopure. Le substrat est rincé de nouveau à l'eau nanopure. Le trempage dans l'acide sulfochromique est effectué dans l'intention d'enrayer les oxydes qui auraient pu se former à la surface du métal et qui nuiraient à l'adhérence du film sur le substrat.

Pour vérifier l'effet du changement de rugosité de la surface du substrat sur l'adhérence du film, certaines feuilles de titane ont été traitées avec un mélange d'acide composé de 2% d'acide fluorhydrique (HF EM Sciences, 48%) et 20% d'acide

nitrique concentré ( $\text{HNO}_3$ , Fisher scientifique) dans l'eau, pendant 10, 20 ou 30 secondes (avant le traitement au dichlorométhane).

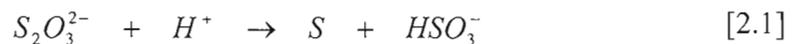
Le molybdène a également été considéré comme substrat. Le nettoyage de la surface a été fait par bain ultrasons dans l'acétone (EM science, ACS) pendant 2 minutes pour enlever les traces de graisse présentes. Ensuite, le substrat a été trempé dans l'acide sulfurique 1,8 M pendant 2 minutes pour éliminer les oxydes à la surface. Le molybdène semblait un bon choix étant donné sa stabilité chimique en milieu acide et sa capacité de faire un bon contact ohmique. Malheureusement, il a été rejeté dû à son potentiel de RDH trop positif.

Certaines analyses nécessitaient un substrat transparent. Dans ce cas, un verre rendu conducteur par une mince couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium (verre ITO, Libbey Owens Ford; résistance de surface :  $15 \text{ ohms}/\square$ ) d'une surface de  $1,5 \text{ cm}^2$  a été utilisé. Le verre est lavé à l'eau savonneuse puis rincé à l'acétone et au dichlorométhane. Les traitements à l'acide sulfochromique et au  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  n'ont pas été effectués sur le verre ITO.

### **2.1.2 Paramètres d'électrodéposition**

L'électrodéposition galvanostatique consiste à plonger un substrat dans une solution contenant les éléments à déposer et à appliquer un courant constant entre le substrat (électrode de travail) et une électrode auxiliaire. Dans notre cas, l'électrode auxiliaire est une feuille de platine propre ayant une surface de  $7,5 \text{ cm}^2$  (Aldrich, épaisseur 0,1 mm, pureté 99,9%) et la référence est une électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{KCl saturé}}$  ( $E = 0,21 \text{ V vs ENH}$ , Bioanalytical Systems). Le nettoyage du platine est fait en le trempant dans l'acide nitrique concentré pendant environ 1 minute. Par la suite, il est passé sous une flamme pour enlever toutes traces organiques à la surface.

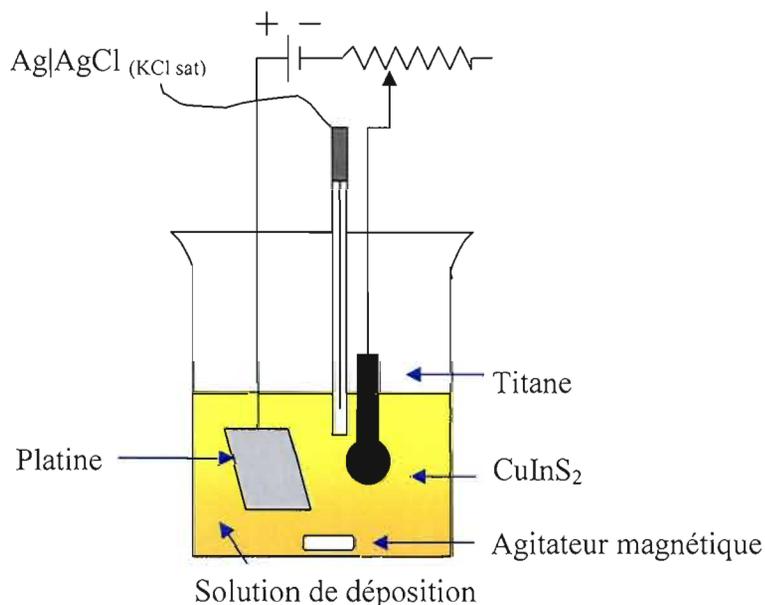
La solution de déposition était composée de 8 mM de sulfate de cuivre anhydre ( $\text{CuSO}_4$ , Anachemia 99%), 6 mM de sulfate d'indium ( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , Alfar Aesar, 99,99%) et 400 mM de thiosulfate de sodium pentahydraté ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Anachemia 99,5%) dans 50 mL d'eau nanopure. Les concentrations de cette solution ont été optimisées dans notre laboratoire par Payment<sup>38</sup> en conditions potentiostatiques, c'est-à-dire lorsqu'un potentiel constant est appliqué au système. Ces concentrations doivent être respectées, car elles ont une influence sur le type de semi-conductivité du matériau, la nature des phases cristallines présentes et les ratios de cuivre, d'indium et de soufre du  $\text{CuInS}_2$ . La solution de déposition est acidifiée pour favoriser la formation du soufre élémentaire qui est nécessaire à la formation du  $\text{CuInS}_2$  :



Le soufre élémentaire formé est ensuite réduit à la cathode :



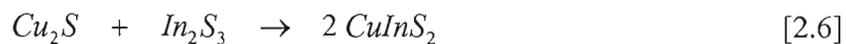
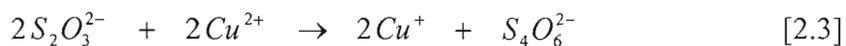
Le pH est ajusté en deux étapes. Premièrement, en ajoutant de l'acide sulfurique 1,8 M pour porter le pH à 2,0 et ensuite avec une solution d'acide tartarique 0,9 M ( $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$  Anachemia, 99%) pour porter son pH à 1,5. En plus d'acidifier la solution, l'acide tartarique joue un rôle de tampon et maintient le pH de la solution constant tout au long de la déposition. De plus, cet acide joue le rôle d'agent complexant pour les ions métalliques, ce qui les rend stables et accessibles en solution. En effet, sans l'ajout de ce composé, la déposition de  $\text{CuInS}_2$  n'a pas lieu. L'électrodéposition se fait sous agitation constante dans un bécher de pyrex de 100 mL. Les courants de déposition appliqués au système, à l'aide d'un potentiostat (Solartron SI 1287) et des logiciels d'acquisition et d'analyse CorrWare et



**Figure 2.1 Schéma de la cellule d'électrodéposition<sup>38</sup>.**

CorrView (Scribners Associates, version 2,70), se situaient entre -30 mA et -100 mA pour le titane et était de -10 mA pour le verre ITO. Le temps de déposition a été fixé à une heure. La figure 2.1 présente un schéma de la cellule d'électrodéposition.

Le mécanisme proposé pour la formation du CuInS<sub>2</sub> par électrodéposition est le suivant<sup>43-45</sup> :



Tel que mentionné précédemment, la première étape du mécanisme est l'acidification de la solution qui favorise la formation du soufre élémentaire. L'équation [2.2] est la réduction du soufre à la cathode. La troisième étape implique la réduction du cuivre pour former  $\text{Cu}^+$ . Dans la quatrième et la cinquième étape, le soufre réduit réagit avec le  $\text{Cu}^+$  et l' $\text{In}^{3+}$  pour former  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{In}_2\text{S}_3$ , respectivement. Finalement,  $\text{Cu}_2\text{S}$  réagit avec  $\text{In}_2\text{S}_3$  pour former le  $\text{CuInS}_2$ .

### 2.1.3 Recuit

La prochaine étape de la fabrication des électrodes de  $\text{CuInS}_2$  est un recuit dans un four (four à tube Lindberg/Blue TF55035A-1); ceci est fait pour augmenter la cristallinité de la phase  $\text{CuInS}_2$ . Deux types de recuit ont été réalisés, soit un recuit sous atmosphère d'azote et un autre sous vide. Cela permettra d'étudier l'effet du type de recuit sur l'oxydation et la cristallinité du matériau. La cristallinité du semi-conducteur est importante, car si elle est trop basse, cela favorisera la recombinaison des paires électrons/trous générés sous illumination, entraînant une diminution de l'efficacité de la pile solaire. Le recuit sous azote a été effectué à une température de  $450^\circ\text{C}$ , optimisée dans notre laboratoire<sup>38</sup>, alors que la température sous vide a été variée entre  $350^\circ$  et  $425^\circ\text{C}$  afin d'être optimisée. Le temps de recuit, précédemment optimisé<sup>38</sup>, était d'une heure dans les deux cas. Pour ce qui est de l'électrodéposition sur le verre ITO, le recuit était sous vide à  $425^\circ\text{C}$  pendant une heure.

### 2.1.4 Traitement chimique au KCN

Les films semi-conducteurs ainsi préparés pourraient contenir une quantité de cuivre trop élevée, leur conférant des caractéristiques non désirées. Dans ce cas, un traitement chimique au KCN est effectué. Ceci est fait en plongeant l'électrode dans une solution de KCN pour un temps compris entre 5 et 120 secondes. L'électrode est ensuite rincée à l'eau nanopure. La solution est composée de cyanure de potassium

(KCN, Fisher Scientifique, 99,2%) 0,25 M ou 0,5 M dans l'eau nanopure. La solution est soit chauffée à 40°C ou laissée à la température ambiante. Les électrodes sont ensuite séchées à l'air et entreposées dans un dessiccateur sous vide.

## **2.2 Caractérisation physico-chimique des électrodes**

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation physico-chimique des dépôts de  $\text{CuInS}_2$  : l'analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDAX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par spectroscopie du photoélectron X (XPS) et la voltampérométrie cyclique (VC).

### **2.2.1 Analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDAX)**

Cette technique semi-quantitative permet de déterminer les ratios de chaque élément présent dans le film, donc les ratios de Cu : In : S. Les analyses sont faites à l'aide d'un détecteur aux rayons X intégré à un microscope électronique (Hitachi S-2300). L'effet du traitement chimique au KCN a été étudié en analysant des dépôts avec et sans traitement. De plus, les électrodes recuites sous atmosphère d'azote et sous vide ont été analysées pour comparer les deux méthodes.

### **2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un appareil Hitachi S-2300 à différents grossissements dans le but d'étudier la morphologie de la surface du film, c'est-à-dire la porosité et l'homogénéité du dépôt de  $\text{CuInS}_2$ . Comme les deux dernières techniques étaient couplées sur le même appareil, tous les films ayant subi une analyse EDAX ont subi une analyse microscopique.

### 2.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer les phases cristallines qui sont présentes dans le semi-conducteur et d'évaluer la cristallinité de ces phases. Cette technique permet d'étudier l'effet du traitement chimique au KCN et de la méthode de recuit sur les propriétés cristallographiques du matériau. Les analyses ont été faites à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 couplé à un détecteur au silicium sélectif aux radiations Co-K<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$ ). Le balayage a été réalisé entre  $5,0^\circ$  et  $95,0^\circ$  ( $2\theta$ ), avec une constante de temps comprise entre 1 et 2 secondes et des sauts de  $0,02^\circ$ . L'interprétation des spectres a été effectuée à l'aide du logiciel DIFFRAC AT. La cristallinité de l'échantillon complet a été déterminée en divisant l'aire sous le spectre total, après soustraction du bruit de fond, par l'aire sous le spectre incluant le bruit de fond. La cristallinité de la phase de CuInS<sub>2</sub> a été calculée en divisant l'aire sous le pic principal du diffractogramme sans le bruit de fond par cette même aire avec le bruit de fond. Cette valeur n'est pas absolue, mais sert de référence pour comparer les échantillons entre eux et ainsi conclure sur l'effet des paramètres de préparation sur la cristallinité du semi-conducteur. Le pourcentage d'erreur sur le calcul de la cristallinité est d'environ 2%. Le calcul du pourcentage de CuInS<sub>2</sub> présent dans l'échantillon est fait en divisant l'intensité du pic principal de la phase CuInS<sub>2</sub> par la somme des intensités de tous les pics principaux de chaque phase du diffractogramme, et ce, sans le bruit de fond. Le pic principal du CuInS<sub>2</sub> se trouve à un angle  $2\theta$  d'environ  $32,5^\circ$  et représente le plan (112) de la structure tétragonale.

### 2.2.4 Spectroscopie du photoélectron X (XPS)

Cette technique est utilisée pour évaluer la proportion d'oxydes formés à la surface du film. Contrairement à la diffraction des rayons X, les analyses XPS ne vont pas en profondeur de l'échantillon et ne donnent des informations que sur la surface immédiate du matériau (5-50  $\text{\AA}$ ). Le principe de cette méthode est de bombarder

l'échantillon, qui est sous un vide poussé, avec des rayons X. Cela a pour effet d'exciter les électrons du matériau qui sont par la suite éjectés de leur orbitale. L'appareil mesure l'énergie cinétique ( $E_{\text{cinétique}}$ ) de ces électrons. L'énergie de liaison ( $E_{\text{liaison}}$ ) peut être calculée à l'aide la formule suivante :

$$E_{\text{liaison}} = E_{\text{photon}} - E_{\text{cinétique}} - \Phi \quad [2.7]$$

où  $E_{\text{photon}} = 1486,7$  eV pour la raie  $\text{AlK}\alpha$  et  $\Phi$  représente la fonction travail du spectromètre. L'énergie de liaison identifie l'atome et l'orbitale d'origine des photoélectrons détectés de façon spécifique pour chaque élément dans un environnement donné. Il est donc possible de déterminer les phases présentes en surface avec précision (nature chimique et état d'oxydation des espèces). Les mesures ont été faites à l'aide d'un XPS-ESCALAB 200iXL (VG Scientific) à un angle de photoémission de  $0^\circ$ . La pression de base dans la chambre d'analyse était d'environ  $2 \times 10^{-10}$  mbar. La source employée était achromatique et les rayons X ( $\text{AlK}\alpha$ ) avaient une puissance de 400 W afin d'exciter les électrons. Le pic de référence était le carbone ( $\text{C}1s$ , 284,7 eV) et la résolution de l'appareil était de 0,5 eV. Le logiciel d'acquisition de données était le VG Eclipse et CasaXPS a été utilisé pour les traiter. Pour ces études, les pics  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (932 eV),  $\text{In}3d_{5/2}$  (445 eV),  $\text{S}2p_{3/2}$  (162 eV),  $\text{C}1s$  (285 eV) et  $\text{O}1s$  (532 eV) ont été analysés.

### 2.2.5 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est une technique couramment utilisée en électrochimie pour analyser les processus de transfert d'électrons se produisant aux électrodes. Dans ce travail, la voltampérométrie cyclique a servi principalement à déterminer le facteur de rugosité des films semi-conducteurs préparés et donc leur surface électrochimiquement active. Pour déterminer le facteur de rugosité (FR), il faut tout d'abord déterminer le potentiel en circuit ouvert du système. Par la suite, un

balayage est fait à des vitesses de 1 à 50 mV s<sup>-1</sup> sur une plage de 50 mV autour de ce potentiel. La capacité de la double couche (C<sub>dl</sub>) est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$I_c = C_{dl} * v \quad [2.8]$$

où I<sub>c</sub> est le courant capacitif (A), C<sub>dl</sub> est la de la double couche (F) et v est la vitesse de balayage (V s<sup>-1</sup>). En traçant une droite du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage, il est possible de calculer la capacité de la double couche (pente de la droite). Considérant une capacité de la double couche de 40 μF cm<sup>-2</sup> pour un semi-conducteur lisse<sup>38</sup>, il est possible de calculer le facteur de rugosité à l'aide de l'équation suivante :

$$FR = \frac{\text{Capacité calculée}}{40 \mu F cm^{-2} * Aire} \quad [2.9]$$

où l'aire est celle du film semi-conducteur (cm<sup>2</sup>). Le facteur de rugosité sert à calculer la surface électrochimiquement active du semi-conducteur qui est utilisée dans les calculs de densités des porteurs de charge majoritaires (spectroscopie d'impédance). Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat (Solartron SI 1287) et des logiciels CorrWare et CorrView. La composition de la solution électrolytique et le système électrochimique sont les mêmes que ceux employés pour les études par spectroscopie d'impédance (voir section 2.3.1).

La VC a également été utilisée pour étudier la réaction du dégagement d'hydrogène sur le substrat de titane et de molybdène non-recouverts. Le but ici était de faire l'étude dans la même solution de base que la solution de déposition, mais sans les éléments de déposition, pour déterminer le potentiel à partir duquel le dégagement

d'hydrogène devient trop élevé à l'électrode de travail et détruit le film en formation. Un système à trois électrodes, le même que celui employé pour les dépôts galvanostatiques (décrit à la section 2.1.2), a été utilisé pour cette étude. La solution d'analyse contenait 50 mL d'eau nanopure ajusté à un pH de 1,5 avec de l'acide sulfurique 1,8 M et de l'acide tartarique 0,9 M.

### **2.3 Caractérisations électrique et optique des électrodes**

Les caractérisations électrique et optique des films de  $\text{CuInS}_2$  déposés ont été effectuées à l'aide des techniques de spectroscopie d'impédance et de spectroscopie ultraviolet/visible.

#### **2.3.1 Spectroscopie d'impédance**

La spectroscopie d'impédance est une technique puissante utilisée en électrochimie pour étudier, entre autres, la cinétique et les mécanismes aux électrodes. Cette technique permet également de déterminer le potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ) et la densité des porteurs de charge majoritaires ( $N_d$ ) d'une électrode semi-conductrice, ainsi que la rugosité du film déposé. Le principe de base consiste à imposer une légère perturbation électrique à un système, à l'aide d'un courant ou d'un potentiel alternatif, et d'étudier la réponse de ce système à l'équilibre<sup>4</sup>. Cette étude est faite en balayant une grande plage de fréquences. Lorsque la fréquence est égale à 0 Hz, la loi d'Ohm est respectée :

$$E = I R \quad [2.10]$$

où E est le potentiel (V), I est le courant (A) et R la résistance ( $\Omega$ ). Dans ce cas théorique, la seule composante qui empêche l'écoulement des électrons est la

résistance. En connaissant le potentiel et le courant, il est possible de calculer cette résistance. Par contre, lorsque la fréquence est différente de 0 Hz, cette loi devient :

$$E \sin(\omega t) = I \sin(\omega t + \Phi) * Z(\omega) \quad [2.11]$$

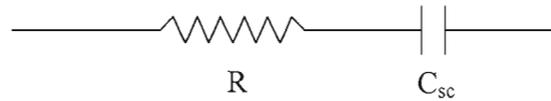
où  $\omega$  représente la fréquence angulaire ( $2\pi f$ ,  $s^{-1}$ ),  $t$  le temps (s),  $\Phi$  l'angle de phase entre le potentiel et le courant (radians) et  $Z$  l'impédance ( $\Omega$ ), un vecteur qui dépend de la fréquence angulaire. Dans ce cas, les électrons sont ralentis par la résistance et la capacité. L'impédance peut être exprimée comme un nombre complexe où la composante réelle est résistive,  $Z'(\omega)$ , et la composante imaginaire est capacitive,  $-Z''(\omega)$  :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j Z''(\omega) \quad [2.12]$$

où  $j$  représente le nombre complexe  $\sqrt{-1}$ . Un circuit électrique équivalent peut être construit pour représenter le comportement du système. Par exemple, la figure 2.2 illustre le circuit de l'interface semi-conducteur/électrolyte, en absence d'états de surface ou à fréquence élevée (effets des états de surface négligés), à un potentiel où le courant faradique est très faible, et lorsque la concentration de l'électrolyte est grande (couche diffuse de Gouy-Chapman négligée).

En portant en graphique  $-Z''$  en fonction de  $Z'$  pour chacune des fréquences employées, un diagramme de Nyquist est obtenu. De cette courbe, il est possible de calculer la capacité de la double couche du semi-conducteur à une fréquence particulière en utilisant l'équation suivante :

$$-Z'' = \frac{1}{2\pi f C_{sc}} \quad [2.13]$$



$$R = R_m + R_s + R_{sc}$$

$R_m$  : résistance de la masse du semi-conducteur

$R_s$  : résistance de la solution électrolytique

$R_{sc}$  : résistance de la couche diffuse à l'intérieur du semi-conducteur

$C_{sc}$  : capacité de la couche diffuse à l'intérieur du semi-conducteur

**Figure 2.2 Circuit électrique équivalent pour l'interface semi-conducteur/électrolyte, à fréquence élevée et à courant faradique très faible.**

En théorie, la capacité calculée avec l'équation [2.13] inclut la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur et les capacités de la couche d'Helmholtz ( $C_{Helmholtz}$ ) et de la couche diffuse de Gouy-Chapman ( $C_{G-C}$ ) dans la solution électrolytique, comme le montre l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{mesurée}} = \frac{1}{C_{Helmholtz}} + \frac{1}{C_{G-C}} + \frac{1}{C_{sc}} \quad [2.14]$$

Dans le cas présent, il est possible de négliger  $C_{Helmholtz}$  qui est très grande (épaisseur de la couche d'Helmholtz très petite). Il est également possible de négliger le terme de la couche de Gouy-Chapman car la solution électrolytique est concentrée. L'approximation suivante est donc acceptable :

$$\frac{1}{C_{mesurée}} = \frac{1}{C_{sc}} \quad [2.15]$$

Les valeurs de capacité des films de  $\text{CuInS}_2$  ont été obtenues à différents potentiels à l'aide de l'équation [2.13]. Grâce à ces données, l'équation de Mott-Schottky peut être utilisée :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left( \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_o N_d A^2} \right) \left( |V - V_{bp}| - \frac{kT}{e} \right) \quad [2.16]$$

où  $C_{sc}$  est donnée en Farad,  $e$  est la charge d'un électron ( $1,60 \times 10^{-19}$  C),  $\epsilon_o$  est la permittivité du vide ( $8,84 \times 10^{-14}$  F  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du  $\text{CuInS}_2$  (11)<sup>46</sup>,  $N_d$  est la densité des porteurs de charge majoritaires ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $A$  est l'aire du film ( $\text{cm}^2$ ),  $V$  est le potentiel appliqué (V),  $V_{bp}$  est le potentiel de bandes plates (V),  $k$  est la constante de Boltzman ( $1,38 \times 10^{-23}$  J  $\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  est la température (K). L'équation [2.16] permet donc de calculer le potentiel de bandes plates et la densité des porteurs de charge majoritaires du semi-conducteur en traçant un graphique de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué :

$$V_{bp} = V - \frac{kT}{e} \quad [2.17]$$

où  $V$  est l'abscisse à l'origine de la courbe de Mott-Schottky, et

$$N_d = \left( \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_o mA^2} \right) \quad [2.18]$$

où  $m$  est la pente de la courbe de Mott-Schottky. Par ailleurs, en traçant la courbe du logarithme de l'amplitude du vecteur d'impédance ( $\log |Z|$ ) en fonction du logarithme de la fréquence ( $\log f$ ), le diagramme de Bode est obtenu. De cette courbe, enregistrée dans la zone de potentiel correspondant à un courant majoritairement

capacitif, il est possible de calculer la capacité de la double couche électrique ( $C_{dl}$ ) et ainsi le facteur de rugosité de l'électrode semi-conductrice qui peut être comparé avec celui déterminé à partir de l'équation [2.9] en utilisant les données voltampérométriques. En effet,  $C_{dl}$  est donnée par l'équation suivante :

$$|Z| = \frac{1}{2\pi f C_{dl}} \quad [2.19]$$

qui peut prendre la forme de l'équation [2.20] :

$$\log|Z| = \log \frac{1}{C_{dl}} - \log 2\pi f \quad [2.20]$$

où  $\log |Z|$  est l'ordonnée à l'origine correspondant à  $2\pi f = 1$  (ou lorsque  $\log 2\pi f = 0$ ) dans le diagramme de Bode. Ainsi, lorsque la fréquence est égale à 0,16 Hz, l'équation [2.19] devient :

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad [2.21]$$

La solution électrolytique utilisée pour les études en spectroscopie d'impédance et pour certaines études en voltampérométrie cyclique contient, en plus de l'électrolyte support tétrabutylammonium perchlorate (TBAP), les deux espèces d'un couple rédox formé de l'ion 5-mercapto-1-méthyltétrazole ( $T^{\cdot-}$ ) et de son disulfure ( $T_2$ ). Les structures de ces molécules ont été présentées à la figure 1.9.

$T^{\cdot-}$  est disponible commercialement sous la forme HT (Aldrich, 98%), mais il est également synthétisé sous la forme CsT dans notre laboratoire. Cette synthèse est relativement simple. Pour commencer, 0,1 mole de HT est dissous dans 200 mL

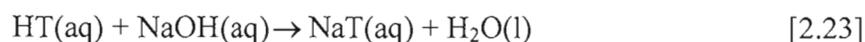
d'eau. Ensuite, 0,05 mole de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Alfa Aesar, 99 %) est ajoutée un peu à la fois en agitant constamment la solution à l'aide d'un barreau aimanté. Une fois l'ajout terminé, la solution est laissée sous agitation pendant une heure; la réaction suivante se produit :



Par la suite, une filtration sous vide est effectuée pour se débarrasser des réactifs de départ qui ne se seraient pas dissous dans l'eau. Une évaporation du solvant est ensuite effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif (Laborota 4000, Rose Scientific).

Afin de se débarrasser des réactifs de départ n'ayant pas réagi, de l'acétonitrile (EM science, ACS) est ajouté au ballon. Après une seconde filtration, le filtrat est évaporé et le CsT récupéré est séché pendant 24 heures à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ , puis entreposé dans un dessiccateur sous vide. La réaction a un rendement d'environ 95%. Les caractérisations du produit final ont été faites par point de fusion micro (Fisher-Johns, point de fusion du CsT :  $207\text{-}209^\circ\text{C}$ ) et par spectroscopie infrarouge. La masse moléculaire du CsT est de 248,28 g/mole.

Le  $\text{T}_2$  est également synthétisé dans notre laboratoire. Tout d'abord, 0,1 mole de HT (Aldrich, 98%) est ajouté à 150 mL d'eau nanopure dans un erlenmeyer. Lorsqu'il est entièrement dissous, 10 mL d'hydroxyde de sodium 10 M (NaOH, Fisher Scientific, ACS) est ajouté. La solution est laissée sous agitation pendant 30 minutes à  $50^\circ\text{C}$ . La réaction qui se produit est la suivante :



Après environ 30 minutes, de l'iode ( $I_2$ , Aldrich, 99,8%) est ajouté lentement (25% en excès sur le NaT formé) et laissé sous agitation pendant 30 minutes supplémentaires, et ce toujours à 50°C. Dans ce cas, la réaction est la suivante :



Par la suite, l'erlenmeyer est placé dans un bain de glace sous agitation jusqu'à précipitation. Le précipité est recueilli par filtration sous vide et lavé à l'eau nanopure puis avec de l'éthanol 100% (EM science, ACS). Le produit obtenu est mis à l'étuve pendant 12 heures à une température maximale de 70°C (sinon le sel fondra), puis entreposé dans un dessiccateur sous vide. La réaction a un rendement d'environ 70%. Les caractérisations du produit final ont été faites par point de fusion micro (Fisher-Johns, point de fusion du  $T_2$  : 110-111,5°C) et par spectroscopie infrarouge. La masse moléculaire du  $T_2$  est de 230,25 g/mole.

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été faites à l'aide d'un analyseur de fréquences (Solartron 1250) et d'un potentiostat (Solartron SI 1287). Les logiciels d'acquisition et de traitement des données étaient ZPlot et ZView (Scribners Associates, version 2,70), respectivement. La gamme de fréquences employée était comprise entre 65 kHz et 0,01 Hz, et la tension sinusoïdale superposée de 10 mV. Le système électrochimique contenait trois électrodes : l'électrode de travail était le substrat de titane recouvert d'un mince film semi-conducteur de  $\text{CuInS}_2$ , l'électrode auxiliaire était une feuille de platine de surface 7,5 cm<sup>2</sup> (Aldrich, épaisseur 0,1 mm, pureté 99,9%) et l'électrode de référence était une électrode  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  fabriquée dans notre laboratoire ( $E = -0,2 \text{ V vs ENH}$ ).

Pour préparer l'électrode de référence, un ensemble à électrode de référence en milieu non-aqueux (Bioanalytical Systems) contenant un tube de verre avec un embout en

verre fritté, un fil d'argent et du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) a été utilisé. La solution à l'intérieur du tube contient 10 mM d' $\text{AgNO}_3$  et 0,2 M de TBAP dans l'acétonitrile (Aldrich, 99,93% HPLC grade). La plage de potentiel étudiée était de 1,3 à -1,3 V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

La solution électrolytique était composée de 10 mM de HT, 1 mM de  $\text{T}_2$  et 0,2 M de TBAP (Alfar Aesar, 99%), dissous dans un mélange 40/60 de diméthylsulfoxyde (DMSO, EMD, 99,9%) et de diméthylformamide (DMF, EMD 99,8%).

### 2.3.2 Spectroscopie ultraviolet/visible

Cette technique a été utilisée dans ce travail pour déterminer la valeur de la bande interdite du film semi-conducteur. La spectroscopie ultraviolet/visible implique l'absorption de la lumière par la molécule et la promotion subséquente d'électrons d'un état électronique initial à un état électronique excité. La plage de longueurs d'onde étudiée était située entre 180 et 800 nm. Pour calculer la valeur de la bande interdite ( $E_g$ ), un spectre de l'absorbance du film déposé sur un verre conducteur, en fonction de la longueur d'onde, est d'abord tracé. Pour la plupart des semi-conducteurs, la relation suivante décrit le processus observé dans la région énergétique où débute l'absorption<sup>47</sup> :

$$(h\nu\alpha)^{2/n} = C(h\nu - E_g) \quad [2.25]$$

où  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents (eV),  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du semi-conducteur ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $n$  est un facteur associé au type de transition ( $n=1$  pour une transition directe;  $n=4$  pour une transition indirecte),  $C$  est une constante et  $E_g$  est la bande interdite du semi-conducteur (eV).  $\alpha$  peut être déterminé à l'aide de la relation suivante<sup>48</sup> :

$$A = 0,434\alpha x \quad [2.26]$$

où  $A$  représente l'absorbance et  $x$ , l'épaisseur du film (cm). L'épaisseur du film a été déterminée à l'aide d'un micromètre en soustrayant l'épaisseur du verre après le dépôt à celle avant. En traçant une courbe de  $(h\nu\alpha)^{2/n}$  en fonction de  $h\nu$ , il est possible de déterminer le type de transition optique et d'évaluer  $E_g$  (abscisse à l'origine).

Les verres ITO recouverts d'un film semi-conducteur de  $\text{CuInS}_2$  ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian, Cary 1E.

## **2.4 Fabrication et caractérisation des cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE)**

### **2.4.1 Montage des cellules**

Une étude préliminaire du semi-conducteur  $\text{CuInS}_2$  en CPE a été effectuée. Pour ce faire, deux piles de configuration  $n\text{-CuInS}_2 \mid \text{PVdF (20\% massique)} / \text{DMF/DMSO (60\%/40\% volumique)}, \text{CsT } 1,3 \text{ M/T}_2 \text{ } 0,13 \text{ M (80 \% massique)} \mid \text{ITO}$  ont été assemblées en boîte à gants (Vacuum Atmosphere Compagny, HE-43-2) sous atmosphère d'argon ultra sec (Praxair). La cathode est un verre ITO ayant une surface de  $8 \text{ cm}^2$  ( $2,5 \text{ cm} \times 3,2 \text{ cm}$ ). Un mince fil de cuivre tressé est collé sur le verre propre et sec avec de la peinture d'argent et séché pendant une heure à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ ; ce fil sert de connecteur lors des études électrochimiques de la pile. Ensuite, l'électrode semi-conductrice (l'anode) est apposée sur un verre non-conducteur de même surface que l'ITO; l'électrode est tenue en place par de la colle époxy (Loctite Hysol). Un trou de  $0,3 \text{ cm}^2$  est fait dans un morceau de parafilm de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur qui est déposé sur le semi-conducteur pour contrôler la surface de contact avec l'électrolyte. Une goutte d'électrolyte gel est alors mise dans le trou, puis la

cathode est déposée sur le gel. Les deux verres sont alors scellés ensemble à l'aide de la colle époxy. L'électrolyte gel est également préparé en boîte à gants. Pour ce faire, le CsT (2,6 mmoles) et le T<sub>2</sub> (0,26 mmoles) sont ajoutés à 1,2 mL de DMF et 0,8 mL de DMSO. La solution est alors chauffée à une température d'environ 50°C et le PVdF (Aldrich, poids moléculaire  $\approx 534\ 000$  g/mole) est ajouté petit à petit sous agitation constante. La quantité optimale de polymère est de 20 %; cette valeur est calculée en divisant la masse du polymère par le total de la masse des solvants et de celle du polymère. La solution visqueuse est alors refroidie à température ambiante pour former le gel. Un des films a été traité au KCN pour comprendre l'effet du traitement chimique sur la qualité de la jonction semi-conducteur/électrolyte.

#### 2.4.2 Études électrochimiques

Les piles ont été analysées par voltampérométrie cyclique dans l'obscurité dans le but de déterminer le type de semi-conductivité du CuInS<sub>2</sub>. En effet, dans le noir, la jonction entre l'électrolyte gel et le semi-conducteur devrait posséder un comportement de diode. De plus, les voltampérogrammes permettent de calculer le facteur de rectification ( $R_{rect}$ ), la résistance shunt ( $R_{sh}$ ), la densité de courant d'échange ( $i_0$ ) et le facteur d'idéalité de la diode ( $n$ ).

Le facteur de rectification sert à déterminer le type de semi-conductivité du matériau. Il est calculé en divisant la valeur absolue du courant cathodique ( $|I_c|$ ) par le courant anodique ( $I_a$ ) à une même valeur absolue de potentiel :

$$\text{Facteur de rectification} = \frac{|I_c|}{I_a} \quad [2.27]$$

Si la valeur trouvée est supérieure à 1, le semi-conducteur est de type  $n$ ; si la valeur est inférieure à 1, c'est un type  $p$ .

La résistance shunt ( $R_{sh}$ ) est une résistance parallèle qui peut être causée, entre autres, par des fuites aux joints de grains du polycristal. Idéalement, cette valeur devrait tendre vers l'infinie.

Les voltampérogrammes cycliques ont été réalisés à une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , entre  $1 \text{ V}$  et  $-1 \text{ V}$ , avec un potentiostat de type Solartron 1287 et les logiciels CorrWare et CorrView.

## CHAPITRE III

### OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE PRÉPARATION DES FILMS SEMI-CONDUCTEURS

#### 3.1 Courant de déposition

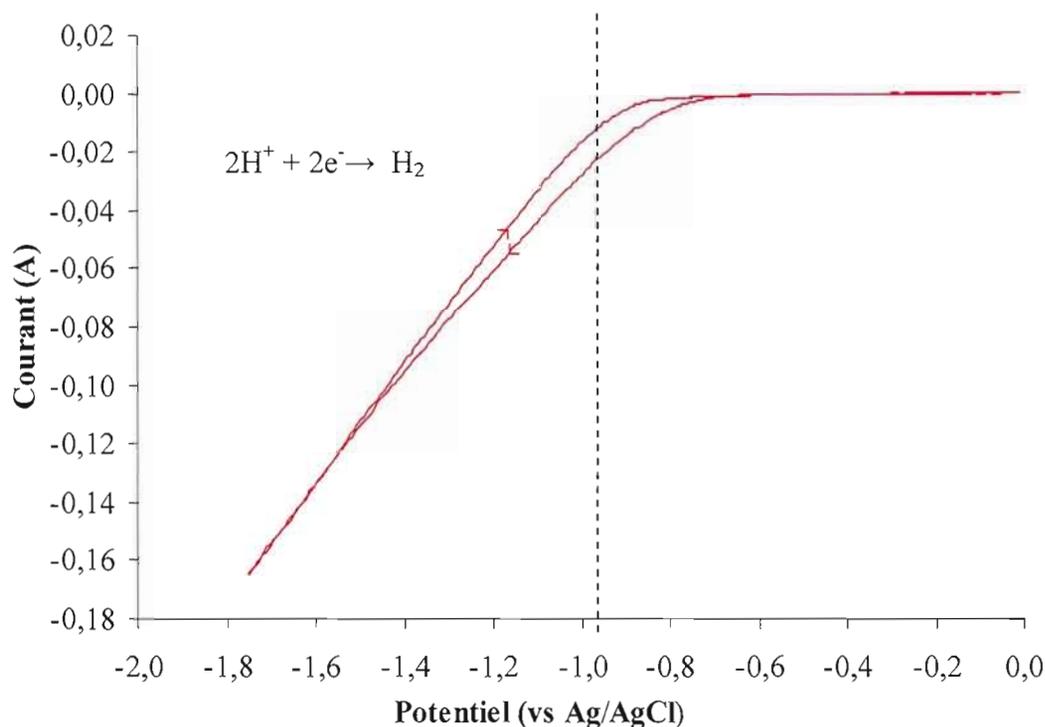
La méthode de préparation du semi-conducteur  $\text{CuInS}_2$  développée par l'équipe du professeur Marsan repose sur l'électrodéposition potentiostatique d'un film sur un substrat de titane, donc à potentiel constant. La première étape à réaliser pour formuler une méthode d'électrodéposition galvanostatique est de déterminer un courant de déposition approprié.

Il a été noté, durant l'électrodéposition potentiostatique, que lorsqu'un potentiel de  $-0,9 \text{ V vs Ag/AgCl}$  est appliqué au système, le courant varie entre  $-30$  et  $-70 \text{ mA}$  du début à la fin de la déposition<sup>38</sup>. Il est donc logique d'entamer l'optimisation du courant de déposition galvanostatique avec cette plage. De plus, lors de l'utilisation d'un courant plus négatif que  $-70 \text{ mA}$ , peu ou pas de  $\text{CuInS}_2$  a été observé sur le substrat de titane.

Ce fait a été investigué à l'aide de la technique de voltampérométrie cyclique. Un balayage de potentiel à une vitesse de  $25 \text{ mV/s}$  sur une plage de  $0$  à  $-1,75 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag/AgCl}$ ) a été effectué. L'analyse a été faite dans de l'eau nanopure acidifiée avec de l'acide sulfurique  $1,8 \text{ M}$  et de l'acide tartarique  $1 \text{ M}$  pour ajuster le pH à  $1,5$ . La solution de base était donc la même que lors de la déposition du semi-conducteur mais sans contenir les éléments qui composent le film. Ceci avait pour but d'étudier

la réaction du dégagement d'hydrogène (RDH) sur le substrat de titane. Ce voltampérogramme cyclique est présenté à la figure 3.1 qui montre que lors de l'application d'un potentiel plus négatif que -0,9 V, il y a dégagement d'hydrogène sur le titane. Donc, plus le potentiel devient négatif, plus le dégagement d'hydrogène est important.

Lors d'une électrodéposition à un courant de -70 mA, une variation de potentiel comprise entre -1,0 et -1,7 V (vs Ag/AgCl) est observée. Ceci explique la non-adhérence du film à des courants cathodiques supérieurs à -70 mA. En effet, comme le potentiel engendré est plus négatif que le potentiel où débute la RDH, les molécules d'hydrogène libérées détruisent le film au fur et à mesure qu'il se forme.



**Figure 3.1** Voltampérogramme cyclique à une surface de titane à une vitesse de balayage de 25 mV/s. Solution : eau nanopure ajustée à un pH de 1,5 avec de l'acide sulfurique 1,8 M et de l'acide tartarique 0,9 M.

Des électrodépositions à divers courants ont alors été réalisées dans la plage comprise entre -30 et -60 mA. Le premier paramètre étudié a été l'épaisseur du film formé qui a un impact non négligeable en pile solaire. Un film trop mince offre une surface active plutôt faible, engendrant de faibles photocourants, tout en favorisant un contact non-désiré entre le substrat et le milieu électrolytique (via des petits trous dans le film). Par ailleurs, un film trop épais tend à accroître la résistance du matériau et à diminuer la performance de la pile.

Il est possible d'estimer l'épaisseur du film à l'aide de sa masse. Cette dernière est évaluée en faisant la différence entre la masse du substrat de titane non recouvert ( $m_{Ti}$ , g) et celle du substrat après déposition et recuit ( $m_{Ti+CuInS_2}$ , g). L'épaisseur du film est alors calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$x = \frac{10^4 (m_{Ti+CuInS_2} - m_{Ti})}{A\rho} \quad [3.1]$$

où  $x$  est l'épaisseur du dépôt ( $\mu\text{m}$ ),  $A$  est la surface géométrique de la photoanode ( $\text{cm}^2$ ) et  $\rho$  est la densité théorique du  $\text{CuInS}_2$  ( $4,80 \text{ g/cm}^3$ )<sup>20</sup>. Cette densité est valide pour un composé lisse et pourrait différer légèrement pour un composé poreux. Il est à noter également que la surface inclut les deux côtés de l'électrode et suppose un dépôt égal et uniforme. De plus, les valeurs rapportées sont basées sur toutes les électrodes fabriquées au cours du projet (épaisseur moyenne) indépendamment de la méthode de recuit utilisée mais sans traitement chimique. Les valeurs moyennes d'épaisseurs de films déposés à différents courants sont présentées au tableau 3.1 qui montre que l'épaisseur maximale ( $5,8 \mu\text{m}$ ) est obtenue à -50 mA. La chute d'épaisseur des films obtenues à un courant plus négatif que -50 mA résulte probablement d'un léger dégagement d'hydrogène à la surface du titane. En effet, lors

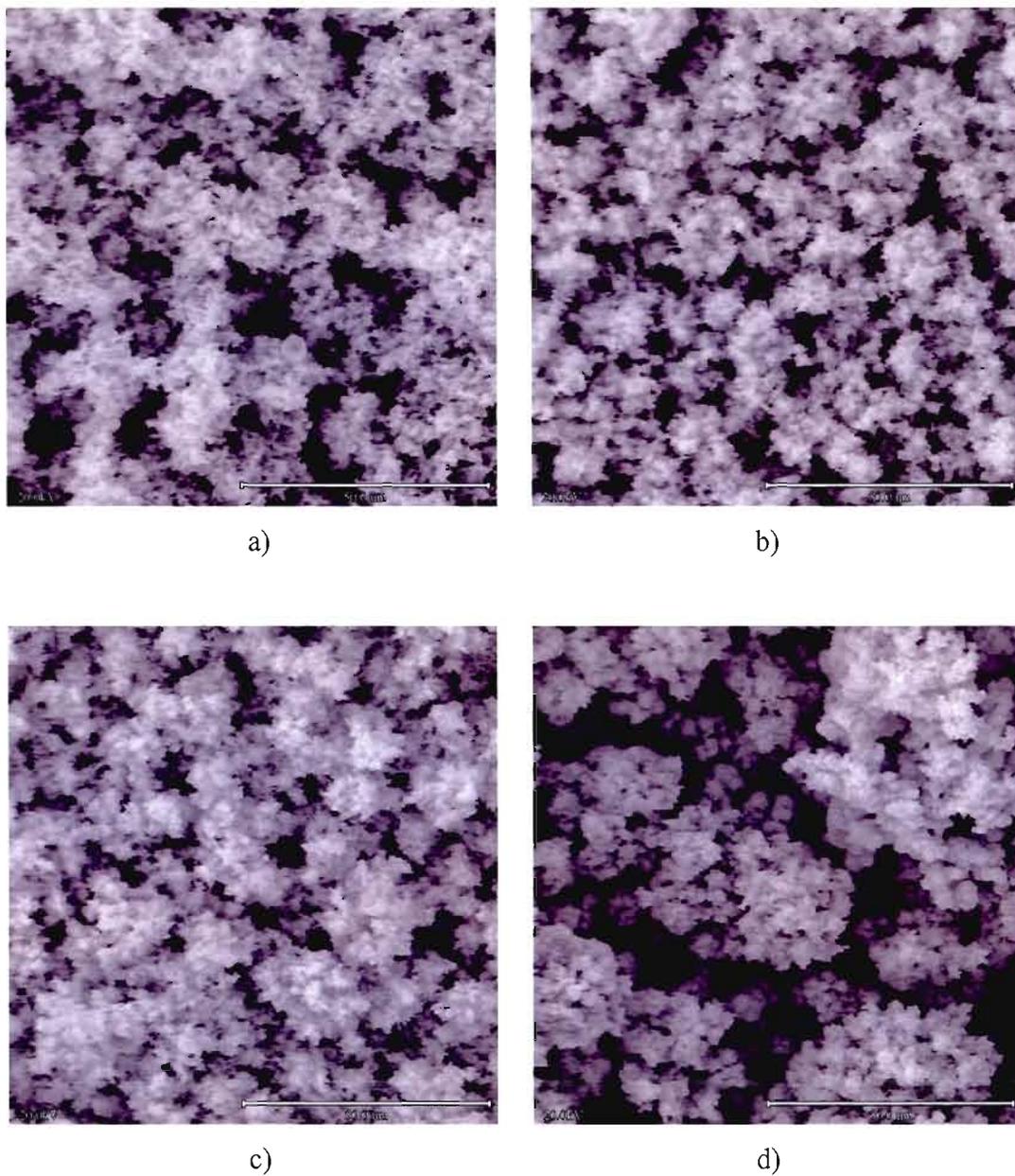
**Tableau 3.1** Épaisseur moyenne des films déposés à différents courants<sup>a</sup>.

Courant (mA)	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Nombre d'électrodes
-30	$3,8 \pm 0,6$	49
-35	$4,0 \pm 0,7$	18
-40	$4,2 \pm 0,5$	120
-45	$4,9 \pm 0,6$	42
-50	$5,8 \pm 0,7$	36
-55	$5,7 \pm 1,3$	7
-60	$3,9 \pm 2,0$	3

<sup>a</sup> Conditions de recuit variables.

de ces dépositions, les potentiels lus étaient situés entre -0,85 et -1,00 V (vs Ag/AgCl). Les valeurs d'écart-type calculées montrent que les films déposés à un courant de -40 mA sont les plus homogènes, tandis que ceux à -60 mA ont une épaisseur non-uniforme. Ceci a également été observé visuellement. Pour les films précédemment déposés à un potentiel de -0,9 V vs Ag/AgCl à partir d'une solution contenant 8/12/400 mM de  $\text{Cu}^{2+}/\text{In}^{3+}/\text{S}^{2-}$  et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C pendant une heure, l'épaisseur moyenne était de  $5,4 \pm 1,3 \mu\text{m}^{38}$ . Ces résultats sont comparables à ceux du tableau 3.1. Certains dépôts, ayant subi un recuit d'une heure sous atmosphère d'azote à 450°C, ont ensuite été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 3.2 montre que la surface des films est homogène sur toute la région étudiée, avec une porosité intéressante qui devrait contribuer à générer des photocourants élevés dans une CPE. De plus, le courant de déposition ne semble pas trop affecter la morphologie des films jusqu'à -40 mA, après quoi la taille des agglomérations de particules augmente avec le courant cathodique.

Des analyses EDAX ont également été effectuées sur ces films afin de déterminer les ratios de cuivre, d'indium et de soufre contenus dans le semi-conducteur. La



**Figure 3.2** Images MEB de dépôts semi-conducteurs obtenus à différents courants cathodiques : a) -30 mA, b) -40 mA, c) -50 mA, d) -60 mA. Toutes les électrodes ont subi un recuit d'une heure sous atmosphère d'azote à 450°C. Grossissement : 600 X.

**Tableau 3.2 Ratios de chaque élément contenu dans les films recuits sous atmosphère d'azote à 450°C, déterminés par EDAX.**

Courant de déposition (mA)	[Cu/In/S]	[Cu+In]/S
-30	1,05/1,00/1,84	1,14
-40	1,21/1,00/2,04	1,11
-50	1,42/1,00/2,07	1,21
-60	1,18/1,00/1,91	1,15

stœchiométrie du  $\text{CuInS}_2$  indique que le ratio [Cu/In/S] théorique est de 1/1/2. Par contre, il a été montré que pour obtenir un semi-conducteur de type  $n$ , le matériau doit avoir une légère déficience en cuivre, ou en d'autres mots, un léger excès d'indium<sup>32</sup>. Les données obtenues sont présentées dans le tableau 3.2 qui montre que plus le courant de déposition est négatif, plus l'excès de cuivre augmente, jusqu'à un maximum observé à -50 mA. Les films ayant été déposés potentiostatiquement avaient des ratios moyens en [Cu/In/S] de [1,81/1,00/1,16]. Il y a donc une amélioration dans les ratios avec un excès de cuivre inférieur. De plus, le contenu en soufre est plus près de la stœchiométrie avec le ratio [Cu+In]/S de  $\sim 1,14$  au lieu de 2,42<sup>38</sup>.

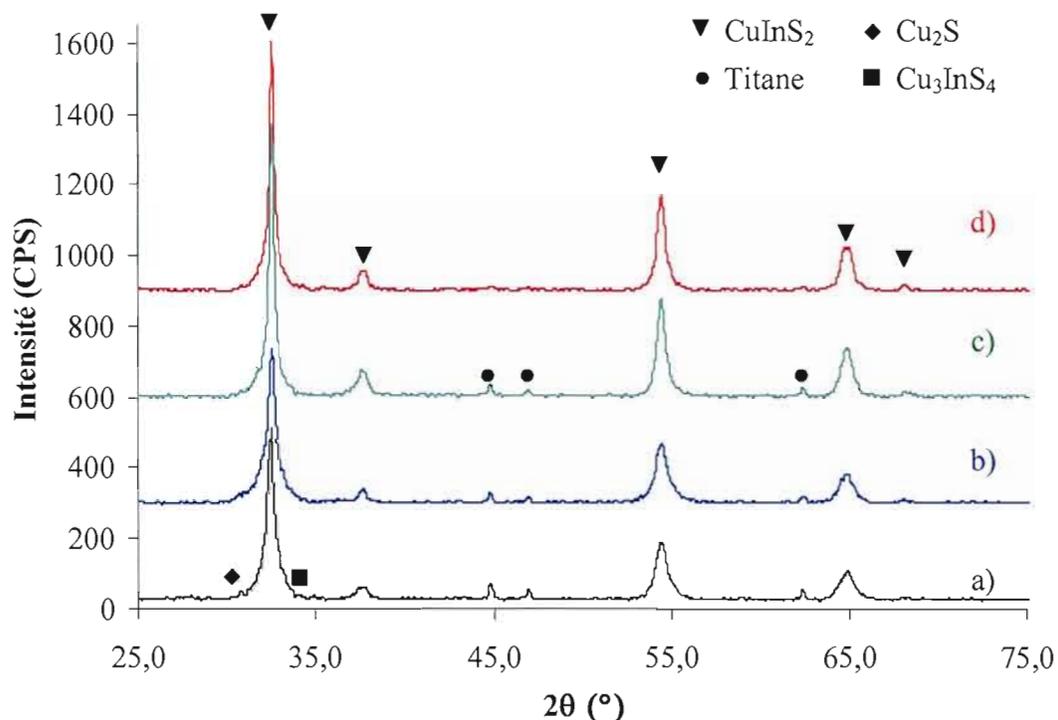
Les potentiels lus, lors des dépositions que nous avons réalisées, sont les suivants : à un courant de -30 mA les potentiels sont situés entre -0,3 et -0,5 V; à -40 mA, ils sont situés entre -0,4 et -0,6 V; à -50 mA, ils sont compris entre -0,5 et -0,7 V, et finalement à -60 mA, ils sont situés entre -0,6 et -0,8 V (tous ces potentiels sont vs ENH). Plus les courants de déposition sont cathodiques, plus les potentiels générés sont négatifs. On se serait donc attendu à obtenir, tout comme Guillén et Herrero<sup>41</sup>, qui ont toutefois étudié la formation de  $\text{CuInSe}_2$ , à des dépôts dont le rapport Cu/In diminue avec une augmentation du courant, ce qui est contraire à nos résultats. En effet, les espèces  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  qui sont nécessaires à la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (équation [2.3]), sont, dues au pH acide de la solution et aux potentiels négatifs appliqués,

transformées en bonne partie en espèces  $S^{2-}$  (équations [2.1] et [2.2]) nécessaires en grande quantité pour la formation de  $In_2S_3$  (équation [2.5]). La déficience en  $S_2O_3^{2-}$  diminue la quantité de  $Cu^+$  formée et ainsi la quantité de  $Cu_2S$ . Cette analyse suggère un doute sur la validité du mécanisme de formation du  $CuInS_2$  proposé dans la littérature (pour une électrodéposition potentiostatique)<sup>43-45</sup>.

L'augmentation de l'excès de cuivre avec le courant n'est cependant pas maintenue à -60 mA. Étant donné qu'à ce courant, le potentiel observé est situé dans la zone de début du dégagement d'hydrogène sur le titane (Figure 3.1), cette réaction occupe des sites de réduction sur la cathode et devrait donc diminuer la quantité d'espèces  $S^{2-}$  formées suivant le mécanisme proposé. Cela devrait favoriser la réduction de  $Cu^{2+}$  en  $Cu^+$  (plus de  $S_2O_3^{2-}$  présents) et ultérieurement la formation d'un film de  $CuInS_2$  avec un plus grand excès de cuivre. Ces résultats soulèvent également un doute sur le mécanisme proposé dans la littérature.

La diffraction des rayons X donne de précieuses informations sur la nature et la cristallinité des phases présentes dans les films déposés. La figure 3.3 montre les patrons de diffraction de quatre films préparés à différents courants de déposition et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C.

Les phases cristallines présentes dans les diffractogrammes, sont principalement composées de  $CuInS_2$  et de titane. Il a été présenté précédemment que le film était plus épais lorsque le courant de déposition était plus négatif, et ce jusqu'à -50 mA. Il est donc normal de constater la diminution (même si elle est faible) de l'intensité des pics reliés au substrat lorsque le courant de déposition devient plus négatif. Par contre, selon le tableau 3.1, cela ne devrait pas être le cas pour le film déposé à -60 mA. Ceci peut être expliqué par une non-homogénéité du film à ce courant, c'est-à-



**Figure 3.3** Diffractogramme des films de  $\text{CuInS}_2$  électrodéposés à des courants cathodiques de : a) -30 mA, b) -40 mA, c) -50 mA, d) -60 mA. Films recuits sous atmosphère d'azote à  $450^\circ\text{C}$ .

dire que la partie du film analysée était plus épaisse que le reste de l'électrode. Les diffractogrammes montrent cinq pics principaux associés à la phase cristalline de  $\text{CuInS}_2$ . Le plan principal (112) se situe à un angle de Bragg de  $32,50^\circ$ , les plans (004) et (200) à  $37,63^\circ$ , (204) à  $54,43^\circ$ , (116) et (312) à  $64,83^\circ$ , et finalement le plan (224) à  $68,15^\circ$ . La comparaison des valeurs d'angles de Bragg et des intensités relatives des pics observés pour un film déposé à -50 mA ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote pendant une heure à  $450^\circ\text{C}$ , avec celles tirées des fiches standards, est montrée au tableau 3.3. La distance entre les plans réticulaires ( $d$ , Å) est calculée à l'aide de l'équation de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad [3.3]$$

où  $n$  est l'ordre,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source de cobalt (1,7890 Å) et  $\theta$  est la moitié de l'angle de Bragg ( $^{\circ}$ ).

La méthode de préparation d'un matériau influence l'orientation préférentielle de ses plans cristallins, et donc les intensités relatives des pics de diffraction. Le  $\text{CuInS}_2$  du standard, auquel nous nous comparons, est préparé en chauffant les éléments ensemble à  $800^{\circ}\text{C}$  sous forme de poudre.

Il y a orientation préférentielle des plans (204) et (116)/(312) car leur intensité relative est supérieure à celle du standard. Par contre, les angles de Bragg ne dépendent pas de la méthode de préparation du matériau. Les écarts observés entre

**Tableau 3.3 Identification des pics observés sur le diffractogramme d'un film de  $\text{CuInS}_2$  électrodéposé à -50 mA sur un substrat de titane et recuit sous atmosphère d'azote à  $450^{\circ}\text{C}$  (1 heure).**

Phase	$2\theta$ observé ( $^{\circ}$ )	d observée (Å)	Intensité relative observée (%)	d standard (Å)	Intensité relative standard (%)	(hkl)
$\text{CuInS}_2$	32,50	3,197	100	3,1980 <sup>a</sup>	100	(112)
$\text{CuInS}_2$	37,63	2,774	10	2,7870 <sup>a</sup>	6	(004)
				2,7630 <sup>a</sup>	8	(200)
Titane	44,88	2,343	4	2,3420 <sup>b</sup>	-	(002)
Titane	46,93	2,246	2	2,2440 <sup>b</sup>	-	(101)
$\text{CuInS}_2$	54,43	1,956	36	1,9620 <sup>a</sup>	25	(204)
Titane	62,35	1,728	3	1,7260 <sup>b</sup>	-	(102)
$\text{CuInS}_2$	64,83	1,669	21	1,6660 <sup>a</sup>	12	(116)
						(312)
$\text{CuInS}_2$	68,15	1,597	2	1,6010 <sup>a</sup>	4	(224)

<sup>a</sup> Structure tétragonale chalcopyrite, JCPDS 27-159<sup>20</sup>

<sup>b</sup> Structure tétragonale, JCPDS 5-682<sup>20</sup>

les valeurs de  $d_{\text{observée}}$  et  $d_{\text{standard}}$  pourraient s'expliquer par le fait que l'échantillon analysé n'est pas parfaitement plan.

Il y a trois structures cristallines possibles de  $\text{CuInS}_2$  : chalcopyrite et sphalerite, qui sont des formes tétraogonales, et zincblende qui est cubique. La forme zincblende est écartée en comparant nos diffractogrammes avec ceux de Binsma et Vander Linden<sup>50</sup> qui ont obtenu cette structure. Pour ce qui est des deux autres structures, elles sont bien répertoriées dans la littérature<sup>20,51-55</sup>. Dans le diffractogramme de la structure chalcopyrite, il y a présence des plans (101), situé à  $2\theta = 20,8^\circ$ , (103) :  $2\theta = 33,7^\circ$ , (211) :  $2\theta = 43,5^\circ$ , (105) :  $2\theta = 51,3^\circ$  et (213) :  $2\theta = 51,6^\circ$ . Les quatre derniers plans ont une intensité relative faible ( $< 5\%$ ), ce qui les rend difficilement détectables. Par contre, le plan (101) devrait avoir une intensité relative de l'ordre de 10% (non observé sur les diffractogrammes tracés à partir de  $2\theta = 5^\circ$ ). De plus, il y a séparation des plans (004) et (200) ( $2\theta = 37,63^\circ$ ), et des plans (116) et (312) ( $2\theta = 64,83^\circ$ )<sup>49</sup>. Nos diffractogrammes ne montrent pas la présence du plan (101), mais il semblerait qu'il y ait séparation des plans (004)/(200) et (116)/(312) qui pousse à conclure que la structure chalcopyrite est obtenue.

Les diffractogrammes permettent également de calculer les paramètres de maille à l'aide des plans de diffraction (112) et (204), et de l'équation :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [3.4]$$

où  $d$  est la distance entre les plans réticulaires (Å),  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller des plans, et  $a$  et  $c$  sont les paramètres de maille (Å). Dans le cas d'une structure tétraogonale,  $a = b$ . Les résultats calculés, présentés dans le tableau 3.4, montrent que

**Tableau 3.4 Paramètres cristallographiques des films de CuInS<sub>2</sub> électrodéposés à différents courants sur un substrat de titane et recuits sous atmosphère d'azote à 450°C (1 heure) (Valeurs extrapolées des patrons de diffraction de la figure 3.3).**

	-30 mA	-40 mA	-50 mA	-60 mA
% CuInS <sub>2</sub> *	64	71	72	81
% Cu <sub>3</sub> InS <sub>4</sub> *	22	16	13	8
% Cu <sub>2</sub> S*	1	2	1	1
% Autres impuretés*	13	11	14	10
% Cristallinité de l'échantillon	48	49	57	54
% Cristallinité de la phase CuInS <sub>2</sub>	67	73	79	82
a (Å)	5,549	5,549	5,545	5,544
c (Å)	11,02	11,02	11,04	11,04
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	340	340	340	340

\*Calculé en ne tenant pas compte du pourcentage de titane

pour un film déposé à -50 mA et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C (1 heure),  $a = 5,545 \text{ \AA}$  et  $c = 11,04 \text{ \AA}$  avec un volume de maille de  $340 \text{ \AA}^3$ . Ces valeurs sont similaires pour les autres courants de déposition.

Pour les films déposés à -0,9 V vs Ag/AgCl dans une solution contenant 8/12/400 mM de Cu<sup>2+</sup>/In<sup>3+</sup>/S<sup>2-</sup> et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C, les valeurs obtenues étaient de  $a = 5,53 \text{ \AA}$  et  $c = 11,07 \text{ \AA}$ <sup>38</sup>. Il a été déterminé que dans ce cas, la structure obtenue était sphalerite. Pour leur part, Yukawa *et al.*<sup>56</sup> ont déterminé une structure tétragonale de type chalcopyrite avec  $a = 5,55 \text{ \AA}$  et  $c = 11,08 \text{ \AA}$ . Les films étaient électrodéposés potentiostatiquement pendant 20 minutes à partir d'une solution contenant 8/12/400 mM de Cu<sup>2+</sup>/In<sup>3+</sup>/S<sup>2-</sup> et avec un recuit sous vide. Les paramètres de maille pour le standard sont de  $a = 5,523 \text{ \AA}$  et  $c = 11,141 \text{ \AA}$ <sup>20</sup>.

Le tableau 3.4 donne le pourcentage des phases identifiées sur les diffractogrammes de la figure 3.3 (excluant le substrat de titane), ainsi que le pourcentage de cristallinité de la phase  $\text{CuInS}_2$  et de l'échantillon complet. Les résultats des tableaux 3.2 et 3.4 ne sont pas en accord. En effet, les résultats précédents montraient une augmentation de l'excès de cuivre jusqu'à -50 mA. Les résultats de DRX sembleraient indiquer plutôt que l'excès de cuivre devrait diminuer avec la diminution des impuretés qui sont composées en majorité de cuivre et de soufre. Ceci peut être expliqué par le fait que durant les analyses par DRX, seulement les phases cristallines sont évaluées tandis que par EDAX, tous les atomes du matériau sont comptabilisés, même ceux en phases amorphes.

Les résultats démontrent que la présence de la phase  $\text{CuInS}_2$  augmente avec le courant cathodique, ainsi que la cristallinité du  $\text{CuInS}_2$ , qui devrait favoriser une diminution de la quantité de joints de grains. L'impureté principale est le composé  $\text{Cu}_3\text{InS}_4$  qui se présente dans l'épaule droit du pic (112) du  $\text{CuInS}_2$  à  $2\theta = 33,2^\circ$ .

Dans la déposition potentiostatique, les résultats obtenus pour une même solution et méthode de recuit étaient de 96 % en  $\text{CuInS}_2$  avec une cristallinité de 96 %, et une cristallinité de 71% pour l'échantillon complet. Ces valeurs sont nettement supérieures aux nôtres peu importe le courant de déposition.

Finalement, une autre information pouvant être tirée du patron de diffraction est la taille des cristallites des polycristaux de  $\text{CuInS}_2$  ( $t$ ). Ceci est fait à l'aide de l'équation suivante :

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad [3.5]$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source de radiation utilisée (1,7890 Å), B la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (rad) et  $\theta$  (°) la moitié de la valeur de l'angle de Bragg du pic associé au plan (112).

Selon l'équation [3.5], la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction qui est liée à la cristallinité de la phase. Donc, plus la largeur à mi-hauteur est faible, plus la phase est cristalline et plus les cristallites sont gros. Les valeurs de la taille des cristallites calculées sont présentées au tableau 3.5 qui montre que ce paramètre tend à augmenter avec le courant cathodique, sauf à -40 mA. De plus, cette tendance suit les résultats trouvés par MEB qui ont montré des agglomérations de particules plus grosses à courant plus élevé. Des cristallites plus gros devraient favoriser la formation de particules plus grosses.

Techniquement, plus la taille des cristallites sera élevée, moins il y aura de joints de grains. Les études potentiostatiques ont donné des valeurs de taille de cristallites d'environ 565 Å, pour les films déposés à partir d'une solution contenant 8/12/400 mM de  $\text{Cu}^{2+}/\text{In}^{3+}/\text{S}^{2-}$  et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C pendant une heure. Cette valeur est en accord avec la cristallinité qui est également plus élevée. Nos valeurs sont largement supérieures à celles de Yukawa *et al.*<sup>56</sup> qui ont obtenu 7 Å.

**Tableau 3.5 Taille des cristallites en fonction du courant de dépôt.**

	-30 mA	-40 mA	-50 mA	-60 mA
Largeur à mi-hauteur du pic (112) (rad)	0,0084	0,0094	0,0054	0,0042
Moitié de la valeur de l'angle de Bragg du pic (112) (°)	16,25	16,25	16,25	16,25
Taille des cristallites de la phase $\text{CuInS}_2$ (Å)	201	178	309	396

Malgré les résultats prometteurs obtenus pour les films déposés à -50 mA, cette valeur n'a pas été retenue comme optimale. Cela repose principalement sur le manque d'homogénéité des films déposés à des courants plus négatifs que -40 mA où il était très difficile d'obtenir un film réparti uniformément sur le substrat. Dans la plupart des cas, une partie du titane n'était pas recouverte par le film. En conséquence, le courant d'électrodéposition optimal a été fixé à -40 mA (homogénéité des films, pourcentages de la phase  $\text{CuInS}_2$  et de cristallinité intéressants).

### **3.2 Méthode de recuit**

Le recuit est une étape importante dans la fabrication des films polycristallins. Cette étape a une influence directe sur le niveau de cristallinité du semi-conducteur. Comme énoncé auparavant, une cristallinité élevée diminue la formation de joints de grains et donc le taux de recombinaisons électron/trou lors de l'illumination de la CPE. Les recombinaisons sont l'une des raisons principales de la chute de performance d'une CPE utilisant un semi-conducteur polycristallin. De plus, certaines phases non désirées peuvent être créées durant le recuit, comme des oxydes.

La méthode de recuit utilisée précédemment dans notre laboratoire consistait à mettre l'échantillon au four à 450°C pendant une heure sous atmosphère d'azote. Des impuretés étaient produites durant ce recuit dont l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Une méthode sous vide a donc été développée pour éliminer la formation de ces impuretés. Pour comparer les deux types de recuit, des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées. Deux électrodes ont été fabriquées par électrodéposition galvanostatique à -40 mA. Le premier film a subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C tandis que pour l'autre, le recuit était sous vide à 425°C. Aucun traitement chimique n'a été effectué sur ces films.

Tout d'abord, des analyses EDAX ont été effectuées pour connaître les ratios de Cu/In/S contenus dans les films. Ces valeurs sont présentées au tableau 3.6. Les ratios ne semblent pas être affectés par le type de recuit utilisé. À l'exception du soufre qui est en plus grande quantité lors du recuit sous vide. Pour expliquer ce phénomène, une étude plus approfondie serait nécessaire. Il ne faut toutefois pas oublier que ces ratios sont calculés sur la masse du semi-conducteur et tiennent compte de toutes les phases présentes incluant les impuretés.

Par la suite, des images par MEB ont été prises pour voir l'impact de la méthode de recuit sur la morphologie des films. Les images présentées à la figure 3.4 montrent que la morphologie du film est affectée par le type de recuit utilisé. Dans le cas du recuit sous azote, la porosité semble plus élevée que pour le recuit sous vide. Une porosité élevée implique une plus grande surface réelle et donc une augmentation possible des rendements en pile.

Des résultats plus concluants sont trouvés en diffraction des rayons X. La figure 3.5 montre les diffractogrammes de deux films ayant chacun subi un recuit différent. La première information à tirer de cette figure est que les pics sont plus étroits lors du recuit sous vide. Ceci indique une meilleure cristallinité de l'échantillon.

**Tableau 3.6 Effet de la méthode de recuit sur les ratios de cuivre, d'indium et de soufre des films électrodéposés à -40 mA, déterminés par EDAX.**

	Cuivre	Indium	Soufre
Sous N <sub>2</sub> (450°C)	1,30	1,00	1,79
Sous vide (425°C)	1,31	1,00	1,94

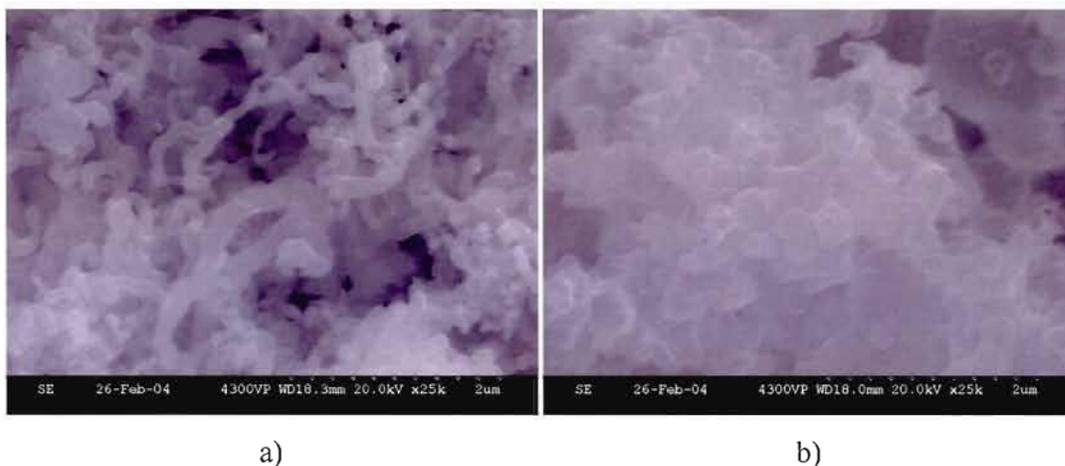


Figure 3.4 Image par microscopie électronique à balayage de deux électrodes obtenues par électrodéposition à  $-40$  mA avec un recuit : a) sous azote à  $450^{\circ}\text{C}$ ; b) sous vide à  $425^{\circ}\text{C}$ . Grossissement : 25 000X.

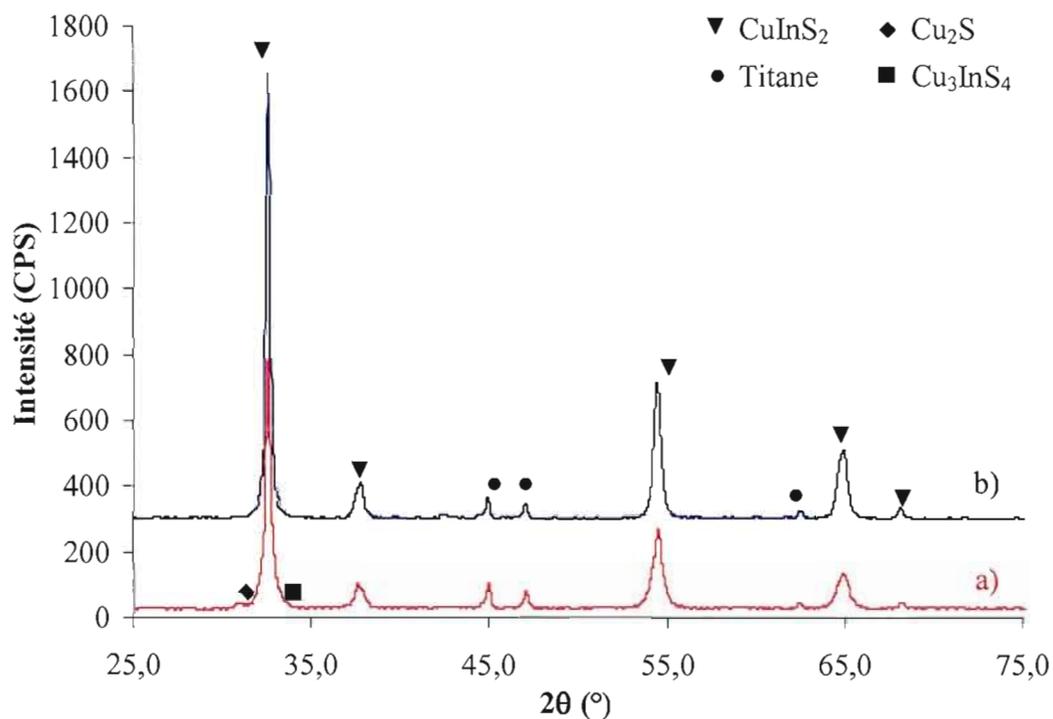


Figure 3.5 Patron de diffraction de deux électrodes obtenues par électrodéposition à  $-40$  mA avec un recuit : a) sous azote à  $450^{\circ}\text{C}$ ; b) sous vide à  $425^{\circ}\text{C}$ .

Encore une fois, plus d'informations peuvent être tirées des valeurs calculées de pourcentages des différentes phases, de la cristallinité de la phase  $\text{CuInS}_2$  et de la taille des cristallites. Ces valeurs présentées au tableau 3.7 montrent que la phase  $\text{CuInS}_2$  est présente en plus grande quantité dans le cas du recuit sous vide avec 93 % versus 89 % pour le recuit sous azote. De plus, la cristallinité de la phase  $\text{CuInS}_2$  passe de 79% à 90% sous vide, ce qui est une amélioration marquée. La taille des cristallites augmente également avec le recuit sous vide, ce qui suit la tendance attendue. Ces résultats semblent indiquer que le recuit sous vide favorise une meilleure cristallinité du semi-conducteur.

Il est possible de comparer les résultats du tableau 3.4 à -40 mA avec ceux du tableau 3.7 sous atmosphère d'azote, car ces films ont été faits dans les mêmes conditions. La quantité ainsi que le pourcentage de cristallinité de  $\text{CuInS}_2$  dans le deuxième échantillon sont beaucoup plus grands. Ceci peut être expliqué par le fait que deux ans se sont écoulés entre la fabrication de la première électrode et de la seconde.

**Tableau 3.7 Effet de la méthode de recuit sur la cristallinité, le pourcentage de  $\text{CuInS}_2$  et des impuretés, et la taille des cristallites, pour des films déposés à -40 mA.**

	Sous $\text{N}_2$	Sous vide
% $\text{CuInS}_2^*$	89	93
% $\text{Cu}_3\text{InS}_4^*$	6	2
% $\text{Cu}_2\text{S}^*$	1	1
% Autres impuretés*	4	4
% Cristallinité de l'échantillon	49	62
% Cristallinité de la phase $\text{CuInS}_2$	79	90
Largeur à mi-hauteur du pic (112) (rad)	0,0045	0,0038
Moitié de la valeur de l'angle de Bragg du pic (112) ( $^\circ$ )	16,26	16,28
Taille des cristallites de la phase $\text{CuInS}_2$ (Å)	371	438

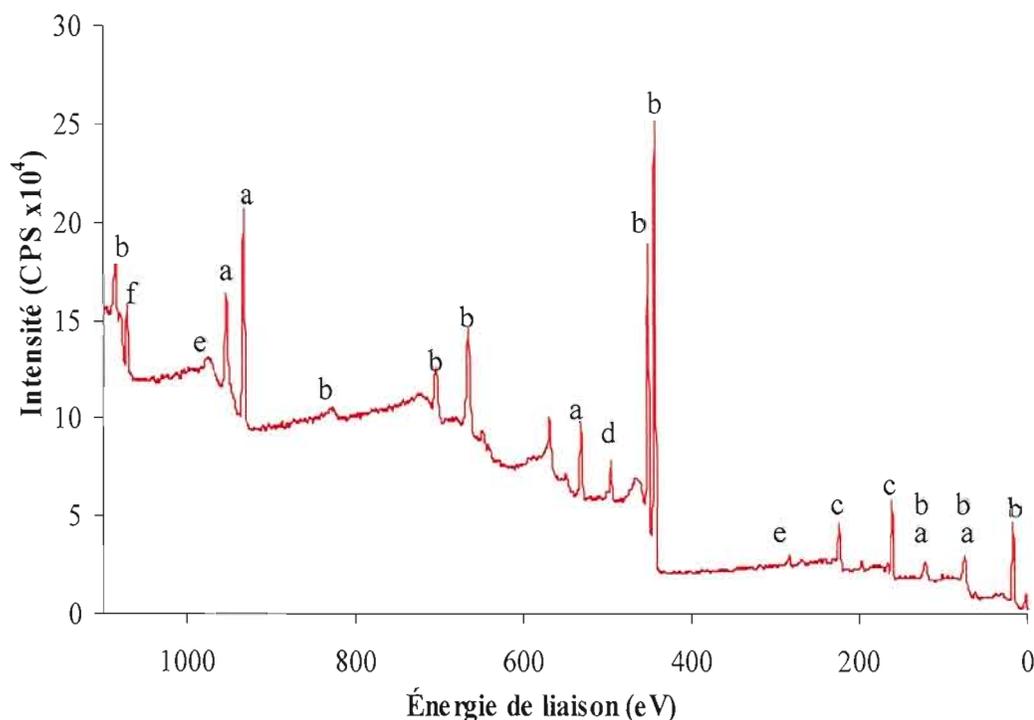
\* Calculé en ne tenant pas compte du pourcentage de titane

Malgré des conditions expérimentales identiques, il a été découvert que la préparation de la solution de déposition avait un impact sur le film, c'est-à-dire l'ordre de dissolution des composés ainsi que le temps de dissolution du  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . En effet, à la fin du projet, le sulfate d'indium était dissous dans l'eau et laissé sous agitation pendant 15 à 18 heures avant d'ajouter le sulfate de cuivre et le thiosulfate de sodium. Ceci a grandement amélioré la quantité de  $\text{CuInS}_2$  formée.

Pour caractériser la surface des films, des analyses XPS ont été effectuées sur des films de  $\text{CuInS}_2$  recuits sous atmosphère d'azote à  $450^\circ\text{C}$  et sous vide à  $425^\circ\text{C}$ . Une troisième analyse a été effectuée sur le film recuit sous vide, mais pour lequel un décapage de 3 minutes par un faisceau d'ions d'argon a été réalisé afin de sonder en profondeur le film. Ce décapage a permis d'enlever environ 30 nm de la surface du film.

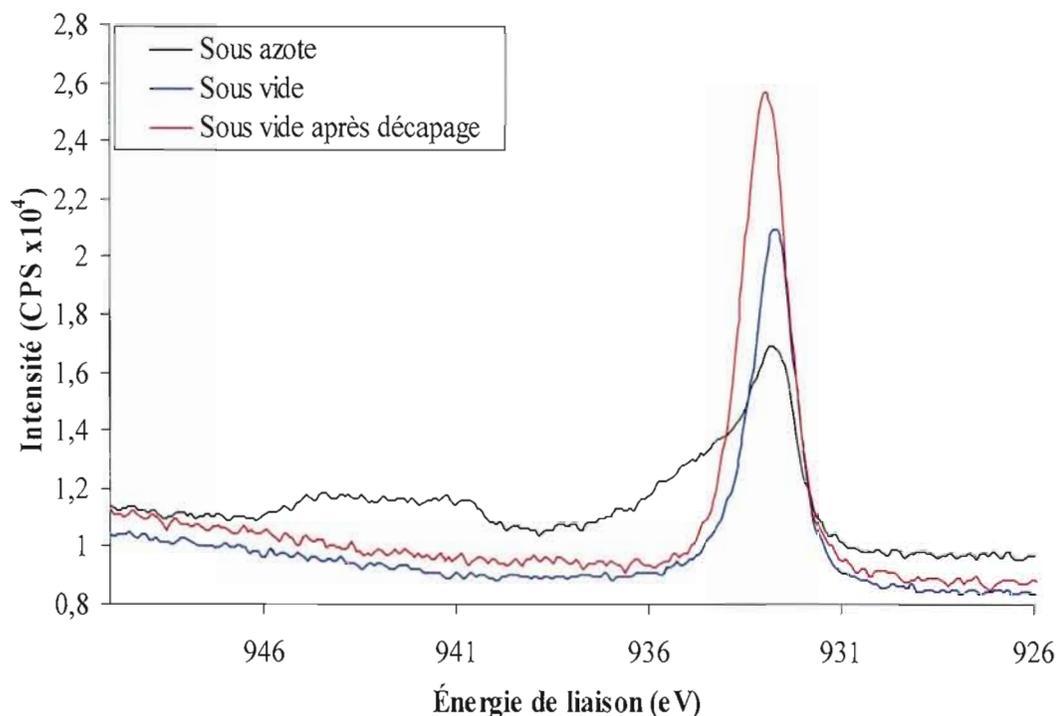
La figure 3.6 présente le spectre XPS (survol) de l'électrode obtenue par électrodéposition à -40 mA et recuite sous vide (100 mT) à  $425^\circ\text{C}$ . Ce spectre s'étale sur une plage d'énergie de liaison de 0 à 1100 eV. Les trois principaux éléments du semi-conducteur, le Cu (a), l'In (b) et le S (c), sont discernables sur ce spectre. Un contaminant tel le sodium (f), utilisé lors de l'électrodéposition, ainsi que de l'oxygène (d) et du carbone (e), sont aussi présents à la surface des particules. Les analyses de quantification des éléments Cu, In, S et O ont été effectuées en utilisant les niveaux  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ,  $\text{In } 3d_{5/2}$ ,  $\text{S } 2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$ , et  $\text{O } 1s$ .

Les positions des pics de  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  (932,2-932,8 eV), d' $\text{In } 3d_{5/2}$  (444,7-445,4 eV), et de  $2p_{3/2}$  (162,0-162,7 eV) rapportées dans la littérature<sup>57</sup> sont dans la même plage que les nôtres.



**Figure 3.6** Spectre XPS de survol d'une électrode obtenue par électrodéposition à  $-40$  mA et ayant subi un recuit sous vide ( $100$  mT) à  $425^{\circ}\text{C}$  et un décapage aux ions d'argon de 3 minutes. a : Cuivre; b : Indium; c : Soufre; d : Oxygène; e : Carbone et f : Sodium.

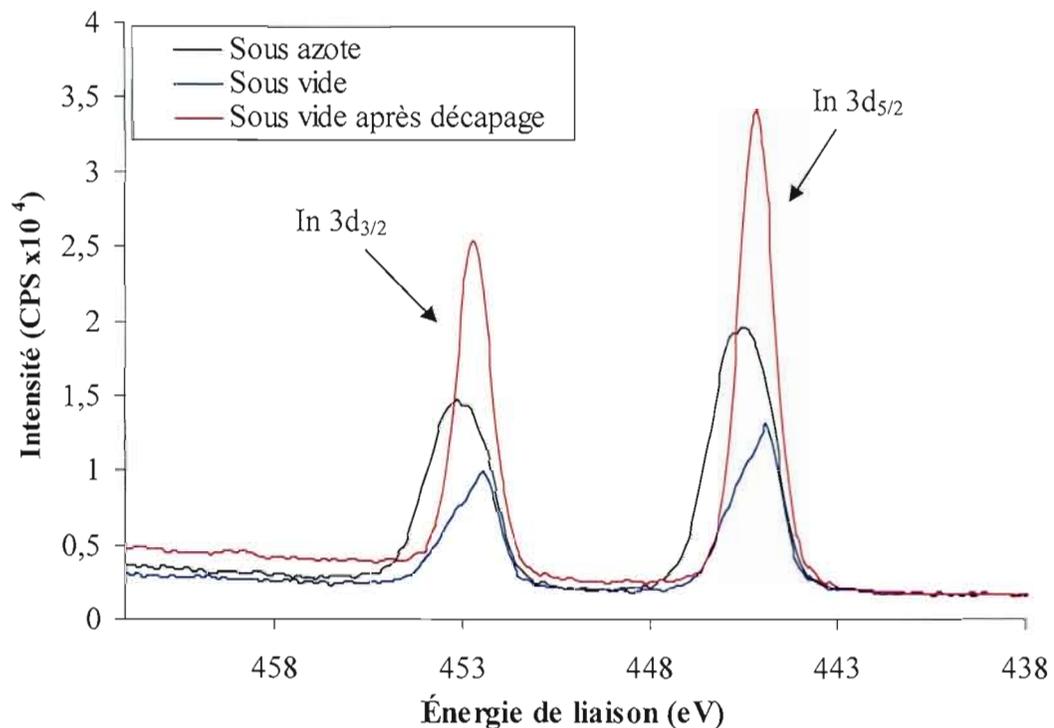
Le déplacement chimique du pic principal du cuivre ( $2p_{3/2}$ ) est de  $932,8 \pm 0,1$  eV. La figure 3.7 montre les spectres des trois films étudiés dans la zone du pic  $2p_{3/2}$  du cuivre. Dans la courbe du recuit sous azote, le pic supplémentaire à la gauche du pic est le pic satellite du cuivre qui indique la présence de cuivre oxydé. Ce pic est absent dans les courbes du recuit sous vide avant et après décapage, indiquant qu'il n'y a plus de cuivre oxydé sur la surface étudiée. De plus, l'aire du pic est plus élevée lors du recuit sous vide après décapage, ce qui indique une plus grande quantité de cuivre dans le film. Il est nécessaire de préciser que la mention cuivre oxydé dans ce texte indique un atome de cuivre lié à un atome d'oxygène. En effet, le cuivre présent dans la phase  $\text{CuInS}_2$  possède un état d'oxydation de +1.



**Figure 3.7 Spectre XPS, dans la région du Cu 2  $p_{3/2}$ , d'électrodes obtenues par électrodéposition à -40 mA avec un recuit sous azote à 450°C et sous vide à 425°C (avant et après décapage à l'argon de 3 minutes).**

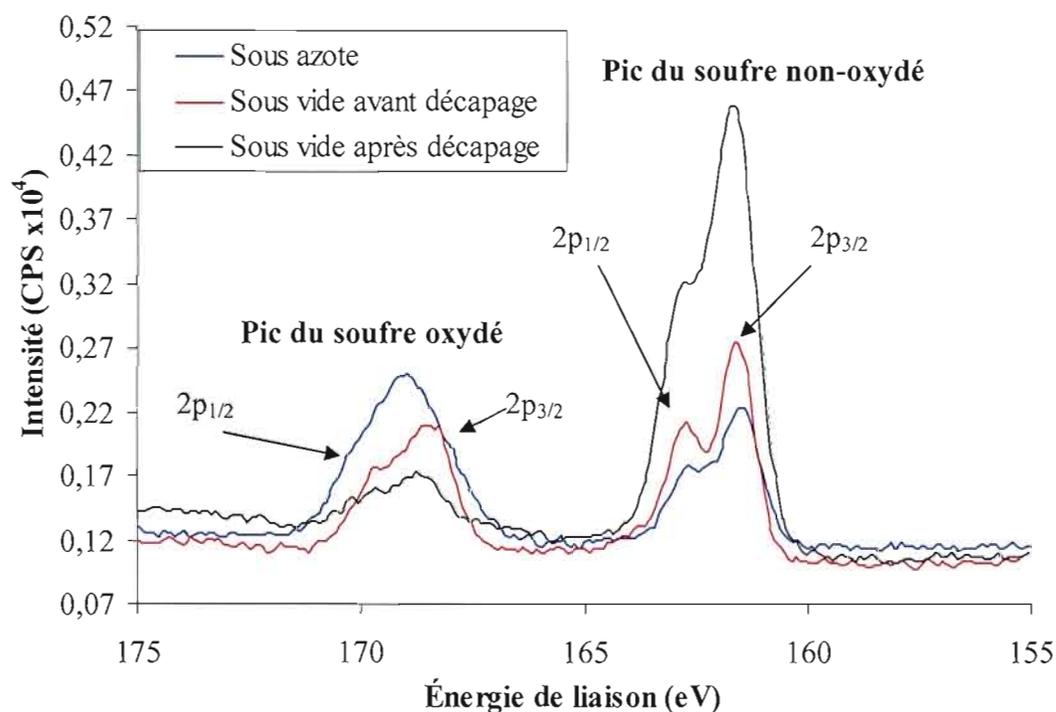
Le déplacement chimique du pic principal de l'indium ( $3d_{5/2}$ ) est de  $445,2 \pm 0,4$  eV. La même analyse que pour le cuivre a été faite pour l'indium. La figure 3.8 montre les trois spectres sur la plage des pics d'indium  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$ . Dans ce cas, il est possible de voir que la quantité d'indium est plus grande dans le film recuit sous vide ayant subi un décapage. L'état d'oxydation de l'indium est de +3.

Le troisième élément du  $\text{CuInS}_2$  est le soufre. Il y a deux pics principaux pour le soufre. Le premier, représentant le soufre oxydé (lié à l'oxygène) à  $168,7 \pm 0,4$  eV et le second, associé au soufre non-oxydé à  $161,7 \pm 0,1$  eV. L'état d'oxydation du soufre est de -2. La figure 3.9 montre la plage spécifique au soufre ( $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ ). En



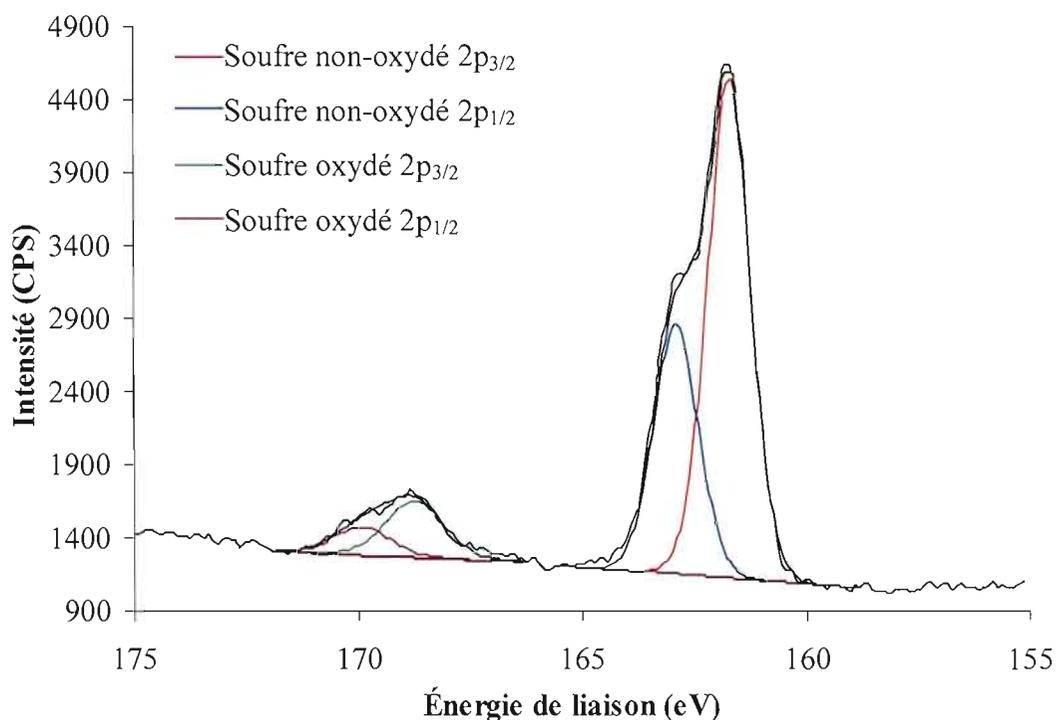
**Figure 3.8** Spectre XPS, dans la région de l'In  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$ , d'électrodes obtenues par électrodéposition à  $-40$  mA avec un recuit sous azote à  $450^{\circ}\text{C}$  et sous vide à  $425^{\circ}\text{C}$  (avant et après décapage à l'argon de 3 minutes).

comparant les trois courbes, il est possible de voir que la quantité de soufre oxydé, comparativement au soufre non-oxydé, est très importante pour le film ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote. La quantité de soufre oxydé diminue lors d'un recuit sous vide et après décapage, il est clair que la majorité du soufre dans la masse du semi-conducteur est non-oxydé. Par contre, chaque pic de soufre contient les niveaux d'énergie  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$ , et une déconvolution est alors nécessaire pour les séparer; ceci est présenté à la figure 3.10.



**Figure 3.9** Spectre XPS, dans la région du S  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ , d'électrodes obtenues par électrodéposition à  $-40$  mA avec un recuit sous azote à  $450^{\circ}\text{C}$  et sous vide à  $425^{\circ}\text{C}$  (avant et après décapage à l'argon de 3 minutes).

Une étude quantitative a été réalisée à partir des spectres de chaque élément. Les pourcentages des éléments présents sont montrés au tableau 3.8. La première observation pouvant être faite est que la quantité d'oxygène est élevée dans les trois films. Ce pourcentage passe de 49 % à 37 % en faisant simplement un recuit sous vide. Lors du recuit sous  $\text{N}_2$ , la totalité du cuivre est oxydé en surface, ainsi que la moitié de l'indium; le soufre l'est lui aussi à plus de 66%. Grâce au recuit sous vide, le pourcentage de cuivre oxydé passe de 10 % à 0 %, l'indium oxydé de 7% à 4 % et le soufre non-oxydé passe de 6% à 12%. Ce recuit sous vide a donc permis une nette amélioration de la qualité de la surface du film. En supposant que seulement les éléments non-oxydés fassent partie du  $\text{CuInS}_2$ , le ratio Cu : 1, In : 1 et S : 2 ne sont



**Figure 3.10 Déconvolution du spectre XPS des pics de soufre  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  pour une électrode obtenue par électrodéposition à -40 mA et recuite sous vide à 425°C (après décapage à l'argon de 3 minutes).**

respectés dans aucun des films. Il est intéressant de remarquer que le ratio Cu : In : S calculé du film recuit sous vide (1 : 1 : 1,75) à partir des éléments non-oxydés et oxydés est très près de la valeur attendue. Pour sonder l'intérieur du film de  $\text{CuInS}_2$ , un décapage à l' $\text{Ar}^+$  a permis d'éliminer une partie de la surface du film et d'analyser une couche plus en profondeur (environ 30 nm). Ces résultats se retrouvent dans la troisième colonne du tableau 3.8. L'observation majeure qu'il est possible de faire est la disparition importante de l'oxydation des éléments de  $\text{CuInS}_2$  : Cu oxydé 0%, In oxydé 0% et S oxydé, seulement 4%. Cependant, le ratio Cu : 1, In : 1 et S : 2 n'est pas respecté puisque l'indium est en excès. La quantité d'oxygène devient relativement faible comparé à l'électrode recuite sous azote, mais 25 % est encore un

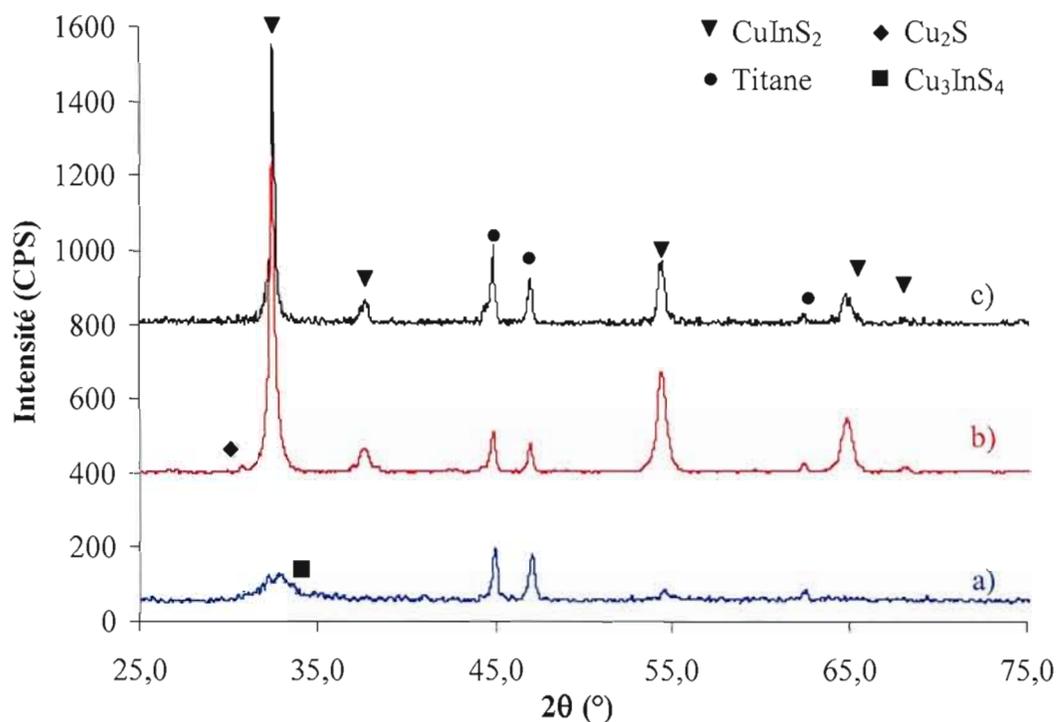
**Tableau 3.8 Pourcentages atomiques des éléments Cu, In, S et O en fonction de la méthode de recuit.**

	Recuit sous N <sub>2</sub>	Recuit sous vide	Recuit sous vide (décapage à l'Ar <sup>+</sup> , 3 min.)
Cuivre non-oxydé	0 %	12 %	15 %
Cuivre oxydé	10 %	0 %	0 %
Indium non-oxydé	9 %	8 %	24 %
Indium oxydé	7 %	4 %	0 %
Soufre non-oxydé	6 %	12 %	29 %
Soufre-oxydé	10 %	9 %	4 %
Oxygène	49 %	37 %	25 %

pourcentage significatif. Ceci nous amène à la conclusion que la présence d'oxygène est due en partie à l'exposition à l'air ambiant et à la méthode de recuit, mais qu'elle peut également provenir de la solution de déposition qui contient énormément d'ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Il est à noter que les analyses en surfaces (XPS) montrent un excès d'indium alors que les analyses de masse (EDAX) présentent plutôt un excès de cuivre (Tableau 3.6). Il semblerait donc que le processus d'électrodéposition ne soit pas constant en fonction du temps (composition variable dans l'épaisseur du film).

Ces analyses ont été répétées à plusieurs reprises avec des résultats similaires. Le recuit sous vide a donc été retenu pour la préparation des électrodes semi-conductrices subséquentes (meilleure cristallinité de la phase CuInS<sub>2</sub> et très fiable oxydation du film).

La température de recuit sous vide devait également être optimisée. Des électrodes ont donc été préparées et soumises à un recuit sous vide à différentes températures. Les diffractogrammes présentés à la figure 3.11 montrent de façon flagrante que le



**Figure 3.11 Patron de diffraction de films semi-conducteurs obtenus par électrodéposition à -40 mA avec un recuit sous vide à : a) 375°C; b) 400°C; c) 425°C. Toutes les électrodes ont subi un traitement chimique au KCN 0,5 M de 30 secondes à 40°C.**

recuit à 375°C ne fonctionne pas et donne une phase de  $\text{CuInS}_2$  très amorphe. Les deux autres diffractogrammes, quant à eux, montrent une cristallinité élevée. Par contre, afin de tirer des conclusions plus précises, il faut examiner les valeurs de pourcentages de phase  $\text{CuInS}_2$  et de cristallinité qui sont présentées dans le tableau 3.9. La phase  $\text{CuInS}_2$  présente dans les échantillons recuits à 400°C et 425°C est équivalente, à environ 80 %. Ce qui est notable est l'augmentation de la cristallinité de la phase désirée avec la température de recuit. En effet, le recuit sous vide à 425°C donne un pourcentage de cristallinité de 97 %, comparativement à 83 % pour 400°C. Le choix de la température de recuit a donc été fixé à 425°C. Aucun essai

**Tableau 3.9 Effet de la température de recuit sur la cristallinité, le pourcentage de  $\text{CuInS}_2$  et des impuretés, et la taille des cristallites, pour des films déposés à -40 mA et ayant subi un traitement chimique au KCN 0,5 M de 30 secondes à 40°C.**

	375°C	400°C	425°C
% $\text{CuInS}_2$ *	34	82	80
% $\text{Cu}_3\text{InS}_4$ *	38	4	8
% $\text{Cu}_2\text{S}$ *	3	0	4
% Autres impuretés*	25	14	8
% Cristallinité de l'échantillon	54	62	87
% Cristallinité de la phase $\text{CuInS}_2$	47	83	97
Largeur à mi-hauteur du pic (112) (rad)	0,029	0,0051	0,0040
Moitié de la valeur de l'angle de Bragg du pic (112) (°)	16,25	16,23	16,27
Taille des cristallites de la phase $\text{CuInS}_2$ (Å)	57	326	418

\*Calculé en ne tenant pas compte du pourcentage de titane

n'a été effectué à une température de 450°C. Ce choix repose sur les mauvais résultats obtenus à des températures supérieures à 450°C sous atmosphère d'azote<sup>38</sup>. Comme la température d'équilibre pour un phénomène donné est plus petite sous vide, il a été supposé qu'une température sous vide plus élevée que 425°C ne serait pas appropriée. Cette hypothèse serait cependant à vérifier.

Il est à noter que les films de la figure 3.11 ont subi un traitement chimique au KCN après le recuit. Cette étape a été faite avec l'intention de diminuer la quantité d'impuretés cuivrées dans le film et sera expliquée à la section suivante.

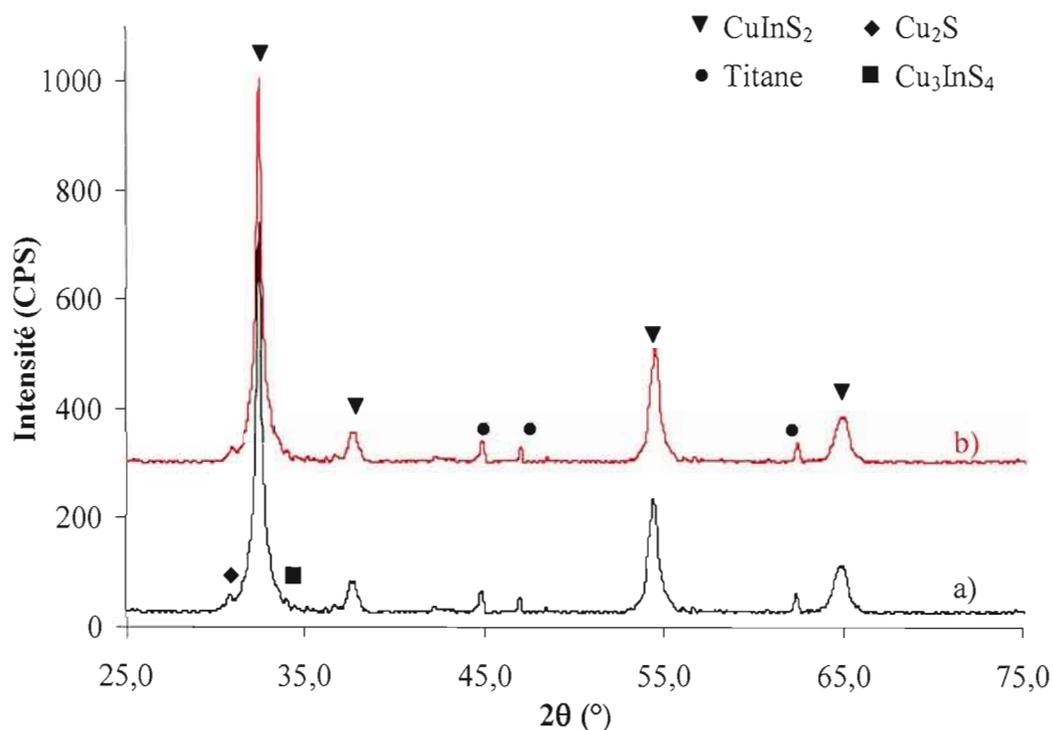
### 3.3 Traitement chimique au KCN

La dernière étape du processus de fabrication des films semi-conducteurs est le traitement chimique au KCN. Ce traitement a pour but de diminuer la quantité de cuivre dans l'échantillon sans affecter la phase principale de  $\text{CuInS}_2$ . En effet, comme mentionné dans l'introduction, les ions  $\text{CN}^-$  forment des complexes solubles avec le cuivre en n'affectant pas l'indium, ce qui donne la possibilité de faire de la dissolution sélective. Pour avoir formation d'un semi-conducteur de type  $n$ , il doit y avoir un léger déficit en cuivre par rapport à l'indium dans le film. Tous les films fabriqués jusqu'à présent montrent un excès de cuivre, c'est pourquoi l'optimisation du traitement chimique est nécessaire.

Le traitement chimique initial consistait à immerger l'électrode recouverte de  $\text{CuInS}_2$  dans une solution de KCN 0,5 M chauffée à  $40^\circ\text{C}$  pendant 120 secondes. Ce traitement a été développé par Guillén et Herrero<sup>41</sup>. Une analyse par diffraction des rayons X a été faite avant et après le traitement chimique pour identifier les phases éliminées.

Il faut mentionner que le recuit utilisé dans la fabrication de ces films n'est pas celui optimisé précédemment. Ceci est dû au fait que les expériences n'ont pas nécessairement été réalisées dans l'ordre présenté dans ce mémoire. En fait, lorsque ces diffractogrammes ont été enregistrés, l'optimisation du recuit n'avait pas encore eu lieu.

Les diffractogrammes de la figure 3.12 ne semblent pas indiquer une différence apparente. Les pics principaux du  $\text{CuInS}_2$  sont aussi bien définis et étroits avant qu'après traitement chimique. Ceci est supporté par les pourcentages de cristallinité calculés au tableau 3.10 qui ne montrent pas de différence marquée entre les valeurs



**Figure 3.12** Patron de diffraction d'une électrode obtenue par électrodéposition à  $-40$  mA avec un recuit sous atmosphère d'azote à  $450^\circ\text{C}$  : a) avant traitement chimique; b) après traitement chimique au KCN  $0,5$  M à  $40^\circ\text{C}$  pendant 120 secondes.

avant et après traitement chimique au KCN. Également, les pics dans l'épaule du pic du plan (112) indiquent que les impuretés ne semblent pas diminuer après le traitement chimique. Le principal intérêt de l'analyse par DRX, dans ce cas-ci, est de montrer que la quantité de  $\text{CuInS}_2$ , ainsi que sa cristallinité, ne sont pas affectées par le traitement chimique au KCN. Par contre, en observant les ratios calculés par EDAX, présentés au tableau 3.11, il est évident que le traitement a eu un impact sur la quantité de cuivre dans l'échantillon. Le ratio initial en cuivre étant de 0,91, il est possible de se questionner sur la nécessité du traitement chimique dans ce cas. Le but principal de cette analyse était de voir l'effet du traitement sans vraiment tenir

**Tableau 3.10 Effet d'un traitement chimique au KCN 0,5 M pendant 120 secondes à 40°C sur la cristallinité, le pourcentage de CuInS<sub>2</sub> et la taille des cristallites, pour des films obtenus par électrodéposition à -40 mA et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C.**

	Avant traitement chimique	Après traitement chimique
% CuInS <sub>2</sub> *	86	83
% Cu <sub>3</sub> InS <sub>4</sub> *	6	7
% Cu <sub>2</sub> S*	1	1
% Autres impuretés*	7	9
% Cristallinité de l'échantillon	48	45
% Cristallinité de la phase CuInS <sub>2</sub>	79	72
Largeur à mi-hauteur du pic (112) (Å)	0,0053	0,0052
Moitié de la valeur de l'angle de Bragg du pic (112) (°)	16,25	16,24
Taille des cristallites de la phase CuInS <sub>2</sub> (Å)	317	320

\* Calculé en ne tenant pas compte du pourcentage de titane

compte du ratio initial. Après traitement, le ratio en cuivre est passé de 0,91 à 0,53. Comme les analyses DRX ne montrent pas de changement notable dans les pourcentages de phases et de cristallinité, cette diminution est probablement due à une perte de composés cuivrés amorphes.

**Tableau 3.11 Effet d'un traitement chimique au KCN 0,5 M pendant 120 secondes à 40°C sur les ratios de cuivre, d'indium et de soufre des films obtenus par électrodéposition à -40 mA et ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C (déterminés par EDAX).**

		Avant	Après
Ratio	Cuivre	0,91	0,53
	Indium	1,00	1,00
	Soufre	1,34	1,29

Le traitement chimique initial est trop puissant, puisqu'un léger déficit en cuivre est recherché. Pour optimiser le traitement, plusieurs paramètres ont été variés, en commençant par le temps de l'attaque au KCN. Pour analyser l'impact du temps d'immersion de l'électrode dans la solution de KCN, des analyses EDAX ont été effectuées sur un film préparé à -40 mA et ayant subi un recuit sous vide à 350°C. Les ratios sont montrés au tableau 3.12. La principale constatation apportée par cette étude est qu'après un temps d'immersion de 20 secondes, les ratios demeurent inchangés. Ceci indique que le traitement est encore trop puissant et que d'autres paramètres doivent être modifiés, comme la concentration et la température de la solution de KCN. Encore une fois, ces expériences n'ont pas été faites en séquence avec l'optimisation du recuit et c'est pourquoi un recuit non-optimal a été effectué sur ces films.

Des électrodes ont donc été préparées à un courant de -40 mA et avec un recuit sous vide à 425°C, et un traitement a été fait dans une solution de KCN 0,25 M, au lieu de 0,5 M, et à température ambiante (environ 22°C). Le temps d'immersion a été ajusté

**Tableau 3.12 Effet du temps d'immersion dans une solution de KCN 0,5 M à 40°C sur les ratios de cuivre, d'indium et de soufre des films obtenus par électrodéposition à -40 mA et recuits sous vide à 350°C (déterminés par EDAX).**

Temps de traitement (s)	Ratio		
	Cu	In	S
0	1,20	1,00	2,02
5	0,69	1,00	1,43
10	0,59	1,00	1,56
15	0,54	1,00	1,48
20	0,49	1,00	1,39
30	0,48	1,00	1,37

**Tableau 3.13 Ratios de cuivre, d'indium et de soufre des films obtenus par électrodéposition à -40 mA et recuits sous vide à 425°C, après traitement dans une solution de KCN 0,25 M à température ambiante (déterminés par EDAX).**

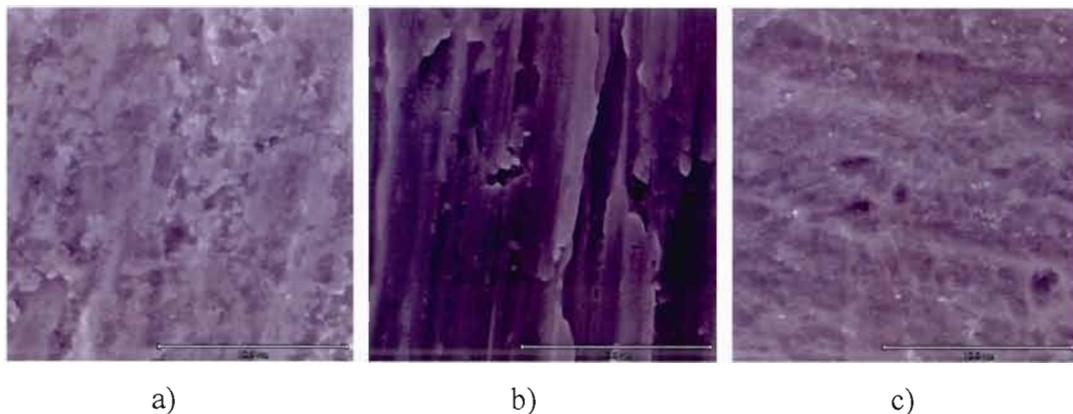
Temps de traitement (secondes)		Cu	In	S	Cuivre perdu (%)
7	avant	1,17	1,00	1,88	26
	après	0,87	1,00	1,70	
10	avant	1,35	1,00	1,88	19
	après	1,10	1,00	1,73	
11	avant	1,46	1,00	2,15	38
	après	0,91	1,00	1,78	

en tenant compte des ratios initiaux. Les résultats des analyses EDAX présentés au tableau 3.13 montrent que le traitement est plus doux et élimine une moins grande quantité de cuivre. Par contre, le pourcentage de cuivre perdu n'est pas directement proportionnel au temps d'immersion, comme il aurait été souhaité. La quantité de cuivre perdu semble dépendre de la composition initiale du film, c'est-à-dire des phases cuivrées présentes avant le traitement. De plus, il est à noter que les ratios de soufre diminuent également. Ceci montre que les phases attaquées par le KCN sont de structure  $Cu_xS_y$ , comme énoncé précédemment.

### 3.4 Traitement du titane

À un certain moment donné au cours du projet, l'adhérence du film semi-conducteur au substrat est devenue très mauvaise, et ce, malgré le même courant de déposition appliqué. Ceci impliquait des films très minces ayant une homogénéité inadéquate. Comme tous les paramètres d'électrodéposition avaient été optimisés et restaient inchangés, la surface du substrat de titane a été étudiée plus en profondeur.

Un échantillon de titane datant du début du projet (deux ans plutôt), et donc d'avant l'apparition des problèmes d'adhérence, a été étudié par MEB après traitement à l'acide sulfochromique. La même étude a été faite sur un morceau de titane récent à des fins de comparaison. Par la suite, un nouvel échantillon de titane récent a été traité pendant 10 secondes au HF(2%)/HNO<sub>3</sub>(20%), avant l'acide sulfochromique. La figure 3.13 montre clairement une différence entre les trois échantillons de titane. L'ancien substrat de titane a une surface beaucoup plus rugueuse que le nouveau. En effet, la surface du nouveau titane semble beaucoup plus lisse, ce qui pourrait expliquer les problèmes d'adhérence du film. Une fois le titane traité avec la solution de HF/HNO<sub>3</sub>, la surface redevient rugueuse et est plus propice à la formation du film semi-conducteur. Cela a été confirmé par le fait que les électrodépositions subséquentes, faites après traitement au HF/HNO<sub>3</sub>, n'ont rencontré aucun problème d'adhérence.



**Figure 3.13** Image MEB à un grossissement de 5000X : a) ancien substrat de titane après traitement à l'acide sulfochromique; b) nouveau substrat de titane après traitement à l'acide sulfochromique; c) nouveau substrat de titane après traitement au HF/HNO<sub>3</sub> et à l'acide sulfochromique.

## CHAPITRE IV

### CARACTÉRISATIONS PHYSIQUE, ÉLECTRIQUE ET OPTIQUE DES ÉLECTRODES SEMI-CONDUCTRICES DE $\text{CuInS}_2$

#### 4.1 Facteur de rugosité

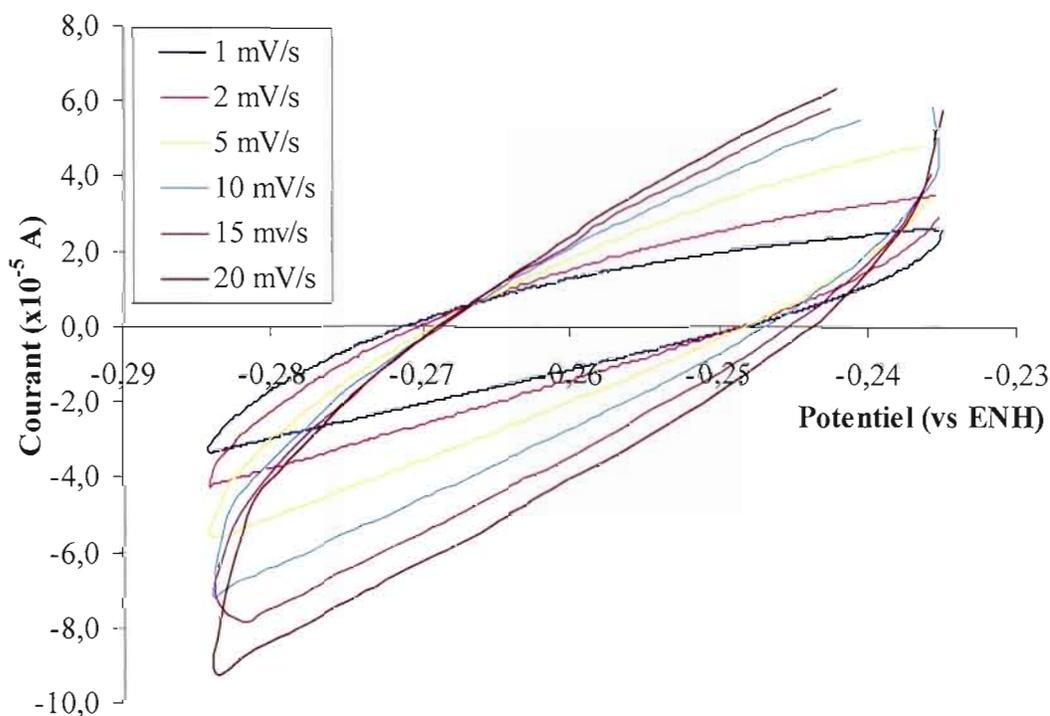
Il est important de déterminer le facteur de rugosité (FR) d'une électrode semi-conductrice car cela permet de calculer sa surface électrochimiquement active qui est nécessaire au calcul de la densité des porteurs de charge majoritaires du matériau.

Comme il a été énoncé dans les sections 2.2.5 et 2.3.1, il existe deux méthodes pour déterminer le FR : par voltampérométrie cyclique (VC) en évaluant le courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage et par spectroscopie d'impédance (SI) en traçant le diagramme de Bode ( $\log |Z|$  en fonction de  $\log f$ ). Pour s'assurer de l'exactitude des résultats, les deux méthodes ont été utilisées pour chaque film. De plus, le FR a été calculé par VC avant et après les analyses par spectroscopie d'impédance pour s'assurer que la surface n'a pas été modifiée durant l'analyse.

Ces études ont été effectuées sur des films de  $\text{CuInS}_2$  préparés à -40 mA dans une solution contenant 8/12/400 mM de  $\text{Cu}^{2+}/\text{In}^{3+}/\text{S}^{2-}$  et ayant subi un recuit sous vide à 425°C pendant une heure (conditions optimales). De plus, le substrat de titane a été traité dans une solution de HF/ $\text{HNO}_3$  pendant 10 secondes pour augmenter l'adhérence du film.

Pour déterminer le facteur de rugosité par voltampérométrie cyclique, un balayage à différentes vitesses est effectué sur une plage restreinte de potentiel autour du potentiel en circuit ouvert, ceci pour ne pas perturber l'état d'équilibre du système. La figure 4.1 montre un exemple d'un tel voltampérogramme.

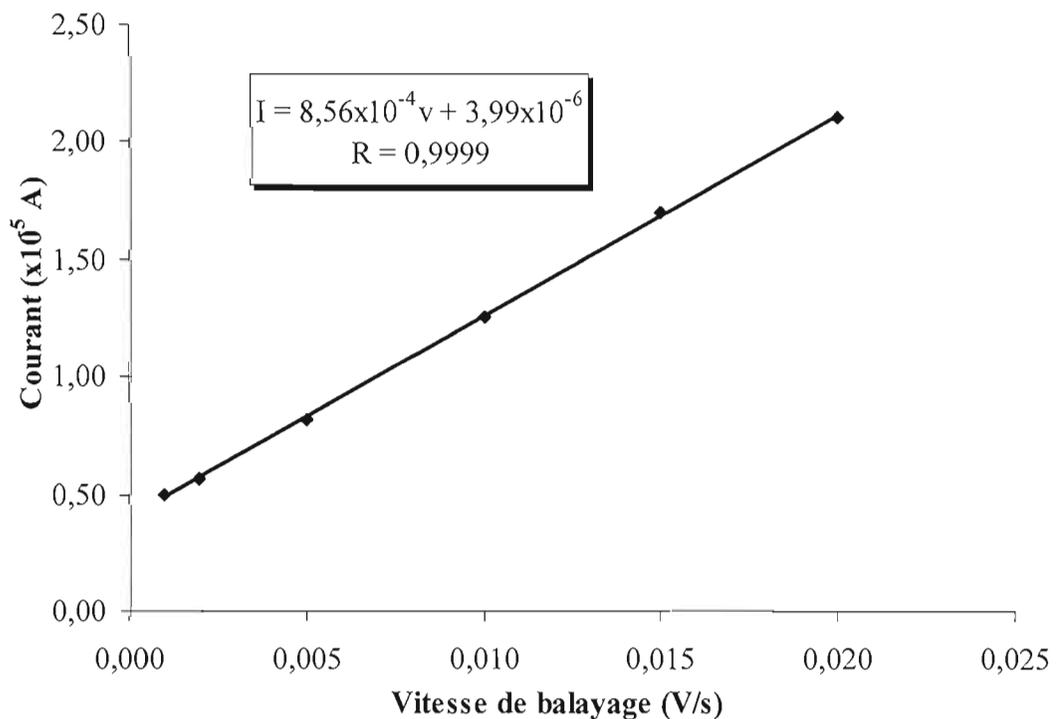
Un comportement capacitif se traduit généralement par des courbes rectangulaires réparties de façon égale de part et d'autre de l'axe des potentiels. L'apparence des courbes de la figure 4.1 n'est donc pas tout à fait celle attendue. Comme prévu, le courant augmente avec la vitesse de balayage mais les courbes sont inclinées, surtout



**Figure 4.1** Voltampérogrammes cycliques, à différentes vitesses de balayage, d'un film de  $\text{CuInS}_2$  dans l'obscurité à  $20^\circ\text{C}$  (après avoir subi les analyses par SI). Film déposé à  $-40$  mA, recuit sous vide à  $425^\circ\text{C}$  (1 h) et ayant subi un traitement chimique au KCN ( $0,25$  M,  $t = 11$  s,  $T = 22^\circ\text{C}$ ). Électrolyte : HT  $10$  mM,  $T_2$   $1$  mM et TBAP  $0,2$  M dans les solvants DMF ( $60\%$  V/V) et DMSO ( $40\%$  V/V).

aux vitesses élevées. Ceci peut indiquer un processus à l'électrode qui n'est pas exclusivement capacitif, mais également résistif. Ce caractère résistif peut provenir du matériau lui-même ou d'un mauvais contact ohmique entre le film semi-conducteur et le substrat.

Le courant capacitif a donc été déterminé en faisant la somme des courants anodique et cathodique à chaque vitesse de balayage, au potentiel en circuit ouvert, divisée par deux. Par la suite, un graphique du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage a été tracé. La droite résultante est présentée à la figure 4.2. La pente de la droite est égale à la capacité du semi-conducteur. En supposant qu'un semi-conducteur lisse a une capacité théorique de  $40 \mu\text{F cm}^{-2}$  <sup>38</sup>, il est possible



**Figure 4.2** Graphique du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage (Données tirées de la figure 4.1).

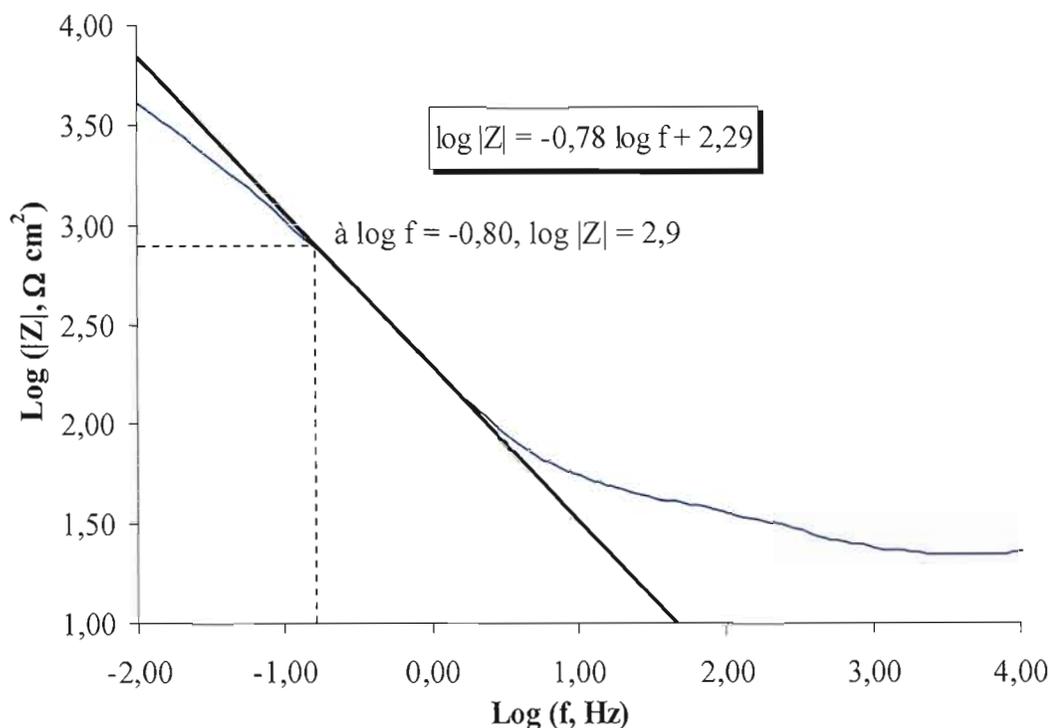
d'estimer la surface électrochimiquement active du dépôt étudié en divisant la capacité expérimentale par cette valeur. Le facteur de rugosité de l'électrode est obtenu en divisant cette surface par la surface géométrique. Les valeurs relatives à l'électrode de la figure 4.1 sont présentées dans le tableau 4.1.

La deuxième façon de déterminer le facteur de rugosité est à l'aide du diagramme de Bode (spectroscopie d'impédance) en traçant une droite dans la partie linéaire de la courbe du  $\log |Z|$  en fonction du  $\log f$  et en calculant la capacité de la double couche lorsque  $f = 0,16$  Hz (ou  $\log f = -0,80$ ) à partir de l'équation [2.21], comme expliqué à la section 2.3.1. La courbe choisie doit être obtenue à un potentiel où le comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte est le plus capacitif possible. La figure 4.3 montre le diagramme de Bode correspondant au même film semi-conducteur que celui analysé par VC (Figures 4.1 et 4.2).

La courbe de la figure 4.3 montre que le système s'éloigne légèrement de l'idéalité. En effet, la pente n'est pas de -1, comme l'indique la théorie, mais de -0,78. Lorsque

**Tableau 4.1 Paramètres physiques d'une électrode de  $\text{CuInS}_2$ , obtenus par voltampérométrie cyclique (VC) et par spectroscopie d'impédance. Film déposé à -40 mA, recuit sous vide à 425°C (1 h) et ayant subi un traitement chimique au KCN (0,25 M,  $t = 11$  s,  $T = 22^\circ\text{C}$ ). Électrolyte : HT 10 mM,  $T_2$  1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V).**

Technique employée pour les mesures	Facteur de rugosité	Surface géométrique ( $\text{cm}^2$ )	Surface électrochimiquement active ( $\text{cm}^2$ )
VC, avant étude par spectroscopie d'impédance	11	2	22
VC, après étude par spectroscopie d'impédance	11	2	22
Spectroscopie d'impédance	15	2	30



**Figure 4.3** Diagramme de Bode obtenu dans l'obscurité à -0,2 V (vs ENH) pour une électrode de CuInS<sub>2</sub>, obtenue par électrodéposition à -40 mA, recuite sous vide à 425°C (1 h) et ayant subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C). Électrolyte : HT 10 mM, T<sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V).

le processus est purement capacitif, l'angle de phase devrait être de -90° et de 0° lorsqu'il est purement résistif. L'angle pour cette électrode est d'environ -64°, ce qui indique qu'il y a une composante résistive au système. Ceci est en accord avec les études par voltampérométrie cyclique. Ce comportement résistif peut être du en partie à l'oxydation présente à la surface du film. Les valeurs, calculées par cette dernière méthode, sont présentées au tableau 4.1 et montrent que le FR calculé avant et après analyse par spectroscopie d'impédance est le même. Il peut, par ce fait, être déduit que la surface de l'électrode n'a pas été affectée par ces analyses et montre donc une certaine stabilité du film. Il y a par contre un écart entre les valeurs de FR

obtenues suivant les deux méthodes utilisées : l'analyse par spectroscopie d'impédance donne une valeur plus élevée (15) que celle calculée par VC (11). Cette différence peut probablement être attribuée à la déviation à la théorie associée à la pente de la courbe de Bode (pente différente de -1) ainsi qu'à l'inclinaison prononcée des courbes obtenues par VC. Il faut toutefois considérer que l'ordre de grandeur est le même, ce qui est donc acceptable. Dû à la précision de la méthode, le FR calculé par spectroscopie d'impédance a été utilisé dans les calculs de densité de porteurs de charge majoritaires des films semi-conducteurs déposés.

Les valeurs de FR calculées pour les films déposés à un potentiel de -0,9 V vs Ag/AgCl dans une solution contenant 8/12/400 mM de  $\text{Cu}^{2+}/\text{In}^{3+}/\text{S}^{2-}$ , ayant subi un recuit sous atmosphère d'azote à 450°C pendant une heure, sont d'environ 4,0 sans traitement chimique et de 3,8 avec traitement au KCN (0,5 M,  $t = 30$  s,  $T = 40^\circ\text{C}$ )<sup>38</sup>. La technique galvanostatique a donc un impact positif sur la rugosité du film de  $\text{CuInS}_2$  en augmentant la surface électrochimiquement active, ce qui devrait améliorer son rendement en pile.

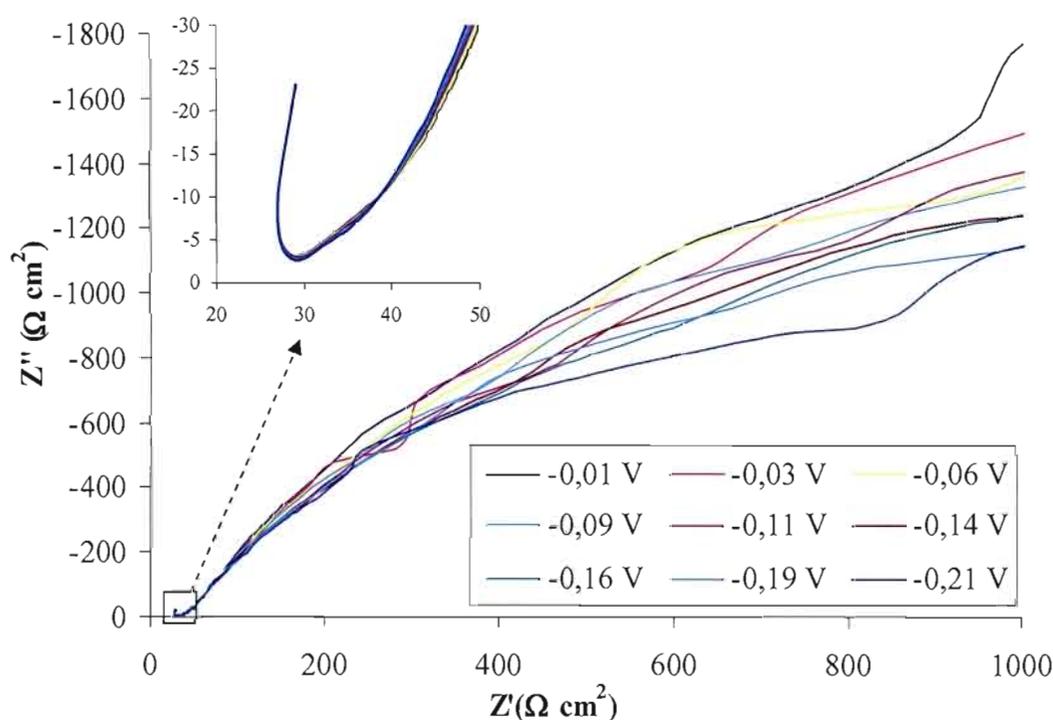
## 4.2 Propriétés électriques

En plus de permettre de déterminer le facteur de rugosité d'une surface, la technique de spectroscopie d'impédance permet d'évaluer certaines caractéristiques d'un semi-conducteur, comme le type de semi-conductivité, le potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ) et la densité des porteurs de charge majoritaires ( $N_d$ ).

### 4.2.1 Type de semi-conductivité

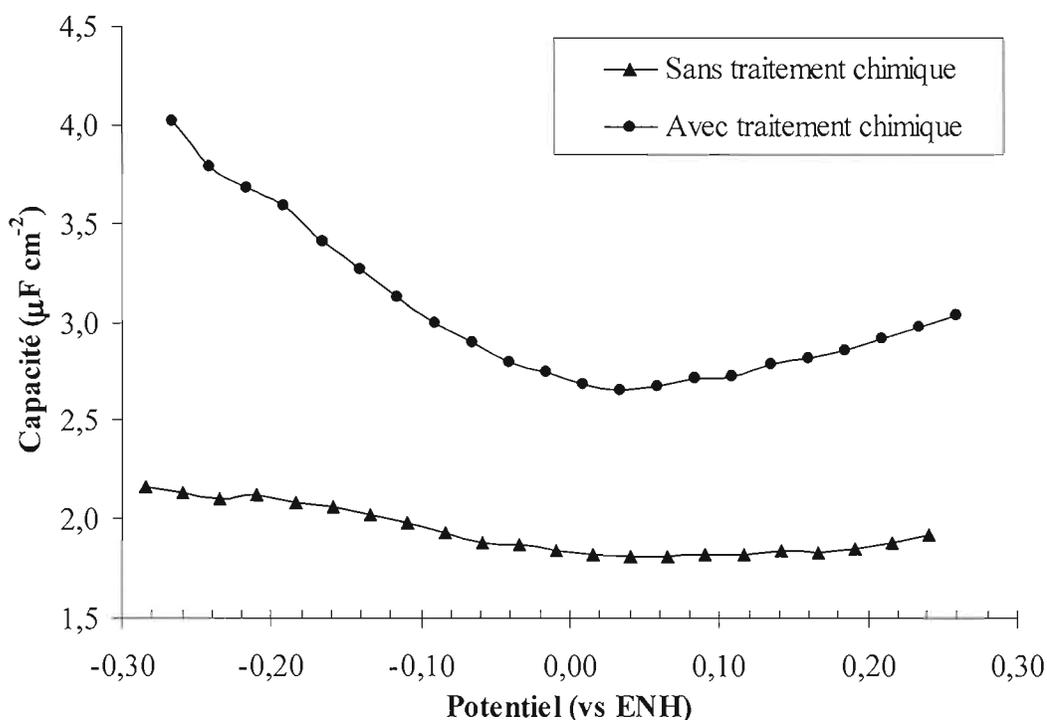
Comme indiqué à la section 2.3.1, il est possible de déterminer la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur ( $C_{sc}$ ) à l'aide d'un diagramme de Nyquist ( $-Z''$  en fonction de  $Z'$ ). La figure 4.4 montre ce diagramme à différents potentiels pour un

film de  $\text{CuInS}_2$  préparé à un courant de  $-40$  mA dans une solution contenant  $8/12/400$  mM de  $\text{Cu}^{2+}/\text{In}^{3+}/\text{S}^{2-}$ , et recuit sous vide à une température de  $425^\circ\text{C}$  (1 h). De plus, un traitement chimique a été effectué dans une solution de KCN  $0,25$  M pendant 11 secondes à température ambiante. Les analyses ont été effectuées dans l'obscurité dans une solution contenant HT  $10$  mM,  $\text{T}_2$   $1$  mM et TBAP  $0,2$  M dissous dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V).



**Figure 4.4** Diagrammes de Nyquist obtenus à différents potentiels (vs ENH) pour un film de  $\text{CuInS}_2$  obtenu par électrodéposition à  $-40$  mA, recuit sous vide à  $425^\circ\text{C}$  (1 h) et ayant subi un traitement chimique au KCN ( $0,25$  M,  $t = 11$  s,  $T = 22^\circ\text{C}$ ). Électrolyte : solution contenant HT  $10$  mM,  $\text{T}_2$   $1$  mM et TBAP  $0,2$  M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V). Plage de fréquence :  $0,065$  à  $65\,000$  Hz et  $8$  à  $65\,000$  Hz pour la section agrandie.

Les courbes de la figure 4.4 démontrent que le matériau ne se comporte pas comme une capacité pure. Dans ce cas, la courbe serait parfaitement perpendiculaire à l'axe des  $Z'$ . Ceci est en accord avec les résultats de la section précédente. Les valeurs de  $Z''$  choisies à chaque potentiel pour calculer les capacités à partir de l'équation [2.13] doivent donc être situées dans la montée de la courbe pour augmenter l'exactitude des résultats (modèle plus idéal). Le choix de la fréquence est également important. En effet, si la fréquence est trop basse, il peut y avoir des interférences provenant des états de surface qui piègent les électrons. Ceci a le même effet qu'une recombinaison électrons/trous. Pour négliger ces interférences, la fréquence employée doit être



**Figure 4.5** Courbe de la capacité en fonction du potentiel pour deux films de  $\text{CuInS}_2$  obtenus par électrodéposition à  $-40 \text{ mA}$ , recuits sous vide à  $425^\circ\text{C}$  (1 h) et dont l'un d'eux a subi un traitement chimique au KCN ( $0,25 \text{ M}$ ,  $t = 11 \text{ s}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ ). Électrolyte : solution contenant HT  $10 \text{ mM}$ ,  $\text{T}_2$   $1 \text{ mM}$  et TBAP  $0,2 \text{ M}$  dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V).

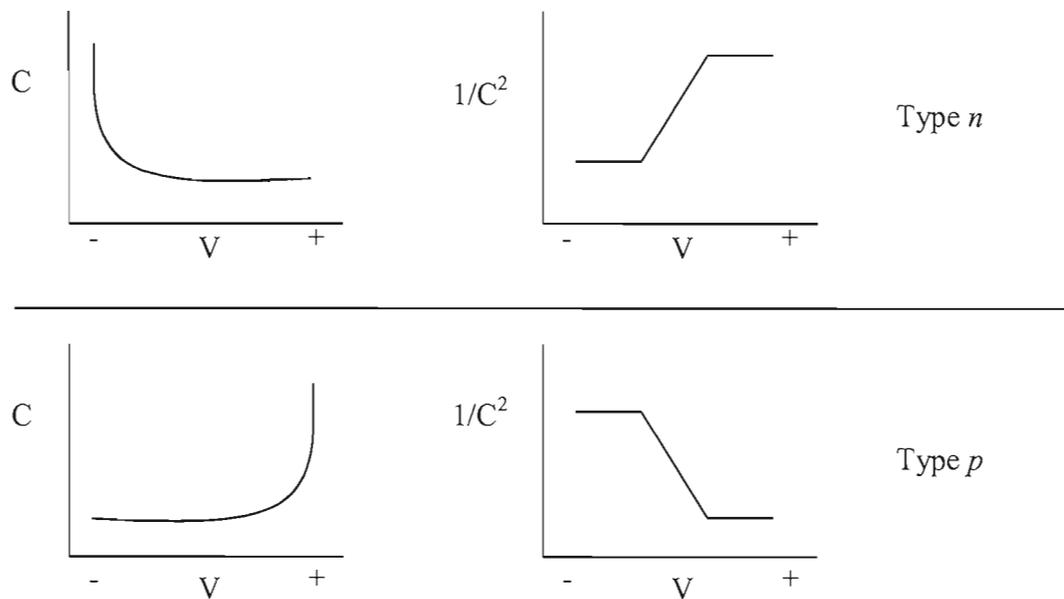
suffisamment élevée pour que le temps de relaxation des états de surface ( $t = R_{ss}C_{ss}$ , où  $R_{ss}$  représente la résistance des états de surface et  $C_{ss}$ , leur capacité) soit supérieur à  $1/f$ .

La figure 4.5 montre la courbe de la capacité en fonction du potentiel (vs ENH) pour deux électrodes fabriquées dans les mêmes conditions, l'une d'entre elles ayant été traitée au KCN. Une fréquence de 516,31 Hz a été utilisée pour obtenir les valeurs de capacité.

Il a été démontré, par Martinez *et al.*<sup>58</sup>, que le type de semi-conductivité du matériau peut être influencé par le ratio  $[In^{3+}]/[Cu^{2+}]$  dans la solution de déposition (déposition potentiostatique dans ce cas). Si le ratio  $[In^{3+}]/[Cu^{2+}]$  est situé entre 0,67 et 1,5, cela devrait donner un type  $n$ , et si ce rapport est plus grand que 1,5 ou plus petit que 0,67, un type  $p$  sera obtenu. Dans ce travail, le ratio  $[In^{3+}]/[Cu^{2+}]$  utilisé dans solution est de 12/8, c'est-à-dire 1,5. Comme le sulfate d'indium est difficile à dissoudre dans l'eau, comparativement au sulfate de cuivre, le ratio en solution est en réalité légèrement inférieur à 1,5. Le semi-conducteur devrait donc être de type  $n$ . L'interprétation de la figure 4.5 indique un comportement de type  $n$  pour les deux films. Par contre, ce comportement est plus prononcé dans le cas du film ayant subi un traitement chimique au KCN. Cette interprétation est basée sur la théorie des condensateurs qui décrit la capacité ( $C$ ) comme étant dépendante de la surface ( $A$ ), de la permittivité du vide ( $\epsilon_0$ ), de la constante diélectrique du matériau ( $\epsilon_r$ ) et de la distance de séparation des deux surfaces chargées, équivalente à l'épaisseur de la zone d'appauvrissement de charges majoritaires dans le cas d'une interface semi-conducteur/électrolyte ( $d$ )<sup>59</sup> :

$$C = \frac{A\epsilon_r\epsilon_0}{d} \quad [4.1]$$

La figure 4.6 montre les courbes théoriques attendues selon le type de semi-conductivité. Comme illustré, lorsqu'une polarisation négative est appliquée à un semi-conducteur de type  $n$ , la capacité tend vers l'infini. Lorsqu'un nombre élevé d'électrons est ajouté à ce matériau, il y a diminution de l'épaisseur de la zone d'appauvrissement de charges négatives ( $d$ ), et donc diminution de la courbure de bande à l'interface semi-conducteur/électrolyte, ce qui a pour effet d'augmenter la capacité. Lorsque le matériau a atteint son potentiel de bandes plates, l'épaisseur de la courbure de bande devient nulle et alors la capacité devient infinie. L'effet inverse se produit lors d'une polarisation positive : la capacité tend vers zéro dû à l'augmentation des courbures de bande (zone d'appauvrissement de charges négatives plus importante). Dans le cas d'un semi-conducteur de type  $p$ , la situation inverse se passe : la capacité tend vers zéro lors d'une polarisation négative et vers l'infinie lorsque la polarisation est suffisamment positive (au potentiel de bandes plates)



**Figure 4.6** Courbe de la capacité et de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel selon la théorie des condensateurs<sup>5</sup>.

#### 4.2.2 Potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ) et densité des porteurs de charge majoritaires ( $N_d$ )

Une fois la capacité déterminée, pour un potentiel et une fréquence donnés, il est possible de tracer la courbe de Mott-Schottky. Comme démontré à la section 2.3.1, cette courbe met en graphique l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel. À l'aide des équations [2.16] à [2.18], le potentiel de bandes plates et la densité des porteurs de charge majoritaires peuvent être calculés. Les droites obtenues pour les deux films étudiés dans la section précédente sont montrées à la figure 4.7. La pente de la droite peut être utilisée pour calculer la densité des porteurs

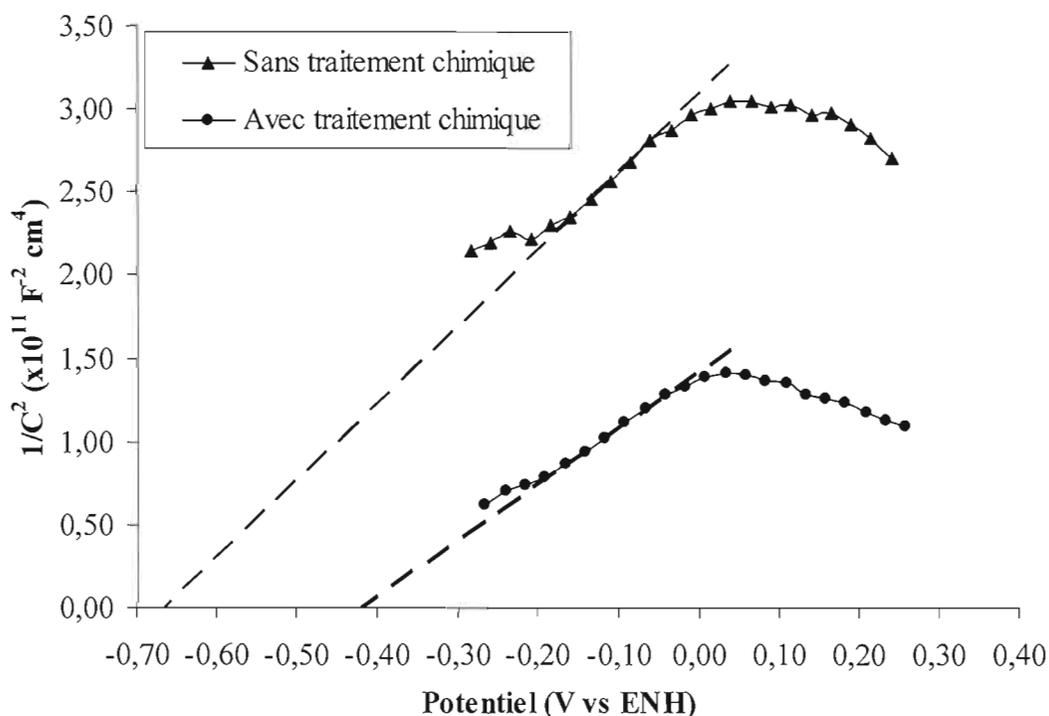


Figure 4.7 Courbes de Mott-Schottky pour deux films de  $\text{CuInS}_2$  préparés à  $-40$  mA, recuits sous vide à  $425^\circ\text{C}$  (1 h) et dont l'un d'eux a subi un traitement chimique au KCN ( $0,25$  M,  $t = 11$  s,  $T = 22^\circ\text{C}$ ). Les films sont immergés dans une solution contenant HT  $10$  mM,  $T_2$   $1$  mM et TBAP  $0,2$  M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V).

**Tableau 4.2 Propriétés physiques et électriques de deux films de CuInS<sub>2</sub> immergés dans une solution contenant HT 10 mM, T<sub>2</sub> 1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% V/V) et DMSO (40% V/V). Films déposés à -40 mA, recuits sous vide à 425°C (1 h) dont l'un d'eux a subi un traitement chimique au KCN (0,25 M, t = 11 s, T = 22°C).**

	Film sans traitement chimique	Film avec traitement chimique
Facteur de rugosité	19	13
Surface électrochimiquement active (cm <sup>2</sup> )	38,0	26,0
Cu/In/S avant traitement	1,01/1,00/1,88	1,43/1,00/2,29
Cu/In/S après traitement	-	0,99/1,00/1,96
Masse du film (mg)	8,6	10,0
Épaisseur du film (µm)	4,5	5,2
N <sub>d</sub> (x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	2,76	3,80
V <sub>bp</sub> (V vs ENH)	-0,69	-0,45

de charge majoritaires et l'abscisse à l'origine sert à déterminer le potentiel de bandes plates. Ces résultats, ainsi qu'une caractérisation des films, sont présentés au tableau 4.2. Il est à noter qu'il est difficile d'évaluer l'effet du traitement chimique puisqu'il s'agit de deux électrodes différentes. L'idéal aurait été d'analyser la même électrode avant et après traitement chimique. Ceci n'a pas été réalisé car à ce moment du projet, il n'était pas encore prouvé que les études par spectroscopie d'impédance ne détruisaient pas les films.

Le film ayant subi un traitement chimique a un potentiel de bandes plates de -0,45 V vs ENH comparativement à -0,69 V pour l'autre film. Ce déplacement vers des potentiels positifs n'est pas un avantage. En effet, le couple rédox utilisé dans notre

laboratoire est électropositif, ce qui veut dire que le potentiel de bandes plates doit être suffisamment négatif pour donner un potentiel en circuit ouvert sous illumination le plus grand possible. Cette variation de  $V_{bp}$  peut être causée par des impuretés créant des états de surface qui peuvent induire un ancrage du niveau de Fermi, et ainsi en modifier la valeur.

La densité des porteurs de charge majoritaires calculée, en tenant compte de la surface électrochimiquement active (équation [2.18]), à  $3,80 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  est trop élevée, la valeur espérée étant de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Ceci implique un comportement relativement métallique (dopage très élevé). Cette valeur de  $N_d$  est non attendue considérant le ratio Cu/In près de l'unité (0,99 avec traitement et 1,01 sans traitement) qui indiquerait un très léger excès d'indium dans le film traité chimiquement. Comme les analyses XPS n'ont pas décelé de cuivre métallique dans le film, ceci peut mener à douter de la validité de l'utilisation de l'équation de Mott-Schottky, qui doit être utilisée seulement dans le cas de semi-conducteurs non-dégénérés. Comme  $N_d$  est de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , cette équation ne décrit pas parfaitement notre système. Par contre, des droites sont tout de même obtenues (Figure 4.7). Un autre aspect à considérer est le calcul de la capacité à l'aide de l'équation [2.14]. Est-il juste de négliger la capacité des couches d'Helmholtz ( $C_{\text{Helmholtz}}$  négligeable dans cette équation lorsque l'épaisseur de cette couche est faible par rapport à celle de la couche diffuse du semi-conducteur) et de Gouy-Chapman ( $C_{G-C}$  négligeable lorsque la concentration de l'électrolyte est élevée) ? Les capacités calculées sur la base des surfaces électrochimiquement actives sont situées entre 0,09 et 0,11  $\mu\text{F cm}^{-2}$  pour le film sans traitement chimique et entre 0,21 et 0,27  $\mu\text{F cm}^{-2}$  pour le film avec traitement chimique. Ces valeurs sont celles attendues pour un semi-conducteur. Si  $C_{\text{Helmholtz}}$  et  $C_{G-C}$  n'étaient pas négligeables, les capacités mesurées ne seraient pas du bon ordre de grandeur. Il faut mentionner également que pour les films déposés potentiostatiquement<sup>38</sup>, analysés par spectroscopie

d'impédance dans une même solution mais à une fréquence de 1030,2 Hz, la densité de porteurs de charge majoritaires se situe à environ  $1,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Cela est du même ordre de grandeur que les valeurs présentées dans le tableau 4.2.

Lors de l'électrodéposition potentiostatique, le potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ) d'un film de  $\text{CuInS}_2$  ayant subi un traitement chimique au KCN (0,5 M à 40°C pendant 2 minutes) était de -0,35 V vs ENH, à une fréquence de 1030,2 Hz<sup>38</sup>. La valeur de  $V_{bp}$  est plus négative pour l'électrodéposition galvanostatique (Tableau 4.2), ce qui devrait impliquer une meilleure performance de la CPE contenant ce film (potentiel en circuit ouvert accru). La fréquence utilisée, qui a généralement une influence sur les valeurs calculées (dispersion de la courbe de Mott-Schottky avec la fréquence), n'est pas la même. Par contre, la différence n'est pas assez significative pour avoir un impact sur la comparaison. En effet, si une fréquence de 1030,2 Hz avait été utilisée au lieu de 516,31 Hz,  $V_{bp}$  aurait été légèrement plus négatif (en considérant une variation avec la fréquence), ce qui serait encore meilleur. Il est intéressant de noter que ces analyses ont été réalisées dans la même solution organique (mêmes solvants, même couple rédox et même concentration) pour faciliter la comparaison. En effet, ces facteurs ont une grande influence sur les valeurs de  $V_{bp}$ . De plus, le type de semi-conductivité et la méthode de préparation des films ont également un impact. C'est pourquoi il est difficile de comparer les valeurs de  $V_{bp}$  à celles rapportées dans la littérature.

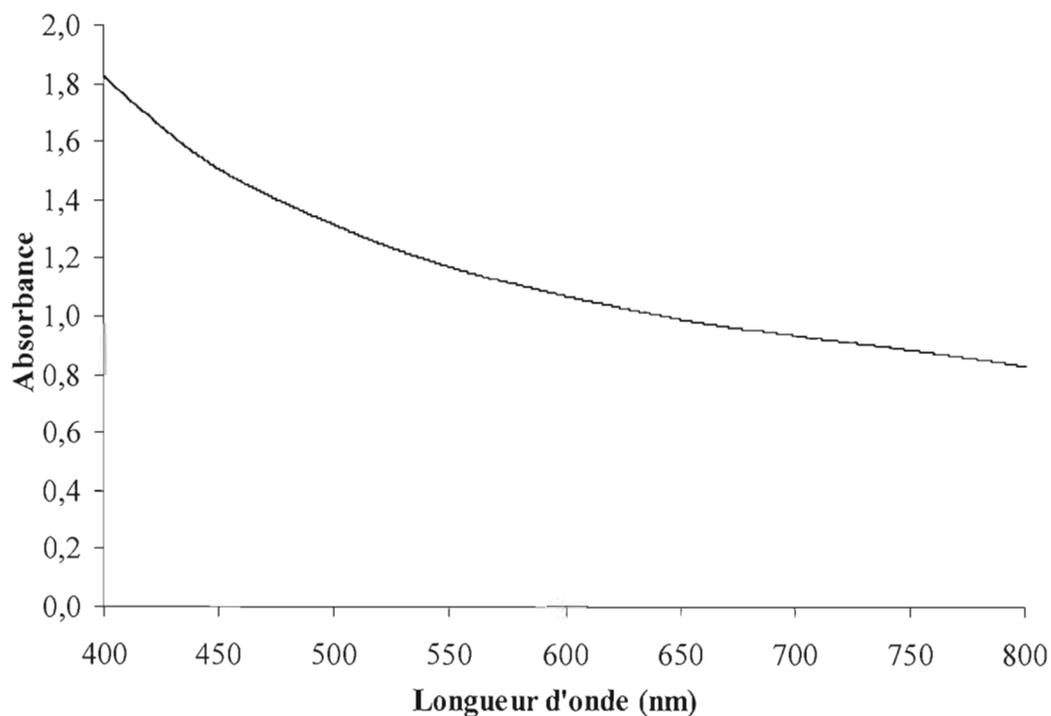
Une méthode de préparation colloïdale du  $\text{CuInS}_2$ <sup>60</sup>, suivie d'un recuit sous vide à 300°C sans attaque chimique, a donné des poudres avec un ratio Cu/In/S de 0,76/1,00/1,46. Le potentiel de bandes plates était de -0,57 V vs ENH et la densité de porteurs de charge majoritaires de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ces valeurs semblent meilleures que les nôtres mais un autre couple rédox a été utilisé pour l'analyse par spectroscopie d'impédance. Par ailleurs, Martinez *et al.*<sup>58</sup> ont fait l'électrodéposition potentiostatique d'un film de  $\text{CuInS}_2$ , suivie d'un recuit sous atmosphère d'azote à

350°C sans attaque chimique, caractérisé par  $N_d = 3,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et  $V_{bp} = -1,04 \text{ V}$  vs ENH. Encore une fois, il est difficile de déterminer si une amélioration a été apportée (bien que cela semble le cas) car les conditions dans lesquelles la spectroscopie d'impédance a été employée ne sont pas mentionnées.

### 4.3 Bande interdite ( $E_g$ )

Une autre caractéristique importante d'un semi-conducteur est la valeur énergétique de sa bande interdite ( $E_g$ ). En connaissant cette valeur, il est possible de déterminer quelle partie du spectre solaire pourrait théoriquement être convertie en électricité. Comme mentionné à la section 2.3.2, la spectroscopie UV/Vis est utilisée pour évaluer  $E_g$ . Pour utiliser cette technique, un film de  $\text{CuInS}_2$  a été électrodéposé à un courant de -10 mA pendant 20 minutes sur du verre rendu conducteur par une mince couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO). Comme la surface de déposition et le type de matériau sont différents dans le cas de l'ITO, le courant appliqué a été ajusté pour donner un film ayant les mêmes caractéristiques que celui déposé sur un substrat de titane. Le temps de déposition a été diminué dans le but d'obtenir un film plus mince qui aurait les mêmes propriétés, mais qui laisserait passer le faisceau lumineux du spectromètre, sans quoi l'analyse désirée ne pourrait pas être réalisée. Après le recuit, l'absorbance de ce film a été mesurée à une vitesse de 1 nm/s. Le traitement chimique au KCN n'a pas été effectué sur les films sur ITO pour étudier l'impact de la quantité de cuivre sur la valeur de la bande interdite. La figure 4.8 présente le spectre obtenu.

Pour calculer  $E_g$ , il faut d'abord déterminer si le mécanisme de transition des électrons est direct ou indirect. Pour ce faire, les équations [2.25] et [2.26] sont utilisées. Deux graphiques de  $(h\nu\alpha)^{2/n}$  en fonction de  $h\nu$  sont tracés, un avec  $n$  égal à 1 et l'autre avec  $n$  égal à 4. Si le premier graphique donne une droite, la transition est



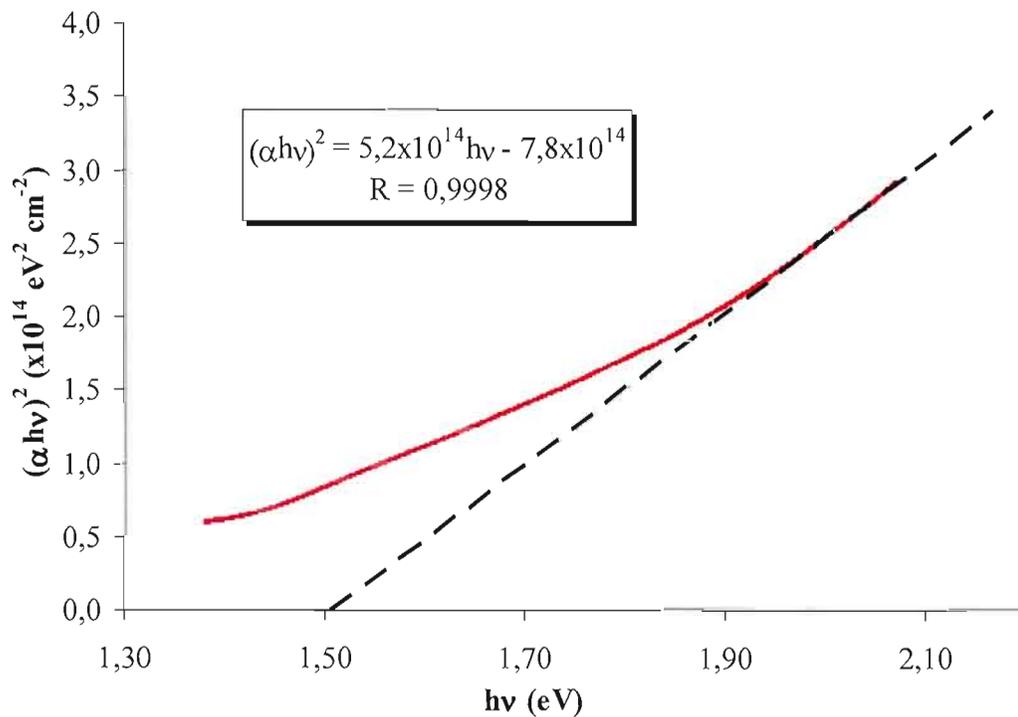
**Figure 4.8 Spectre d'absorbance d'un film de  $\text{CuInS}_2$  déposé sur un verre conducteur (ITO) à -10 mA et recuit sous vide à  $425^\circ\text{C}$  (1 h) sans traitement chimique.**

directe. Par contre, si c'est le deuxième graphique qui donne une droite, il y a transition indirecte.

Comme illustré à la figure 4.9, la transition optique est directe. Il est à noter que les courbes obtenues pour tous les films étaient similaires. Ce type de transition se produit lorsque l'électron passe directement du niveau énergétique maximal de la bande de valence au niveau minimal de la bande de conduction. La déviation de la relation linéaire aux faibles valeurs d'énergie peut être due à la présence d'impuretés dans le film ou encore à des défauts de structure situés à l'intérieur de la bande interdite. De la droite tracée à la figure 4.9, il est possible de calculer la valeur de la bande interdite (en eV) à l'aide de son abscisse à l'origine. Trois films, d'une

épaisseur moyenne de 0,30  $\mu\text{m}$  (calculé à l'aide de l'équation [3.1]) ayant un écart-type de 0,03, ont été fabriqués et analysés dans les mêmes conditions. Les résultats sont présentés au tableau 4.3.

La bande interdite a donc une valeur moyenne de 1,51 eV. Ceci est en accord avec la plupart des valeurs trouvées dans la littérature. En effet,  $E_g$  est répertorié à 1,55 eV pour des monocristaux de  $\text{CuInS}_2$ <sup>21</sup>, mais il y a une légère différence selon la méthode de préparation. Pour Henderson *et al.*<sup>61</sup>, qui ont fabriqué des films de  $\text{CuInS}_2$  par déposition chimique à la vapeur,  $E_g$  est de 1,44 eV. Dans le cas de Klaer *et al.*<sup>28</sup>, l'énergie de la bande interdite est située entre 1,50 et 1,52 eV pour tous les échantillons préparés par pulvérisation d'indium et de cuivre suivie d'une étape de



**Figure 4.9** Graphique de  $(h\nu\alpha)^2$  en fonction de  $h\nu$  (transition directe) pour un film de  $\text{CuInS}_2$  électrodéposé sur une plaque d'ITO à -10 mA et recuit sous vide à 425°C (1 h) sans traitement chimique.

**Tableau 4.3 Propriétés chimique et optique de trois films de  $\text{CuInS}_2$  déposés sur de l'ITO à -10 mA et ayant subi un recuit sous vide à 425°C (1 h).**

	[Cu/In/S]	$E_g$ (eV)	Épaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )
Essai 1	1,18/1,00/1,10	1,42	0,31
Essai 2	1,30/1,00/1,17	1,51	0,26
Essai 3	2,03/1,00/2,00	1,61	0,31
Moyenne		$1,51 \pm 0,09$	$0,30 \pm 0,03$

sulfuration. Lors de l'électrodéposition potentiostatique de films de  $\text{CuInS}_2$  dans notre laboratoire, la valeur obtenue était de 1,45 eV<sup>38</sup>. Il semble donc que la méthode de préparation des films semi-conducteurs affecte très peu la valeur de  $E_g$ .

Nous notons qu'il semble y avoir une corrélation entre le ratio de cuivre dans le matériau déposé et la valeur de la bande interdite. En effet, plus le ratio de cuivre est important, plus  $E_g$  est grande. Cette observation va à l'encontre des résultats obtenus par Ortega-Lopez et Morales-Acevedo<sup>62</sup> qui préparent les films de  $\text{CuInS}_2$  par pulvérisation réactive sur du verre (films dont les épaisseurs varient entre 0,6 et 0,8  $\mu\text{m}$ ) et qui indiquent que  $E_g$  diminue lorsque le ratio Cu/In dans le film augmente, avec 1,45 eV lorsque le ratio est de 1,2 à 1,53 eV lorsqu'il est de 0,8. Ils attribuent cette tendance à la dégénérescence des porteurs de charge majoritaires due à l'augmentation des défauts de structure dans la maille lorsque le ratio Cu/In augmente dans le film. En autres mots, comme la structure n'est pas homogène il peut y avoir plusieurs différents niveaux donneurs dans le matériau qui influence la valeur de  $E_g$ .

Pour notre part, cette contradiction est peut-être due au substrat utilisé dans les analyses par spectroscopie UV/visible. Comme l'ITO a été utilisé et qu'il contient de l'indium, si le film manque d'homogénéité, il se peut qu'une partie de l'indium, observé par EDAX, provienne du substrat et fausse les ratios calculés.

## CHAPITRE V

### ÉTUDES PRÉLIMINAIRES DE CPE DE CONFIGURATION $n\text{-CuInS}_2$ | PVdF (20% massique) / DMF/DMSO (60%/40% volumique), CsT 1,3 M/T<sub>2</sub> 0,13 M (80 % massique) | ITO

Les cellules photovoltaïques électrochimiques ont habituellement un comportement de diode dans l'obscurité. Pour un semi-conducteur de type  $n$ , les électrons, qui sont les porteurs de charge majoritaires, génèrent un courant lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est plus négatif que le potentiel de bandes plates ( $V_{bp}$ ) du matériau (accumulation de charges négatives causant la réduction de l'espèce oxydée du couple rédox). À des potentiels plus négatifs, l'accumulation d'électrons dans la bande de conduction est plus importante et le courant est plus élevé. Par contre, lorsque le potentiel appliqué est plus positif que  $V_{bp}$ , le courant lié aux porteurs de charge minoritaires (trous pour un semi-conducteur de type  $n$ ) est à peu près nul dû à leur très faible densité dans la bande de valence, dans l'obscurité. Ce comportement rectificateur implique donc un courant plus élevé dans la zone de potentiel cathodique que dans la zone anodique. Ceci est vrai jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour qu'un effet tunnel apparaisse (passage d'électrons de l'espèce réduite du couple rédox à la bande de conduction du semi-conducteur à travers la bande interdite). Le courant anodique augmente alors drastiquement. Ce comportement de diode permet de caractériser la qualité de la jonction semi-conducteur/électrolyte.

Deux CPE de configuration  $n\text{-CuInS}_2$  | PVdF (20% massique) / DMF/DMSO (60%/40% volumique), CsT 1,3 M/T<sub>2</sub> 0,13 M (80 % massique) | ITO ont été

assemblées. Les électrodes semi-conductrices utilisées dans ces piles ont été obtenues par électrodéposition en respectant les conditions optimisées précédemment, c'est-à-dire un courant de -40 mA dans une solution aqueuse contenant 8/12/400 mM de  $\text{Cu}^{2+}/\text{In}^{3+}/\text{S}^{2-}$  et un recuit sous vide à une température de 425°C. Par contre, le prétraitement du substrat de titane n'était pas le même dans les deux cas. L'un d'eux a subi un prétraitement au HF/HNO<sub>3</sub> pour améliorer l'adhérence du film à la surface. Des analyses EDAX ont été effectuées pour connaître les ratios de cuivre, d'indium et de soufre contenus dans le matériau. Les conditions de préparation des électrodes, ainsi que les ratios calculés par EDAX, sont résumés dans le tableau 5.1.

La première constatation est qu'un grand excès de cuivre a été retrouvé dans le film traité au HF/HNO<sub>3</sub>. Mentionnons qu'un excès de cuivre a été observé dans tous les

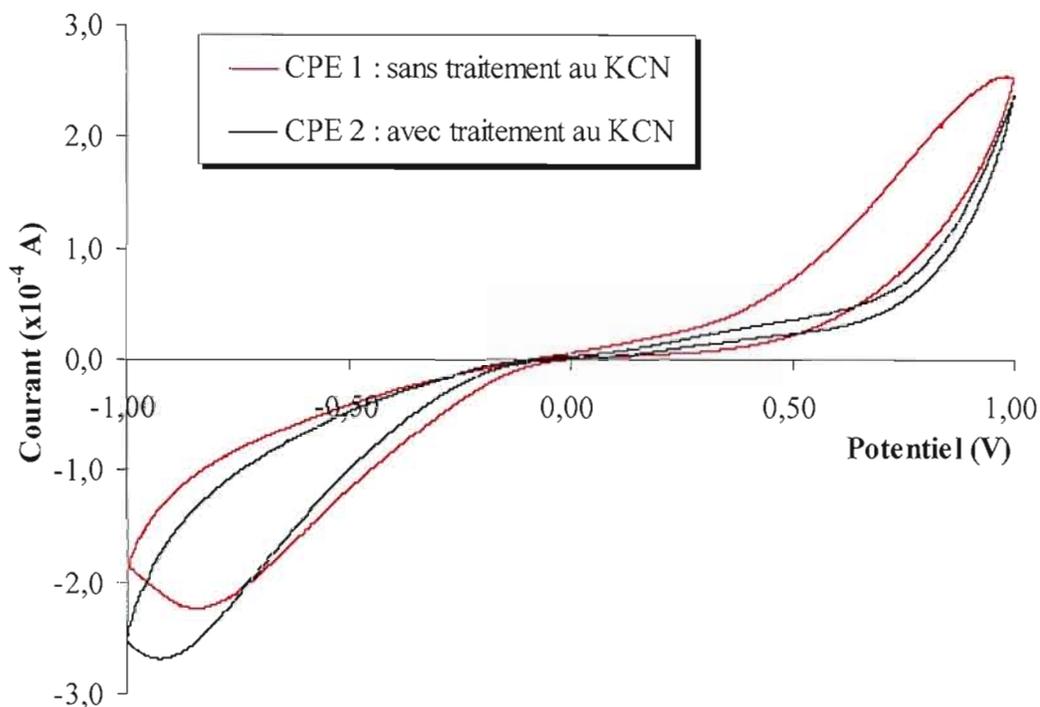
**Tableau 5.1 Paramètres de préparation et caractérisation chimique des semi-conducteurs contenus dans les CPE.**

	CPE 1	CPE 2
Prétraitement du substrat de titane	2 min aux ultrasons dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; 30 s dans l'acide sulfochromique	Traitement de 10 s dans HF/HNO <sub>3</sub> (2%/20%); 2 min aux ultrasons dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; 30 s dans l'acide sulfochromique
Courant de déposition	-40 mA	-40 mA
Recuit	Sous vide à 425°C	Sous vide à 425°C
Traitement chimique	-	KCN 0,25 M pendant 16 s à 22°C
[Cu/In/S] avant KCN	1,01/1,00/1,88	2,04/1,00/1,70
[Cu/In/S] après KCN	-	0,90/1,00/1,22

films ayant subi ce prétraitement. Ceci pourrait être expliqué par le fait que cette solution acide change la rugosité du substrat et ainsi la densité de courant appliquée durant la déposition. Cette hypothèse repose sur la figure 3.13 qui compare la surface de l'ancien substrat de titane avec celle du nouveau titane et celle du nouveau titane traitée au HF/HNO<sub>3</sub>. La surface de l'ancien titane semble encore plus rugueuse que celle du nouveau titane traitée à l'acide. Ceci impliquerait que pour un même courant, la densité de courant appliquée serait plus élevée sur le nouveau titane que sur l'ancien. Le tableau 3.2 indique clairement l'augmentation de l'excès de cuivre lorsque le courant appliqué augmente. De plus, comme il a été montré au tableau 3.1, le courant de déposition a un impact sur l'épaisseur moyenne du film. Comme elle est plus grande pour ce film (5,4 µm comparativement à 4,5 µm pour le film sans traitement au HF/HNO<sub>3</sub>), il est possible que la densité de courant réelle appliquée au système soit plus grande.

Pour éliminer cet excès de cuivre, un traitement chimique a donc été effectué sur l'électrode contenue dans la CPE 2. Une solution de KCN 0,25 M à température ambiante a été utilisée pour un trempage d'une durée de 16 secondes. Ce traitement a permis de créer une déficience en cuivre dans le matériau : le ratio Cu : In est passé de 2,04 à 0,90. Selon la théorie, cette déficience devrait favoriser un comportement semi-conducteur de type *n*.

La figure 5.1 montre les voltampérogrammes cycliques (deuxième cycle) des deux CPE obtenus dans l'obscurité à une vitesse de balayage de 5 mV s<sup>-1</sup>. Pour déterminer de quel type de semi-conducteur il s'agit (*n* ou *p*), le facteur de rectification ( $R_{\text{rect}}$ ) est calculé, à différents potentiels, à l'aide de l'équation [2.27]; ces valeurs sont montrées au tableau 5.2. La majorité des valeurs semblent pointer vers une semi-conductivité de type *n* ( $R_{\text{rect}} > 1$ ). Le facteur de rectification de la CPE 2, contenant l'électrode



**Figure 5.1** Voltampérogrammes cycliques (2<sup>e</sup> cycle) de CPE de configuration  $n$ -CuInS<sub>2</sub> | PVdF (20%), DMF/DMSO (60/40), CsT 1,30 M / T<sub>2</sub> 0,13 M (80%) | ITO, à une vitesse de balayage de 5 mV s<sup>-1</sup> dans l'obscurité.

ayant subi un traitement chimique au KCN, est plus élevé que celui de la CPE 1. Cela montre l'impact du ratio Cu : In dans le matériau. Comme prévu, avec une légère déficience en cuivre, le semi-conducteur de la CPE 2 montre un meilleur comportement de type  $n$ . Ceci va dans le même sens que les résultats obtenus précédemment dans notre laboratoire. En effet, ces études ont montré que le facteur

**Tableau 5.2** Valeurs calculées des facteurs de rectification des CPE étudiées.

Facteur de rectification	CPE 1	CPE 2
à 0,5 V	1,43	2,82
à 1,0 V	0,81	1,07

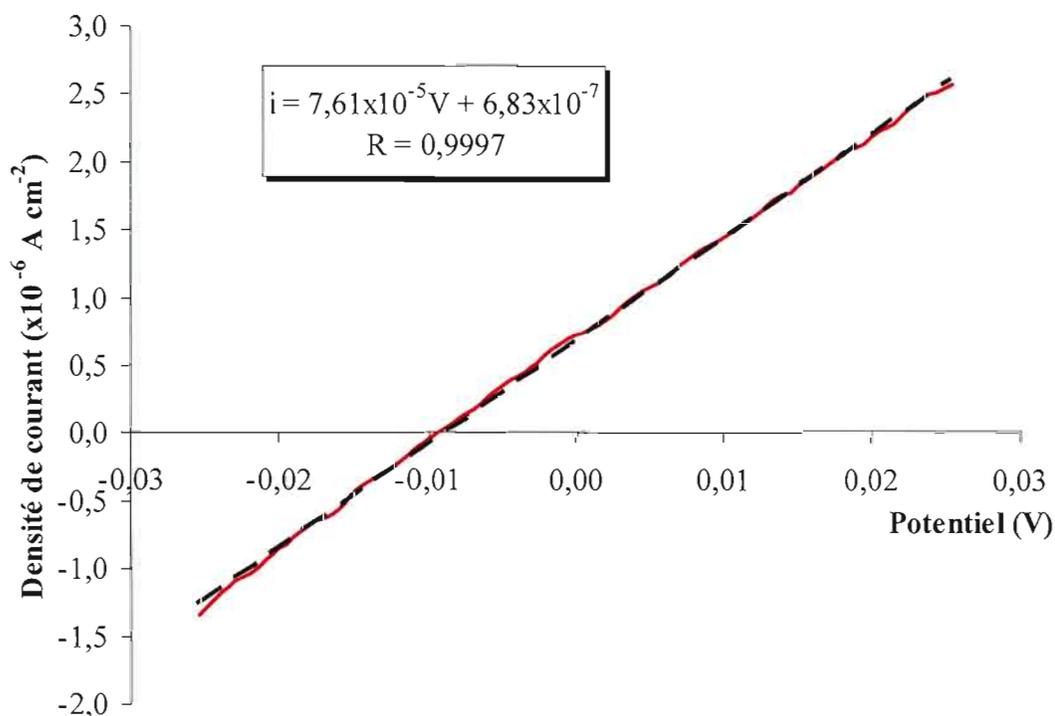
de rectification est plus élevé lorsque l'électrode préparée par déposition potentiostatique a subi un traitement chimique au KCN<sup>38</sup>. Ces faibles valeurs de  $R_{\text{rect}}$  sont probablement reliées à la densité des porteurs de charge majoritaires ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , semi-conducteur très dopé). De plus, si le gel dans la pile est desséché, il y aura une diminution du mouillage des électrodes et la surface de contact entre le semi-conducteur et l'électrolyte sera également plus faible.

D'autres informations peuvent être tirées des courbes I-V de la figure 5.1, comme la résistance shunt ( $R_{\text{sh}}$ ), la densité de courant d'échange ( $i_0$ ) et le facteur d'idéalité de la diode ( $n$ ) qui donne une idée de la qualité de la jonction entre l'électrode semi-conductrice et l'électrolyte gel. Ces paramètres peuvent être calculés à l'aide de l'équation suivante<sup>63</sup> :

$$i = i_0 \left[ \exp - \frac{e(V - IR_s)}{nkT} - 1 \right] + \frac{(V - IR_s)}{R_{\text{sh}} A} \quad [5.1]$$

où  $e$  est la charge d'un électron ( $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ),  $R_s$  la résistance en série ( $\Omega$ ),  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K) et  $A$  l'aire de l'interface semi-conducteur/électrolyte ( $\text{cm}^2$ ). Cette équation définit le comportement de la région cathodique de la courbe courant-potential d'une CPE dans l'obscurité.

À l'aide de l'équation [5.1], il est possible de calculer la valeur de la résistance shunt de la cellule en utilisant la portion linéaire de la courbe I-V dans la zone près de 0 V. Dans cette situation, le premier terme de l'équation est négligeable et la pente de la droite est égale à l'inverse de  $R_{\text{sh}}$  multiplié par la surface si l'on porte en graphique la densité de courant en fonction du potentiel. La figure 5.2 montre cette portion de courbe pour la CPE 2 qui contient le semi-conducteur traité au KCN. Les valeurs de



**Figure 5.2 Densité de courant en fonction du potentiel pour la CPE 2 étudiée dans l'obscurité (vitesse de balayage :  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ), près de 0 V.**

$R_{\text{sh}}$  calculées pour les deux CPE, présentées au tableau 5.3, sont de  $28 \text{ k}\Omega$  sans traitement et de  $46 \text{ k}\Omega$  avec traitement chimique au KCN. Comme indiqué précédemment (section 2.4.2), la résistance shunt est une résistance parallèle qui peut être causée, entre autres, par une fuite de courant aux joints de grains d'un semi-conducteur polycristallin. Idéalement, cette valeur devrait être infinie, ce qui n'est pas le cas ici. Ceci peut indiquer un nombre relativement élevé de joints de grains dans le matériau, ce qui aura pour effet d'augmenter la probabilité de recombinaisons électrons/trous sous illumination. Ces résultats sont en accord avec les faibles valeurs de  $R_{\text{rect}}$  qui suggèrent une jonction semi-conducteur/électrolyte loin de l'idéalité. Par contre,  $R_{\text{sh}}$  semble augmenter après le traitement chimique au KCN. Ceci indiquerait une amélioration de la qualité de la jonction.

**Tableau 5.3 Valeurs de la résistance shunt ( $R_{sh}$ ), de la densité de courant d'échange ( $|i_0|$ ) et du facteur d'idéalité de la diode ( $n$ ) de la jonction semi-conducteur/électrolyte des CPE étudiées dans l'obscurité. Les valeurs sont tirées des courbes I-V (2<sup>e</sup> cycle)<sup>a</sup>.**

	CPE 1	CPE 2
$R_{sh}$ (k $\Omega$ )	28	46
$ i_0 $ ( $\mu A/cm^2$ )	8,0	2,7
$n$	3,2	2,6

<sup>a</sup>Surface de contact du semi-conducteur : 0,28 cm<sup>2</sup>.

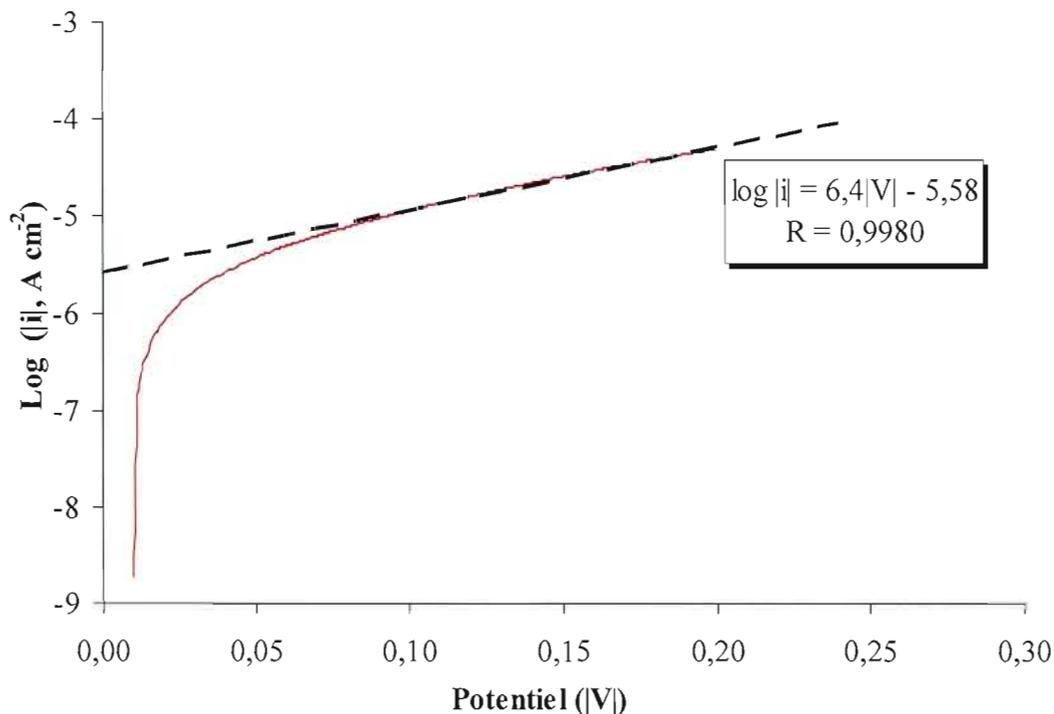
Lorsque  $|V| > 3 kT/e$ , le dernier terme de l'équation [5.1] peut être négligé; celle-ci devient alors :

$$i = i_o \left[ \exp - \frac{e(V - IR_s)}{nkT} \right] \quad [5.2]$$

À de très faibles courants, le terme  $IR_s$  devient négligeable. À ce moment, la courbe de  $\ln |i|$  en fonction du potentiel (ou  $\log |i|$  en fonction du potentiel) devient linéaire :

$$\log |i| = \log |i_o| + \frac{e|V|}{2,303nkT} \quad [5.3]$$

La figure 5.3 montre la droite tracée à l'aide de l'équation [5.3] pour la CPE 2. Il est donc possible de déterminer la densité de courant d'échange ( $|i_0|$ ) à l'aide de l'ordonnée à l'origine et le facteur d'idéalité de la diode ( $n$ ) par la pente de la droite. Ces valeurs sont présentées au tableau 5.3 et donnent une indication sur la qualité de la jonction semi-conducteur/électrolyte gel. Mentionnons que le facteur d'idéalité pour une diode parfaite est de 1; des valeurs de 3,2 et 2,6 indiquent que la jonction est non-idéale (de meilleure qualité pour la CPE contenant le semi-conducteur traité au



**Figure 5.3** Log  $|i|$  en fonction de  $|V|$  pour la CPE 2 (2<sup>e</sup> cycle), étudiée dans l'obscurité.

KCN, en accord avec les résultats précédents). Ces valeurs sont toutefois prometteuses. En effet, Kazmerski et Sanborn<sup>64</sup> ont rapporté que pour une pile solaire contenant une homojonction de semi-conducteurs de  $\text{CuInS}_2$  polycristallins ( $n\text{-CuInS}_2 \mid p\text{-CuInS}_2$ ),  $n$  était d'environ 2,3. De plus, les expériences réalisées dans notre laboratoire<sup>38</sup> pour le même semi-conducteur, mais électrodéposé potentiostatiquement, indiquent que le paramètre  $n$  après traitement au KCN est de 6,8. Par ailleurs, les valeurs de  $|i_0|$  calculées étaient de  $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour un film sans traitement chimique et de  $4,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  avec traitement au KCN. Ces valeurs sont plus élevées que les nôtres (qui varient de  $8,0$  à  $2,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et montrent également que la densité de courant d'échange diminue avec le traitement au KCN. Cela indique que le courant de fuite diminue et que l'interface est de meilleure qualité.

## CHAPITRE VI

### CONCLUSION

Ce travail a porté sur le développement d'une nouvelle méthode de préparation du semi-conducteur  $\text{CuInS}_2$  en film mince sur un substrat de titane utilisé dans une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE). Le fonctionnement de cette CPE repose sur une jonction entre le semi-conducteur de type  $n$  et un électrolyte gel. Le choix du  $\text{CuInS}_2$  découle de ses caractéristiques optiques intéressantes, comme sa bande interdite optimale (1,5 eV), qui permet un meilleur recouvrement avec le spectre solaire, et son coefficient d'absorptivité élevé ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) qui fait en sorte que 99% de la lumière est absorbée à l'intérieur de  $1 \mu\text{m}$  du semi-conducteur. De plus, sa toxicité est faible. Dans notre laboratoire, ce matériau a déjà été préparé par électrodéposition potentiostatique sur un substrat de titane dans un bain contenant du sulfate de cuivre, du sulfate d'indium, du thiosulfate de sodium et de l'acide tartarique, suivie d'un recuit sous atmosphère d'azote pour augmenter la cristallinité du matériau et d'un traitement chimique au KCN pour diminuer l'excès de cuivre. L'intérêt pour cette méthode de préparation vient du fait qu'elle est simple et peu coûteuse. Par contre, certains problèmes sont survenus : le composé formé était loin de la stœchiométrie et contenait des impuretés, la densité des porteurs de charge majoritaires était trop élevée et conférait au matériau un comportement trop métallique, le potentiel de bandes plates était trop positif et l'interface entre le semi-conducteur et l'électrolyte gel était mauvaise. Dans le but d'enrayer ces problèmes, une électrodéposition galvanostatique a été effectuée. Lorsque le potentiel est

constant, le courant varie, ce qui implique une variation de la vitesse de transfert de charge. L'hypothèse était donc qu'en appliquant un courant constant, la vitesse de transfert de charge serait stable et la composition du film serait plus près de l'idéalité. Comme la cristallinité et la pureté du semi-conducteur ont un impact majeur sur sa performance en CPE, un recuit sous vide a été effectué. De plus, pour diminuer l'excès de cuivre dans le matériau, et donc la densité des porteurs de charge majoritaires, un traitement au KCN plus doux a été investigué.

Les analyses DRX ont montré que le  $\text{CuInS}_2$  formé, et recuit sous atmosphère d'azote à  $450^\circ\text{C}$ , était de structure tétragonale chalcopyrite caractérisée par les paramètres de maille  $a = b = 5,549 \text{ \AA}$  et  $c = 11,02 \text{ \AA}$  (pour les films optimisés). Ces analyses indiquent également que le pourcentage de la phase  $\text{CuInS}_2$  dans l'échantillon et son taux de cristallinité augmentent avec la valeur du courant de déposition et que les films contiennent quelques impuretés cuivrées telles que  $\text{Cu}_3\text{InS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Par ailleurs, les analyses EDAX montrent que tous les films possèdent un excès de cuivre, qui augmente avec le courant de déposition jusqu'à  $-50 \text{ mA}$ . Ce résultat non attendu démontre que le mécanisme de déposition proposé dans la littérature n'est probablement pas applicable dans le cas d'une électrodéposition galvanostatique. Le courant de déposition optimal est de  $-40 \text{ mA}$ , considérant qu'il permet d'obtenir des films homogènes possédant des pourcentages de  $\text{CuInS}_2$  et de cristallinité intéressants.

Les analyses DRX et XPS ont permis d'optimiser les conditions de recuit des films de  $\text{CuInS}_2$  : un recuit sous vide à  $425^\circ\text{C}$  permet d'obtenir des films plus cristallins, pratiquement non-oxydés et plus purs. Alors qu'un excès de cuivre est observé dans la masse du matériau déposé, c'est plutôt un excès d'indium qui est obtenu en surface. Cela pourrait indiquer que la composition des films varie avec l'épaisseur déposée.

Le traitement des films de  $\text{CuInS}_2$  au KCN permet de diminuer leur proportion en cuivre, pouvant passer d'un excès à une déficience, nécessaire à l'obtention d'un matériau de type  $n$ . Les conditions optimales sont les suivantes : KCN 0,25 M à 22°C, pendant environ 10 secondes. Dans ces conditions, les films possèdent un facteur de rugosité d'environ 13 et présentent les caractéristiques semi-conductrices suivantes : densité de porteurs de charge majoritaires très élevée ( $\sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) et potentiel de bandes plates de l'ordre de -0,45 V vs ENH lorsque déterminé dans une solution contenant HT 10 mM,  $T_2$  1 mM et TBAP 0,2 M dans les solvants DMF (60% v/v) et DMSO (40% v/v).

Les analyses par spectroscopie UV/Vis ont permis de déterminer le niveau de la bande interdite à 1,51 eV. Ceci est comparable à la théorie qui indique une valeur d'environ 1,50 eV.

Deux CPE de configuration  $n\text{-CuInS}_2$  | PVdF (20% massique) / DMF/DMSO (60%/40% volumique), CsT 1,3 M/ $T_2$  0,13 M (80 % massique) | ITO ont été assemblées, puis caractérisées dans l'obscurité. L'une des piles contenait un film semi-conducteur traité au KCN pour fin de comparaison. Il a été déterminé que la semi-conductivité était bel et bien de type  $n$ , comme attendue, avec un facteur de rectification (à 0,5 V) de 1,43 avant traitement chimique et de 2,82 après. La densité de courant d'échange a été calculée à  $8,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  avant le traitement chimique et à  $2,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  après. De plus, la résistance shunt, qui devrait idéalement être infinie, est passée de 28 k $\Omega$  à 46 k $\Omega$  et le facteur d'idéalité de la diode, de 3,2 à 2,6 avec le traitement au KCN.

Malgré le fait que le traitement chimique au KCN ne soit pas parfaitement contrôlable, ces résultats indiquent que les films ayant subi le traitement montrent une interface de meilleure qualité entre le semi-conducteur et l'électrolyte gel.

Lors de la déposition potentiostatique, la structure du  $\text{CuInS}_2$  a été déterminée comme étant tétragonale sphalerite avec un excès de cuivre inférieur à celui obtenu par la déposition galvanostatique. Les pourcentages de phase  $\text{CuInS}_2$  et de cristallinité sont similaires, après qu'une étape de dissolution prolongée du sulfate d'indium ait été mise au point dans ce travail. Par ailleurs, le RF est environ 4 fois supérieur lors de l'électrodéposition galvanostatique. De plus, les paramètres de diode dans l'obscurité (densité de courant d'échange, résistance shunt et facteur d'idéalité de la diode) indiquent que l'interface semi-conducteur/ électrolyte gel est améliorée dans ce travail. Enfin, le potentiel de bandes plates de  $-0,45 \text{ V}$  vs ENH obtenu dans ce travail, comparativement à  $-0,35 \text{ V}$  vs ENH pour la méthode potentiostatique, indique que le photovoltage pourrait être accru d'environ  $0,1 \text{ V}$  en utilisant la méthode galvanostatique.

Il reste encore des travaux à faire pour caractériser le semi-conducteur  $\text{CuInS}_2$ . Entre autres, une caractérisation des CPE sous illumination s'impose. Ceci permettrait de connaître l'efficacité de la pile à transformer l'énergie solaire en électricité, le potentiel en circuit ouvert (photovoltage) et le courant en court circuit (photocourant).

## BIBLIOGRAPHIE

1. PEARCE, J. *Futures*, 34, 663 (2002).
2. BECQUEREL, A. E. « Recherche sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen de courant électrique », *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 9, 145, (1839).
3. MICKEY, C. D. *J. Chem. Educ.* , 58, 418 (1981).
4. BARD, A. J. et FAULKNER, L. R. « Electrochemical Methods : Fundamentals and Application », Wiley and Sons, 833 (2001).
5. MARSAN, B. « Énergie électrochimique », notes de cours photocopées, CHI7461, Université du Québec à Montréal (2003).
6. BAUMANN, A., BHARGAVA Y., LIU Z. X., NEMET, G. et WILCOX, J. *Photovoltaic technology review*, MSE/C226 (2004).
7. CARLSON, D. E et WONSKI, C. R. *Appl. Phys. Lett.*, 28, 671 (1976).
8. MICKELSEN, R. A. et CHEN, W. S. *Appl. Phys. Lett.*, 36, 371 (1980).
9. GROETZBERG, A., HEBLING, C. et SCHOCK, H. W. « Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook, Reports : Review Journal », *Mater. Sci. Eng.*, R 40, pp 1-46 (2003).
10. PARKINSON, B. *J. Chem. Educ.* , 60, 338 (1983).
11. DATTA, J. et BHATTACHARY, C. *Mater. Chem. Phys.*, 89, 170 (2005).
12. GERISHER, H. *Electrochim. Acta*, 35, 1677 (1990).
13. NOUFI, R., TENCH, D. et WARREN, L. F. *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2709 (1980).
14. BARD, K. A. et KOHL, P. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 603 (1979).

15. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 80<sup>e</sup> edition, 1999-2000.
16. MARSAN, B. et PHILIAS, J-M. *Electrochim. Acta*, 44, 2915 (1999).
17. MARSAN, B. et PHILIAS, J-M. *Electrochim. Acta*, 44, 2351 (1999).
18. MARSAN, B., Li, H. et RENARD, I. *Electrochim. Acta*, 48, 831 (2003).
19. PATHAN, H. M. et LOKHANDE, C. D. *Appl. Surf. Sci.*, 239, 11 (2004).
20. McCLUNE, W. F. « Powder Diffraction File of Inorganic Phases, Standard 27-159 », *JCPDS International Center for Diffraction Data*, Swarthmore (1979).
21. SHAY, J. L. et WERNICK, J. H. « Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications », Oxford; New York : Pergamon Press, page 6 (1975).
22. MIROVSKY, Y., CAHEN, D., HODES, G. et TENNE, R. *Sol. Energy Mater.*, 4, 169 (1981).
23. ROBBINS, M., BACHMANN, K. J., LAMBRECHT, V. G., THIEL, F. A., THOMSON, J., VADIMSKY, R. G., MENEZES, S., HELLER, A. et MILLER, B. *J. Electrochem. Soc.*, 125, 831 (1978).
24. LEWERENZ, H.J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83, 395 (2004).
25. GOSLOWSKY, H., FIECHTER, S., KÖNENKAMP, R. et LEWERENZ, H. J. *Sol. Energy Mater.*, 13, 221 (1986).
26. KLAER, J., BRUNS, J., HENNINGER, R., TÖPPER, K., KLENK, R., ELLMER, K. et BRÄUNIG, D. *Proceedings of 2nd World Conference and Exhibition on PVSEC*, 537 (1998).
27. MILES, R.W., RAMAKRISHNA REDDY, K.T. et FORBES, I. *J. Cryst. Growth*, 198, 316 (1999).
28. KLAER, J., BRUNS, J., HENNINGER, R., SIEMER, K., KLENK, R., ELLMER, K. et BRÄUNIG, D. *Semicond. Sci. Technol.*, 13, 1456 (1998).
29. HODES, G., ENGELHARD, T., TURNER, J.A. et CAHEN, D. *Sol. Energy Mater.*, 12, 211 (1985).
30. HERRERO, J. et ORTEGA, J. *Sol. Energy Mater.*, 20, 53 (1990).

31. HODES, G. et CAHEN, D. *Sol. Cells*, 16, 245 (1986).
32. HODES, G., ENGELHARD, T., CAHEN, D., KAZMERSKI, L. L. et HERRINGTON, C. R. *Thin Solid Films*, 128, 93 (1985).
33. SCHIMMEL, M. I. et WENDT, H. *Electrochemical Society Proceedings*, 20, 16 (1997).
34. YUKAWA, T., KUWABARA, K. et KOUMOTO, K. *Thin Solid Films*, 280, 160 (1996).
35. YUKAWA, T., KUWABARA, K. et KOUMOTO, K. *Thin Solid Films*, 286, 151 (1996).
36. BHATTACHARYA, R. N., CAHEN, D. et HODES, G. *Sol. Energy Mater.*, 10, 41 (1984).
37. NAKAMURA, S. et YAMAMOTO, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 49, 415 (1997).
38. PAYMENT, F. « Électrodéposition du semi-conducteur ternaire  $\text{CuInS}_2$  pour utilisation dans une cellule photovoltaïque électrochimique », mémoire de maîtrise, UQAM, 2003, 134 pages.
39. WEBER, M., SCHEER, R., LEWERENZ, H. J., JUNGBLUT, H. et STÖRKEL, U. *J. Electrochem. Soc.*, 149, G77 (2002).
40. OGAWA, Y., JÄGER-WALDAU, A., HUA, T. H., HASHIMOTO, Y. et Ito, K. *Applied Surface Science*, 92, 232 (1996).
41. GUILLÉN, C. et HERRERO, J. *J. Electrochem. Soc.*, 141, 225 (1994).
42. PERN, F. J., NOUFI, R., MASON, A. et FRANZ, A. *Thin Solids Films*, 202, 99 (1991).
43. SCHIMMEL, M., DE TACCONI, N. et REJASHWAR, K. *J. Electroanal. Chem.*, 453, 187 (1998).
44. YUKAWA, T., KUWABARA, K. et KOUMOTO, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 49, 415 (1997).
45. NAKAMURA, N. et YAMAMOTO, A. *Thin Solid Films*, 280, 160 (1996).

46. CATTARIN, S., DIETZ, N. et LEWERENZ, J. *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1095 (1994).
47. BARD J.A *J. Phys. Chem.*, 86, 172 (1982)
48. CHANDRA, S. et PANDEY, R. K. *Phys. Stat. Sol.*, 72, 415 (1982)
49. KRUNKS, M., BIJAKINA, O., VAREMA, T., MIKLI, V. et MELLIKOV, E., *Thin Solid Films*, 338, 125 (1999).
50. BINSMA, J. J. M. et VAN DER LINDEN, H. A., *Thin Solid Films*, 97, 237 (1982).
51. KANZARI, M. et REZIG, B., *Semicond. Sci. Technol.*, 15, 335 (2000).
52. POOLLA, R. R., THANGARAJ, R., SHARMA, A. K. et AGNIHOTRI, O. P. *Sol. Cells*, 14, 123 (1985).
53. KRUNKS, M., BIJAKINA, O., VAREMA, T., MIKLI, V. et MELLIKOV, E. *Thin Solid Films*, 338, 125 (1999).
54. SUBBA RAMAIAH, K. et SUNDARA RAJA, V. *J. Mater. Science*, 10, 145 (1999).
55. HERRERO, J. et ORTEGA, J. *Sol. Energy Mater.*, 20, 53 (1990).
56. YUKAWA, T., KUWABARA, K. et KOUMOTO, K. *Thin Solid Films*, 286, 151 (1996).
57. SCHEER, R. et LEWERENZ, J. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 12, 56 (1994).
58. MARTINEZ, A. M., ARRIAGA, L. G, FERNANDEZ, A. M. et CANO, U. *Mater. Chem. Phys.*, 88, 417 (2004).
59. BENSON, H., SÉGUIN M., VILLENEUVE, B. et MARCHETERRE, B. « Physique : Électricité et Magnétisme, 2<sup>e</sup> éditions », Renouveau pédagogique Inc., pp. 105-119 (1999).
60. COURTEL, F., HAMMAMI, A., PAYNTER, R. W., MARSAN, B. et MORIN, M. « Films semi-conducteurs  $\text{CuInS}_2$  pour application en cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) », Journées d'électrochimie 2005, St Malo, 5-8 juillet 2005.

61. HENDERSON, D. O., MU, R., A. UEDA, WU, M. H., GORDON, E. M., TUNG, Y. S., HUANG, M., KEAY, J., FELDMAN, L. C., HOLLINGSWORTH, J. A., BUHRO, W. E., HARRIS, J. D., HEPP, A. F. et RAFFAELLE, R. P. *Mater. Des.*, 22, 585 (2001).
62. ORTEGA-LOPEZ, M. et MORALES-ACEVEDO, A. *Thin Solid Films*, 330, 96 (1998).
63. MARSAN, Benoît. « Cellules photovoltaïques électrochimiques à électrolyte polymère de configuration  $n$ -CdSe // POE modifié- $M_2S/xS$  // ITO », Thèse de doctorat, INRS, 1988, 200 pages.
64. KAZMERSKI L. L. et SANBORN G. A. *J. Appl. Phys.*, 48, 3178 (1977).