

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

FABRICATION ET CARACTÉRISATION D'UNE NOUVELLE
ÉLECTRODE COMPOSITE CuInS_2 /GRAPHÈNE POUR APPLICATION DANS
UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ÉLECTROCHIMIQUE

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR
HAYET CHERFOUH

MARS 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). 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 tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche principal, Professeur Benoît Marsan de l'Université du Québec à Montréal (*UQÀM*), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et ce, depuis déjà mon travail de maîtrise, je ne pourrais le remercier assez pour toutes ces années de travail, de recherche, d'apprentissage, et de formation au sein de son équipe. Il m'a fait profiter de ses larges connaissances, entre autres, dans le domaine d'électrochimie, des matériaux d'électrodes, de synthèse de nanoparticules, etc. Sincèrement, je vous suis reconnaissante pour cette formation solide, que j'ai pu acquérir au sein de votre "École". Je le remercie également de m'avoir donné l'occasion de travailler avec de nombreux stagiaires, ce qui a développé mes capacités de leadership et de supervision. Je le remercie également, pour avoir suivi ce travail du début à la fin, avec une attention et une rigueur scientifique exemplaires, tout en m'ayant laissé une grande liberté d'action et d'initiative.

Je remercie également mon co-directeur, Professeur Mohamed Sijaj de l'*UQÀM*, qui m'a fait bénéficier de ses connaissances dans le domaine des matériaux de pointes, des méthodes spectroscopiques et microscopiques. Je vous remercie pour les discussions concernant le travail de recherche. À travers son efficacité, j'ai appris avec lui comment optimiser ma réflexion de pensée scientifique, pour aller de l'avant et accomplir de belles réalisations. Merci sincèrement.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres de jury, Professeur Livain Breau, Professeur Frédéric Nabki de l'*UQAM*, et Professeur Rochefort Dominic de l'université de Montréal qui ont bien voulu accepter d'évaluer cette thèse.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux nombreuses personnes avec qui j'ai collaboré dans le cadre de mon travail de doctorat: M. Jean-Philippe Masse-École polytechnique (MET, diffraction électronique et EDS), M. Michel Preda-*UQAM* (DRX),

M. Raynald Lapointe-UQAM (MEB, EDX), M. Christophe Chabanier-INRS et Mme Pascale Chevalier-Laval (XPS), M. Samir Elouatik-UdM (Raman), Dr. Nima Parsi Benekohal-McGill (assemblage des cellules photovoltaïques électrochimiques, tests préliminaires). Je remercie particulièrement Gwenaël de Nanoqam, pour les formations sur les différents appareils de NanoQam, et d'être toujours disponible pour répondre à nos besoins, ainsi que tous les membres de NanoQam. Je remercie également le Pr. Sylvain Canesi pour avoir partager certaines discussions organiques concernant mon travail, et Pr. Jérôme Claverie pour les discussions lors de mon séminaire de recherche.

Mes remerciements s'adressent à mes collègues des deux laboratoires : (i) Labo-Marsan: Sana, Caroline, Mary, Karine, Claude, Vincent, Kassoum,....., pour leur sympathie, aide, encouragements et esprit d'équipe. On est rendu comme une véritable famille ; (ii) Laboratoire Siaj : Patrick, Jhan et Ahmed (échantillon d'oxyde graphène), Farnazah et Philip (tests de mesure de transport de charge). Aussi labo Ricardo, Antoine (impression par Jet-Aérosol) et Menouar (tests d'évaporation).

J'adresse mes sincères remerciements au personnel administratif du département chimie, Pr. HuVan Tra, directeur de programme, Mme Sonia Lachance, pour sa générosité, sa sympathie et son sens professionnel, les techniciennes du département de chimie, le personnel du magasin, en particulier Mme Chantal pour sa grande générosité, et sa collaboration. J'ai trouvé beaucoup de plaisir à apprendre de mes professeurs qui m'ont enseigné durant mon cursus 2^{ème} et 3^{ème} cycles, ainsi que de mes collègues du département de chimie, à l'UQAM.

Je remercie mes trois adorables enfants, Younes, Amira, et Anis d'être patients pour que maman termine son travail de recherche et d'avoir donné à Mama cette force de continuer pour aller de l'avant, chose qui n'ai pas été toujours facile. Grand merci à mon mari Riadh, qui m'a aidé et soutenu tout au long de ce travail, il m'a toujours communiqué les bons conseils pour me performer davantage. Je remercie également mes parents, pour leurs encouragements permanents, ils m'ont toujours soutenu, je leur suis reconnaissante, ainsi qu'à mes chères sœurs pour leur soutien et toute ma famille. Grand Merci à tout le monde !

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xxiii
LISTE DES ABREVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	xxvi
RESUME	xxix
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Les défis énergétiques.....	1
1.2 L'énergie solaire	3
1.3 Les cellules photovoltaïques.....	4
1.3.1 Les cellules solaires au silicium.....	6
1.3.2 Les cellules solaires en couches minces	8
1.3.3 Les cellules solaires organiques.....	9
1.3.4 Les cellules solaires à pigment photosensible	11
1.3.5 Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE).....	133
1.4 Les matériaux semi-conducteurs	16
1.4.1 Le disulfure de cuivre et d'indium (CuInS ₂)	19
1.5 L'interface semi-conducteur/électrolyte	24
1.6 Les matériaux de carbone	29
1.6.1 Le graphène.....	30
1.7 Les systèmes nanocomposites de type graphène/nanocristaux semi-conducteurs.....	34
1.8 Approche proposée	35

1.9	Objectifs du projet de doctorat	42	
CHAPITRE II			
MÉTHODES DE CARACTÉRISATIONS.....			47
2.1	Introduction.....	47	
2.2	Caractérisations thermiques.....	48	
2.2.1	Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD).....	48	
2.3	Caractérisations cristallines.....	49	
2.3.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	49	
2.3.2	Diffraction électronique.....	53	
2.3.3	Spectroscopie Raman.....	54	
2.4	Caractérisations morphologiques.....	56	
2.4.1	Microscopie électronique à transmission (MET).....	56	
2.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58	
2.4.3	Microscopie à force atomique (AFM).....	60	
2.5	Caractérisations chimiques.....	60	
2.5.1	Spectroscopie à dispersion d'énergie X (EDX).....	60	
2.5.2	Spectroscopie d'émission atomique à flamme (AES).....	62	
2.5.3	Spectroscopie du photoélectron X (XPS)	63	
2.5.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	64	
2.6	Caractérisations optiques et physiques	65	
2.6.1	Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).....	65	
2.6.2	Profilomètre (PRM)	66	
2.7	Caractérisations électrochimiques	66	
2.7.1	Préparation de la solution d'électrolyte	66	
2.7.1.1	Recristallisation du TBAP	67	
2.7.1.2	Synthèse du disulfure T ₂	67	
2.7.2	Montage de la cellule électrochimique	70	
2.7.3	Voltampérométrie cyclique (VC)	70	

2.7.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	79
2.8 Résumé	86
CHAPITRE III	
MÉTHODES DE SYNTHÈSE CHIMIQUE & PROCÉDÉS DE	
PRÉPARATION DE FILMS MINCES DE CUINS ₂ , CUINS ₂ /TOPO/	
DT, GRAPHÈNE &	
CUINS ₂ /GRAPHÈNE.....	87
3.1 Introduction.....	87
3.2 Synthèse colloïdale de CuInS ₂ " <i>Méthode modifiée</i> "	88
3.2.1 Préparation des mélanges de produits inorganiques	
dans le solvant NMI.....	93
3.2.2 Formation du précurseur de CuInS ₂	94
3.2.3 Formation de particules de CuInS ₂	94
3.3 Synthèse colloïdale de CuInS ₂ en fonction du ratio atomique In/Cu	
" <i>Méthode modifiée</i> "	96
3.4 Synthèse colloïdale de particules de CuInS ₂ captées par TOPO/DT	
" <i>Méthode-A</i> "	97
3.5 Synthèse d'un nouveau système composite de CuInS ₂ /graphène.....	101
3.5.1 Synthèse chimique de l'oxyde de graphène	
(<i>Méthode de Hummer-modifiée</i>)	102
3.5.2 Synthèse du système composite CuInS ₂ /graphène à partir	
du graphène non-fonctionnalisé " <i>Méthode-B</i> "	106
3.5.3 Fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène par OLA	108
3.5.4 Synthèse colloïdale de CuInS ₂ sur du graphène fonctionnalisé	
par OLA, " <i>Méthode-C</i> "	110
3.6 Préparation de films de CuInS ₂ , d'oxyde de graphène réduit	
(OGr-réd) et de CuInS ₂ /OGr-réd.....	114
3.6.1 Méthode de dépôt direct par étalement.....	116

3.6.2	Méthode de déposition à la tournette.....	120
3.6.3	Impression par Jet Aérosol	122
CHAPITRE IV		
ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES, CRISTALLINES, MORPHOLOGIQUES ET CHIMIQUES DE CuInS ₂ , CuInS ₂ /TOPO/DT, GRAPHÈNE & CuInS ₂ /GRAPHÈNE.....		
		125
4.1	Introduction.....	125
4.2	Étude des propriétés thermiques de CuInS ₂ par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle	126
4.3	Étude des propriétés cristallines de CuInS ₂ , CuInS ₂ /TOPO/DT, graphène et CuInS ₂ /graphène (avec et sans OLA) par diffraction des rayons X, diffraction électronique & spectroscopie Raman	130
4.3.1	Étude de la structure cristalline de CuInS ₂ (<i>méthode colloïdale modifiée</i>).....	132
4.3.1.1	Effet de la température de synthèse.....	133
4.3.1.2	Effet du recuit.....	135
4.3.1.3	Effet de la température de recuit.....	139
4.3.1.4	Effet du rapport atomique In/Cu.....	149
4.3.2	Étude de la structure cristalline de CuInS ₂ /TOPO/DT (<i>Méthode A</i>)	155
4.3.3	Étude de la structure cristalline de graphène (<i>Méthode de Hummer</i>).....	158
4.3.4	Étude de la structure cristalline de CuInS ₂ /graphène (avec et sans fonctionnalisation du graphène) (<i>Méthode B & C</i>).....	165
4.4	Étude des propriétés morphologiques des nanoparticules de CuInS ₂ avec et sans TOPO/DT, des feuillets de graphène et des nanosystèmes hybrides de CuInS ₂ /graphène (avec et sans OLA).....	170
4.4.1	Étude de la morphologie des particules de CuInS ₂ seuls.....	170
4.4.2	Étude de la morphologie des particules de CuInS ₂ enrobées	

d'un mélange de ligands organiques de TOPO/DT.....	175
4.4.3 Étude de la morphologie du graphène seul.....	179
4.4.4 Étude de la morphologie des particules de CuInS ₂ adsorbées sur des feuillets de graphène, avec et sans fonctionnalisation par OLA (<i>Méthodes B et C</i>).....	186
4.5 Étude des propriétés chimiques de CuInS ₂ , de CuInS ₂ /TOPO/DT, de graphène et de son oxyde, et de système composite CuInS ₂ /OGr-réd (avec et sans OLA).....	190
4.5.1 Composition chimique des particules de CuInS ₂ avec et sans TOPO/DT.....	190
4.5.2 Composition chimique du Graphène.....	203
4.5.3 Composition chimique des particules de CuInS ₂ adsorbées sur du graphène (avec et sans fonctionnalisation chimique par OLA).....	210

CHAPITRE V

ETUDES DES PROPRIETES OPTIQUES, MORPHOLOGIQUES, PHYSIQUES, ELECTROCHIMIQUES ET ELECTRIQUES DE FILMS DE CuInS ₂ , OGr-réd & CuInS ₂ / OGr-réd (AVEC ET SANS OLA).....	218
5.1 Introduction.....	218
5.2 Étude des propriétés optiques de CuInS ₂	219
5.3 Étude des propriétés morphologiques et physiques des films de CuInS ₂ ,OGr-réd et CuInS ₂ /OGr-réd.....	221
5.4 Étude des propriétés électrochimiques des électrodes de CuInS ₂ et de CuInS ₂ /OGr-réd.....	230
5.4.1 Électrode de CuInS ₂	234
5.4.1.1 Effet du rapport atomique In/Cu sur les propriétés électrochimique de l'électrode de CuInS ₂	240
5.4.1.2 Effet des procédés de déposition sur la stabilité de l'électrode de CuInS ₂	242

5.4.2	Électrode composite de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA).....	246
5.4.3	Contre électrode de CoS et d'OGr-réd	254
5.5	Étude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	256
5.5.1	Électrode de CuInS_2	256
5.5.2	Effet du rapport atomique In/Cu sur les performances électriques de l'électrode de CuInS_2	267
5.5.3	Effet du graphène sur les performances électriques de l'électrode de CuInS_2	269
	CONCLUSION	276
6.1	Conclusion générale du projet de doctorat.....	276
6.2	Perspectives et suites des travaux de recherches.....	283
	BIBLIOGRAPHIE.....	288
	APPENDICE A.....	300

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Répartition par nature de l'énergie consommée dans le monde en 2012.....	2
1.2 Évolution au fil des années du rendement de conversion énergétique de divers types de cellules solaires, certifié par le <i>National Renewable Energy Laboratory</i> (NREL).....	6
1.3 Schéma énergétique de la cellule solaire à pigment photosensible. S° est le niveau fondamental des molécules de colorant, S^* est leur niveau excité et S^+ représente leur état oxydé.....	12
1.4 Schéma explicatif du fonctionnement d'une CPE de configuration semi-conducteur de type- n /milieu électrolytique avec espèces redox (A^+/A) /cathode. Les symboles sont décrits dans le texte.....	15
1.5 Schéma des bandes énergétiques des matériaux : (a) isolants, (b) semi-conducteurs intrinsèques, et (c) conducteurs métalliques.....	17
1.6 Niveau de Fermi pour un matériau semi-conducteur à $T = 0$ K : (a) semi-conducteur intrinsèque, (b) semi-conducteur extrinsèque de type p ; (c) semi-conducteur extrinsèque de type n	19
1.7 Triangle de phase de Gibbs du système Cu-In-S (cuivre-indium-soufre) à température ambiante.....	21
1.8 Diagramme de phases du système $Cu_2S-In_2S_3$	22
1.9 Les phases métastables de $CuInS_2$: (a) structure <i>Cu-Pt</i> , (b) structure chalcopyrite <i>CH</i> , et (c) structure <i>Cu-Au</i>	22
1.10 Formation d'une couche diffuse à l'intérieur d'un semi-conducteur de type n en contact avec un milieu électrolytique contenant un couple rédox Ox/Red : (a) avant la formation de la jonction, (b) après la formation de la jonction et (c)	

correspondance entre l'échelle de l'état solide et l'échelle électrochimique.....	25
1.11 Diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur de type n /électrolyte contenant le couple rédox Ox/Red dans l'obscurité : (a) sous polarisation anodique, (b) sous polarisation cathodique, et (c) au potentiel de bandes plates (V_{bp}).....	26
1.12 Variation du potentiel à l'interphase semi-conducteur (type n)/électrolyte en absence d'états de surface et d'ions adsorbés spécifiquement dans le plan interne de Helmholtz, avec : P.I.H. est le plan interne de Helmholtz, P.E.H. est le plan externe de Helmholtz, Φ_{sc} est le potentiel du volume du semi-conducteur, Φ_s est le potentiel à la surface du semi-conducteur, Φ_H est le potentiel au plan externe de Helmholtz, $\Phi_{sol'n}$ est le potentiel du volume de la solution, $^{sol'n}\Delta^{sc}\Phi$ est la différence de potentiel entre le volume du semi-conducteur et celui de la solution, (1) est le volume du semi-conducteur, (2) couche diffuse de Brattain-Garrett, (3) est la couche diffuse de Gouy-Chapman, et (4) est le volume de la solution.....	28
1.13 Structure en feuillets du graphite, avec ses plans declivage.....	30
1.14 (a) Image par microscope optique du graphène obtenu à travers la méthode d'exfoliation physique du graphite (mono et multi-couche) sur substrat de SiO_2 , et (b) représentation structurale de la maille hexagonale du graphène.....	31
1.15 Feuillet de graphène de formes et dimensions variables obtenus selon la méthode de Hummer modifiée ; (a) et (b) : images au microscope électronique à balayage, échelle de $50 \mu m$	33
1.16 (a) Composantes de la cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) étudiée dans ce travail: photoanode, milieu électrolytique et cathode, (b) photoanode de $n-CuInS_2$, et (c) photoanode composite de $n-CuInS_2$ /graphène sur substrat conducteur (ITO/verre).....	41
2.1 Interactions des rayons X avec la matière cristallisée selon la Loi de Bragg.....	51
2.2 Représentation d'une maille élémentaire simple: (1) cubique, (2) quadratique, et (3) hexagonale.....	52

2.3	Diagrammes et spectres comportant les mécanismes de Rayleigh et de diffusion Raman, avec ν_0 et ν_{vib} sont respectivement, la fréquence de la lumière incidente et la fréquence de vibration de la molécule. Figure adaptée de la référence.....	55
2.4	Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon.....	59
2.5	Principe de l'interaction des électrons primaires avec un atome : (a) émission de particule secondaire, et (b) émission de rayonnement X.....	61
2.6	Structure chimique du perchlorate de tétra-n-butyle d'ammonium (TBAP).....	68
2.7	Structure chimique des formes oxydée et réduite du couple redox T^+/T_2^- : (a) T^+ et (b) T_2^-	69
2.8	Cellule électrochimique en verre employée dans ce travail, contenant trois électrodes.....	71
2.9	Variation du potentiel (E) en fonction du temps (t) caractéristique de la voltampérométrie cyclique	72
2.10	Voltampérogramme cyclique typique pour un couple redox réversible, tel que $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ dans une solution aqueuse à une électrode de platine	73
2.11	(A) Voltampérogramme cyclique sur une électrode de platine immergée dans une solution aqueuse contenant 4 mM $K_3Fe(CN)_6$ et 1 M KNO_3 , à diverses vitesses de balayage (20, 50, 75, 100, 125, 150, 175 et 200 mV/s); (B) variation des courants de pics anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	76
2.12	Ondes sinusoïdales (amplitude versus temps) pour un potentiel appliqué et un courant déphasé d'une valeur ϕ	81
2.13	Circuit électrique équivalent de Randles, où R_Ω est la résistance ohmique, R_p est la résistance de polarisation, C_{DL} est la capacité de la double couche électrique et Z_D est l'impédance de diffusion (Warburg).....	82

2.14	Diagramme de Nyquist pour un circuit de Randles dont l'impédance de Warburg est négligeable	83
3.1	Structure moléculaire de <i>N</i> -méthylimidazole (NMI).....	92
3.2	Mélanges de produits inorganiques dans le solvant <i>N</i> -méthylimidazole (NMI) : (a) InCl_3/NMI , (b) $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$, et (c) CuCl/NMI	93
3.3	(a) Système de contrôle de goutte à goutte lié à une seringue; changement de couleur se produisant au cours de la réaction de formation de CuInS_2 : (b) précurseur de CuInS_2 (LiInS_2) avant l'addition de CuCl , (c) précurseur de CuInS_2 avec l'addition de quelques gouttes de CuCl , (d) précurseur de CuInS_2 avec la fin de l'addition de CuCl puis par précipitation de particules, (e) à la fin de la réaction thermique (100 °C, 8 h) et la formation de particules CuInS_2 , et (f) particules de CuInS_2 après les étapes de filtration et de séchage.....	95
3.4	Structure chimique (a) de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), et (b) du dodécane-thiol.....	100
3.5	(a) Illustration des ligands organiques TOPO et DT captés sur la surface d'une nanoparticule de CuInS_2 ; (b) nanoparticules de CuInS_2 maintenues séparées sous l'effet des tensioactifs TOPO/DT. Les doubles flèches indiquent les interactions de type van der Waals associant les chaînes hydrocarbonées.....	101
3.6	(a) Solution aqueuse d'oxyde de graphène, (b) illustration de plusieurs feuillets d'oxyde de graphène (OGr) "empilés" et (c) un feuillet d'oxyde de graphène avec des atomes d'oxygène (cercles pleins rouges).....	105
3.7	Structure chimique de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski, avec (1) domaine sp^2 , (2) domaine sp^3 et (3) défauts.....	106
3.8	(a) Poudre de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$, 100 °C, 8 h) recuite sous vide à 500 °C durant 3 h; (b) solution d'oxyde de graphène (OGr) dans le toluène; (c) suspension du composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr}$ dans le toluène (après un cycle d'ultrasons de 30 min, suivi d'un cycle d'agitation magnétique.....	107
3.9	Illustration schématique des nanoparticules de CuInS_2 adsorbées sur monofeuillet de graphène comportant des molécules OLA.	110

- 3.10 (a) et (b) Oxyde de graphène sous forme de flocons (OGr), (c) solution d'oxyde de graphène fonctionnalisé par oléylamine (OGr/OLA) dans le toluène, (d) précurseur de CuInS_2 dans N-méthylimidazole ($\text{LiInS}_2/\text{NMI}$), et (e) et (f) sédiment composite de $\text{CuInS}_2/\text{OGr/OLA}$ après traitement thermique (100 °C, 8 h) et séparation de la phase organique.....114
- 3.11 (a) Suspension colloïdale de CuInS_2 dans le solvant *N*-méthylpyrrolidone (NMP), (b) dépôt par étalement d'une suspension de CuInS_2 sur du verre/ITO, (c) film de CuInS_2 sur ITO/verre.117
- 3.12 (a) Substrat ITO-verre, (b) film d'oxyde de graphène (OGr) séché sur ITO/verre, et (c) film d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) sur ITO/verre.....119
- 3.13 (a) Dépôt à la tournette (spin coating), (b) processus d'étalement, et (c) film de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd/PVdF}$ sur ITO/verre à la fin du processus d'étalement.....120
- 3.14 Films composites de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$ et de $\text{CuInS}_2/\text{graphène/PVdF}$ sur substrat conducteur d'ITO/verre, obtenus par déposition à la tournette. CIS: CuInS_2121
- 3.15 (a) Procédé par Jet-Aérosol [110]: formation d'un aérosol suite à l'atomisation d'une suspension composite de $\text{CuInS}_2/\text{NMP}$, (b) film de CuInS_2 -500 nm et (c) film de CuInS_2 -1000 nm, déposés sur substrat de ITO.....123
- 3.16 Récapitulatif de la formation des films composites de CuInS_2 , d'OGr-réd et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ à partir de différentes méthodes de déposition et d'impression.....124
- 4.1 Thermogrammes ATD (courbe noire) et ATG (courbe bleue) de particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; $T_{\text{Synt.}}=100$ °C et $t_{\text{Synt.}}=8$ h) effectués sous azote. La température est augmentée à une vitesse de 5 °C/min.....128
- 4.2 (a) Maille élémentaire chalcopyrite-tétraгонаle de CuInS_2 , composée de deux mailles cubiques (b).....131
- 4.3 Spectres DRX de particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$) issues de la synthèse réactionnelle à 80 °C (courbe bleue) et 100 °C (courbe noire), pendant 8 h, avant l'étape de recuit.....134

- 4.4 Spectres DRX des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{sunt.}}=8\text{ h}$) non recuites (spectre noir) et recuites (spectre rouge) à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h sous vide (100 mTorr).....136
- 4.5 Spectres DRX de particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) recuites à différentes températures ($300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$) pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).....140
- 4.6 Mouvements des atomes de soufre selon le mode de vibration A_1 pour la structure de CuInS_2 de type chalcopyrite.....145
- 4.7 Spectres Raman enregistrés à $25\text{ }^\circ\text{C}$ de particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) ayant subi un recuit sous vide (100 mTorr) durant 3 h à différentes températures ($400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$).....146
- 4.8 Spectres de diffraction des rayons X des particules de CuInS_2 ($T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) obtenues à $600\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr) en fonction du rapport atomique In/Cu ($\text{In/Cu}=1,000$; $1,025$; $1,050$; $1,075$; $1,100$; $1,125$).....150
- 4.9 Spectres Raman enregistrés à $25\text{ }^\circ\text{C}$ de particules de CuInS_2 ($T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) obtenues par recuit sous vide (100 mTorr) durant 3 h à $500\text{ }^\circ\text{C}$, pour différents rapports atomiques In/Cu ($\text{In/Cu}=1,000$; $1,025$ et $1,050$).....153
- 4.10 Images de diffraction électronique des échantillons de compositions : (a) $\text{CuInS}_2/50\text{eq TOPO}/0\text{eq DT}$, (b) $\text{CuInS}_2/50\text{eq TOPO}/25\text{eq DT}$, (c) $\text{CuInS}_2/25\text{eq TOPO}/25\text{eq DT}$ et (d) $\text{CuInS}_2/50\text{eq TOPO}/50\text{eq DT}$, obtenus avec un recuit à $250\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h, 100 mTorr. $\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=175\text{ }^\circ\text{C}$ et $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$157
- 4.11 (a) Spectre de diffraction des rayons X et (b) image de diffraction électronique de l'oxyde de graphène réduit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).....159
- 4.12 Spectres Raman d'un échantillon d'oxyde de graphène (spectre en rouge) et d'oxyde de graphène réduit (spectre en noir), à une longueur d'onde d'excitation laser de 514 nm . Mesures prises à $25\text{ }^\circ\text{C}$163
- 4.13 (a) Spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde de graphène réduit à $500\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h sous vide (100 mTorr) (spectre bleu), du système

- composite de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$)/OGr(0,5 %) -réd/OLA (spectre rouge) et CuInS_2 (In/Cu=1,05)/OGr(1 %)-réd/OLA (spectre noir); et (b) image de diffraction électronique de CuInS_2 (In/Cu=1,05)/OGr(0,5%)-réd/OLA. Les paramètres de recuit de CuInS_2 /OGr-réd sont : $500\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h sous vide (100 mTorr).
Fonctionnalisation chimique d'oxyde de graphène par OLA.....167
- 4.14 Spectres Raman : (a) de CuInS_2 (In/Cu=1,05), (b) d'OGr-réd et (c) du système composite CuInS_2 (In/Cu=1,05)/OGr-réd(sans OLA), obtenus par recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ durant 03 h sous vide (100 mTorr).....169
- 4.15 Images MEB de particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{Syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Syn.}}=8\text{ h}$) traitées à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 heures sous vide (100 mTorr), à deux grossissements : (a) $\times 180\ 000$ et (b) $\times 300\ 000$173
- 4.16 Images MET des particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{Syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Syn.}}=8\text{ h}$) traitées à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 heures, sous vide (100 mTorr) : (a) échelle de 50 nm et (b) échelle de 5 nm.....174
- 4.17 Images MET (échelle de 50 nm) de particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05) (a) sans et (b) avec TOPO/DT (50eq/25eq), respectivement, avec un recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $250\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 heures.....177
- 4.18 Images MET (échelle de 5 nm) de nanoparticules de CuInS_2 sans et avec TOPO/DT obtenues après un traitement thermique à $175\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8 heures : (a) 0 eq/0 eq, (b) 25 eq/25 eq et (c) 50 eq/25 eq.....178
- 4.19 (a) Image en microscopie optique d'un film d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) sous vide ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) sur substrat SiO_2/Si , où (1), (2) et (3) représentent les positionnements des flèches indiquant la présence de défauts physiques à la surface du film; et l'encart (b) représente une photographie du même film d'oxyde de graphène réduit, sur substrat d'ITO/verre, où (1) représente l'extrémité du film OGr-réd.....180
- 4.20 Images en microscopie électronique à balayage (MEB) de film d'oxyde de graphène réduit sur substrat d'ITO, selon le procédé de dépôt par étalement direct, à différents grossissements : (a) $\times 4\ 500$; (b) $\times 9\ 000$; (c) $\times 15\ 000$ et (d) $\times 35\ 000$182
- 4.21 Images MET de feuillets d'oxyde de graphène : (a) $0,5\ \mu\text{m}$, (b) 100 nm au centre du feuillet d'OGr et (c) 100 nm sur l'extrémité du film d'OGr ;

et d'oxyde de graphène réduit: (d) 0,5 μm , (e) 200 nm et (f) 100 nm; (g) image par diffraction électronique d'OGr-réd et (h) profil d'épaisseur du film d'OGr-réd obtenu par analyse par microscopie à force atomique (AFM).....	185
4.22 Images MET du système composite CuInS_2 (In/Cu=1,05)/OGr-réd (sans OLA), recuit à 500 °C durant 3 h sous vide, à différentes échelles : (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm, (d) et (e) 20 nm, et (f) 5 nm.....	187
4.23 Images MET du système composite de CuInS_2 (In/Cu=1,05)/OGr-réd (avec OLA) recuit à 500 °C durant 3 h, à différentes échelles : (a) et (b) 5 nm, (c) et (d) 20 nm, (e) 50 nm et (f) 100 nm.....	189
4.24 Spectre EDX des particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05)/25eq TOPO/25eq DT, recuites à 250 °C pendant 3 h, sous vide.....	195
4.25 Spectre XPS de survol des particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{syn}}=100^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn}}=8$ h) recuites à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr).....	197
4.26 Spectres XPS déconvolués des éléments: (a) cuivre ($\text{Cu } 2p_{3/2}$), (b) indium ($\text{In } 3d_{5/2}$) et (c) soufre ($\text{S } 2p_{3/2}$ et $\text{S } 2p_{1/2}$) des particules de CuInS_2 (In/Cu = 1,05, $T_{\text{syn}}=100^\circ\text{C}$ et $t_{\text{syn}}=8$ h) recuites à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr).....	200
4.27 Spectres XPS de carbone C 1s de : (a) l'oxyde de graphène et (b) l'oxyde de graphène réduit. Photos des films: (c) d'oxyde de graphène (OGr) séché (à 40 °C, 24 h) ; et (d) d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) (à 500 °C, 3 h sous 100 mTorr). Les films OGr et OGr-réduit sont obtenus par déposition par étalement direct sur substrat de verre/ITO.....	206
4.28 Spectres infrarouges de (a) l'oxyde de graphène, OGr (spectre en vert) ; (b) l'oxyde de graphène/oléylamine, OGr/OLA (spectre en rouge), et (c) l'oléylamine, OLA (spectre en bleu).....	209
4.29 Spectres XPS déconvolués des éléments : (a) cuivre ($\text{Cu } 2p_{3/2}$), (b) indium ($\text{In } 3d_{5/2}$) et (c) soufre ($\text{S } 2p_{3/2}$ et $\text{S } 2p_{1/2}$) du système composite CuInS_2 (In/Cu=1,05)/oxyde de graphène réduit (1%)-avec OLA, recuit à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr).....	213
4.30 (a) Spectre XPS de survol du système composite CuInS_2 (In/Cu=1,05)/(1%)OGr-réd (avec OLA), recuit à 500 °C pendant 3 h sous	

- vide (100 mTorr), et (b) zoom réalisé sur le spectre XPS de survol indiquant le pic XPS associé à l'azote N 1s.....214
- 4.31 Spectre XPS déconvolué du carbone (C 1s) des particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05) adsorbées sur du OGr-réd (1%) fonctionnalisé par OLA, et recuites à 500 °C pendant 3 h sous vide (100mTorr).....216
- 5.1 (a) Spectre d'absorption des films de CuInS_2 (spectre en rouge) et CuInS_2 /OGr-réd (spectre en noir); (b) Graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour le semi-conducteur CuInS_2 (In/Cu=1,05), les paramètres de recuit sont 500 °C durant 3 h, sous vide (100 mTorr). Les films ont été déposés à la tournette sur un substrat de verre/ITO.....220
- 5.2 Image MEB d'un film composite de particules de CuInS_2 , CIS(In/Cu =1,05 ; recuit: 500°C, 3 h, 100 mTorr)/0,5% PVdF déposé sur substrat de verre /ITO. Le film a été formé par la méthode de dépôt direct par étalement, à partir d'une suspension colloïdale standard: (a) grossissement $\times 10\ 000$, et (b) grossissement $\times 80\ 000$225
- 5.3 Images par microscopie optique obtenues à deux grossissements différents: (a) $\times 200$ et (b) $\times 1\ 000$, d'un film composite de particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05; recuit: 500°C, 3 h, sous vide) déposé sur substrat de verre /ITO. Le film a été formé par impression Jet-Aérosol, à partir d'une suspension colloïdale fine de CuInS_2 dans NMP (N-méthylpyrrolidone) sans l'ajout de liant organique.....227
- 5.4 Illustration d'un dispositif transistor à effet de champ à couche mince, composé d'un canal de CuInS_2 (In/Cu=1,05 ; recuit: 500°C, 3 h, 100 mTorr) avec et sans OGr-réd-OLA, sur un substrat de SiO_2 (isolant) /Si, et des contacts conducteurs d'aluminium (source et drain). La couche de canal a été déposée par dépôt direct à partir d'une suspension colloïdale fine.229
- 5.5 (a) Voltampérogramme cyclique enregistré à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux, dans une solution contenant 100 mM HT/10 mM T_2 / x mM TBAP (x=0 mM, 100 mM et 300 mM); (b) conductivité ionique mesurée à 22 °C, en fonction de la concentration de TBAP, d'une solution électrolytique contenant le couple redox 100 mM HT/ 10 mM T_2 dans CH_3CN233

- 5.6 (a) Voltampérogrammes cycliques, enregistrés dans la région capacitive à différentes vitesses de balayage, d'une électrode de CuInS_2 (In/Cu=1,05; recuit à 500 °C, 3 h) contenant 0,5% de PVdF, dans une solution de 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 ; (b) tracé du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage.....235
- 5.7 Voltampérogrammes cycliques (100 mV/s) d'une électrode de CuInS_2 (In/Cu=1,05, 500 °C, 3 h) sans et avec (0,5 %)PVdF. Solution électrolytique: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile.....238
- 5.8 Voltampérogrammes cycliques (25 cycles) obtenus à 100 mV/s d'une électrode de CuInS_2 (In/Cu=1,05; recuit à 500°C, 3 h) contenant 0,5 % de PVdF préparée sur substrat de verre/ITO, selon le procédé de dépôt direct, à partir d'une suspension colloïdale standard. Solution électrolytique: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile. La surface géométrique de l'électrode est de 0,16 cm².....240
- 5.9 Voltampérogrammes cycliques (50 cycles) mesurés à 100 mV/s, d'un film de CuInS_2 (In/Cu=1,05; recuit à 500°C, 3 h) sur substrat de verre/ITO. Le film a été obtenu selon le procédé: (a) impression par Jet-Aérosol et (b) dépôt à la tournette. Électrode de référence Ag/Ag⁺ et contre-électrode de platine, dans une solution de 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile. Les surfaces géométriques ne sont pas les mêmes pour le film obtenu par la tournette ($S_{\text{géom.}} \approx 1 \text{ cm}^2$) et celui préparé par Jet-Aérosol ($S_{\text{géom.}} \approx 0,5 \text{ cm}^2$).245
- 5.10 (a) Voltampérogramme cyclique obtenu à 100 mV/s de l'électrode de CuInS_2 (In/Cu=1,05 ; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5 %)OGr-réd (sans OLA)/0,5% PVdF préparée par déposition directe sur substrat de verre/ITO, et (b) voltampérogrammes cycliques, mesurés à différentes vitesses de balayage de cette électrode. Électrode de référence Ag/Ag⁺ et contre électrode de platine. Solution électrolytique: 300 mM TBAP /100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile.....247
- 5.11 Schéma illustratif d'un transfert d'électron suite à l'absorption de photons par le semi-conducteur CuInS_2 : (a) nanoparticule captée par une couche organique de TOPO/DT (transfert d'électron lent), (b) nanoparticule adsorbée sur la surface du graphène avec transfert rapide d'électron, et (c) voltampérogrammes cycliques obtenus à 100 mV/s de l'électrode de travail de CuInS_2 /PVdF (courbe en noir), de CuInS_2 /1% OGr-réd (sans OLA)/PVdF (courbe en rouge) et de CuInS_2 /25eq. TOPO/25eq.

- DT/PVdF (courbe en bleu) préparées par déposition directe sur substrat de verre/ITO. Électrode de référence Ag/Ag^+ et contre électrode de platine. Solution électrolytique: 300 mM TBAP /100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile.....251
- 5.12 Voltampérogrammes cycliques mesurés à 100 mV/s, de l'électrode de $CuInS_2$ (In/Cu=1,05 ; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5%)PVdF (courbe en noir, avec 15 cycles de balayage), de $CuInS_2$ (In/Cu=1,05 ; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5%)OGr-réd(sans OLA)/(0,5%) PVdF (courbe en rouge, avec 50 cycles) et de $CuInS_2$ (In/Cu=1,05 ; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5%)OGr-réd(avec OLA)/ (0,5%) PVdF (courbe en bleu, avec 50 cycles) sur substrat de verre/ITO. Électrode de référence Ag/Ag^+ et contre-électrode de platine. Solution électrolytique: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile.....253
- 5.13 (a) Voltampérogrammes cycliques mesurés à 100 mV/s, de l'électrode de $CuInS_2$ (In/Cu=1,05)/OGr-réd (sans OLA) sur substrat de verre/ITO. Électrode de référence Ag/Ag^+ et contre-électrode de platine (courbe noir), CoS-pH=8,6 (courbe rouge) et CoS-pH=8,9 (courbe bleu). Solution électrolytique: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile. (b) 50 cycles de stabilité de l'électrode $CuInS_2$ /graphène avec CoS (pH=8,6) comme contre électrode et (d) OGr-réd contre électrode, (c) et (e) représentent respectivement les photos des films minces de CoS préparé par électrodéposition chimique et de OGr-réd par déposition directe sur substrats de verre/ITO.....255
- 5.14 Diagrammes de Nyquist obtenus à différents potentiels pour une électrode composite de 98% $CuInS_2$ (In/Cu=1,05; 500 °C, 3 h)/0,5% PVdF, dans une solution électrolytique contenant 300 mM de TBAP, 100 mM de HT et 10 mM de T_2 dans l'acétonitrile. Mesures réalisées dans l'obscurité à 25 °C. La flèche indique le sens de la polarisation cathodique dans ce cas et le rectangle représente la zone sélectionnée pour le choix des trois fréquences utilisées pour les calculs de N_d et V_{bp}258
- 5.15 (a) Diagrammes de Bode donnant le module d'impédance ($\log |Z|$) en fonction de la fréquence imposée ($\log f$); (b) angle θ (angle entre la section inclinée du diagramme de Nyquist et l'axe des Z') en fonction de $\log f$ pour différents potentiels d'électrode composite (98% $CuInS_2$ (In/Cu=1,5 ; recuit : 500°C, 3 h)/0,5% PVdF), dans une solution électrolytique contenant 300 mM de TBAP, 100 mM de HT, et 10 mM

de T ₂ dans l'acétonitrile. Mesures réalisées dans l'obscurité à 25°C.....	261
5.16 Diagrammes de Nyquist obtenus à différents potentiels pour une électrode de 98% CuInS ₂ (In/Cu=1,05 ; recuit: 500°C, 3 h)/0,5% PVdF, dans une solution électrolytique contenant 300 mM de TBAP, 100 mM de HT et 10 mM de T ₂ dans l'acétonitrile. Mesures réalisées dans l'obscurité à 25°C.....	263
5.17 (a) Courbes capacité-tension d'une électrode de composition 98% CuInS ₂ (In/Cu=1,05)/0,5% PVdF dans une solution électrolytique contenant 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T ₂ dans l'acétonitrile, établies à 1995 Hz, 2512 Hz et 3162 Hz; (b) Courbes Mott-Schottky obtenues à partir des courbes tracées en (a). Les mesures de capacité ont été effectuées dans l'obscurité à 25°C.....	265
5.18 Variation de la capacité d'une électrode composite de CuInS ₂ (In/Cu=1,05)/graphène-sans fonctionnalisation du graphène par OLA, en fonction du pourcentage massique de graphène. Électrode mise en contact avec un électrolyte contenant 300 mM TBAP, 100 mM HT et 10 mM T ₂ dans l'acétonitrile. Mesures obtenues à 3162 Hz pour trois potentiels, dans l'obscurité à 25°C.....	270
5.19 (a) Courbes capacité-tension d'une électrode de CuInS ₂ (In/Cu=1,05)/2% graphène-fonctionnalisé par oléylamine, mise en contact avec l'électrolyte contenant 300 mM TBAP, 100 mM HT et 10 mM T ₂ dans l'acétonitrile, établies à 1995 Hz, 2512 Hz et 3162 Hz; (b) Courbes Mott-Schottky obtenues à partir des courbes tracées en (a). Les mesures de capacité ont été effectuées dans l'obscurité à 25°C.....	272
5.20 Diagrammes de Nyquist obtenus à 0,1 V vs Ag/Ag ⁺ pour une électrode composite CuInS ₂ (In/Cu=1,05, 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/x % OGr-réd (x = 0,5 %, 1 %, 2 %, 5 % et 10 %)/2 % PVdF, dans une solution électrolytique contenant 300 mM de TBAP, 100 mM de HT et 10 mM de T ₂ dans l'acétonitrile. Mesures réalisées dans l'obscurité à 25°C.....	275
6.1 : Cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) assemblée, comportant CuInS ₂ (In/Cu=1,05 ; recuit : 500 °C, 3h) avec et sans OGr-réd comme photoanode, CoS cathode, électrolyte transparent :(H ⁺)T/T ₂ (200mM)/T ₂ (200mM) et sel support TBAP (200mM) dans le solvant CH ₃ CN. Contacts métalliques en argent.....	285

6.2 : Différentes structures hybrides ((a) et (b)) et hétérostructures ((c) et (d)) proposées pour la réalisation des dispositifs photovoltaïques électrochimiques (CPE) comprenant CnInS2/graphène/FTO comme matériau de photoanode, et platine ((a) et (c)) ou CoS ou graphène ((b) et (d)) sur substrat conducteur comme contre-électrode. L'électrolyte transparent comprend un couple redox de type thiolate/disulfure dans un solvant organique.....	286
--	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Rendements de conversion énergétique les plus élevés rapportés pour quelques types de cellules photovoltaïques (cellules simples et modules).....	8
3.1 Paramètres de synthèse colloïdale des particules de CuInS_2	91
3.2 Paramètres de synthèse colloïdale des particules de CuInS_2 avec TOPO et/ou DT.....	100
3.3 Les différentes proportions préparées pour le système composite CuInS_2 /graphène (avec ou sans fonctionnalisation de graphène).....	108
4.1 Données cristallographiques du disulfure de cuivre et d'indium (CuInS_2 , MM = 242,49) avec la structure chalcopyrite tétragonale (données tirées de la fiche 00-027-0159 de la base de données JCPDS-ICDD).....	132
4.2 Paramètres DRX de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) recuit à 300 °C pendant 3 h sous vide et de CuInS_2 standard*, source de cobalt ($\lambda_{\text{Co}}=1,7890$ Å).....	137
4.3 Paramètres cristallins des particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, 8 h) avec et sans recuit (recuit : 300 °C, 3 h) tirés des spectres de diffraction X enregistrés à 25°C.....	138
4.4 Paramètres cristallins des échantillons de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) recuits à différentes températures (300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C) pendant 3 h, tirés des spectres de diffraction X enregistrés à 25 °C.....	141
4.5 Modes de vibration des bandes de CuInS_2 chalcopyrite.....	143
4.6 Données Raman des particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) recuites sous vide (100 mTorr) pendant 3 h, à différentes températures 400 °C, 500 °C et 600 °C.....	148

4.7	Taille moyenne des cristallites de $\text{Cu}_1\text{In}_y\text{S}_{2.1}$ ($T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) recuites à $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h, en fonction du rapport atomique In/Cu.....	151
4.8	Données Raman de particules de CuInS_2 ($T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) recuites sous vide (100 mTorr) à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h, pour différents rapports atomiques In/Cu (In/Cu=1,000 ; 1,025 et 1,050).....	154
4.9	Données Raman de graphène et son oxyde.....	163
4.10	Rapports atomiques obtenus par mesures EDX, du volume des particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) sans et avec l'étape de recuit sous vide (100 mTorr) pendant 3 h, à différentes température de recuit (de $300\text{ }^\circ\text{C}$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$). Les ratios Cu/In/S sont déterminés pour un seul échantillon obtenu pour chaque température de recuit.....	191
4.11	Rapports atomiques obtenus par mesures EDX, du volume des particules de stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{In}_y\text{S}_{2.1}$ ($y=1,000 ; 1,025 ; 1,050 ; 1,075 ; 1,100$ et $1,125$) avec l'étape de recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr). Les ratios Cu/In/S sont déterminés pour un seul échantillon obtenu pour chaque rapport atomique In/Cu.....	193
4.12	Rapports atomiques obtenus par mesures EDX et AES, du volume des particules de CuInS_2 ($y=1,000 ; 1,050 ; 1,100$ et $1,125$) sans ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) et avec l'étape de recuit sous vide (100 mTorr) pendant 3 h, à $500\text{ }^\circ\text{C}$	194
4.13	Paramètres XPS de particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05) recuites à $500\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).....	202
4.14	Paramètres XPS des films d'oxyde de graphène (OGr) avec et sans réduction thermique à $500\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).....	207
4.15	Paramètres XPS de films de CuInS_2 /OGr-réd avec et sans OLA, recuits à $500\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).....	215
5.1	Épaisseurs des films de CuInS_2 , d'OGr-réd et de CuInS_2 /OGr-réd (avec et sans OLA) déposés selon divers procédés de dépôts sur substrat conducteurs de verre/ITO.....	222
5.2	Données électrochimiques obtenues à partir des voltampérogrammes cycliques (100 mV/s) des films composites de CuIn_yS_2 ($y = 1 ; 1,025 ;$	

- 1,050 ; 1,075 et 1,100)/(0,5 %) PVdF recuites 500°C pendant 3 h, sous vide (100 mTorr), sur substrat de verre/ITO. Électrolyte: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T₂ dans l'acétonitrile anhydre. Les films composites de CuInS₂/PVdF ont été préparés à partir d'une suspension standard de particules de CuInS₂ sur substrat verre/ITO, selon le procédé d'étalement direct ($S_{réelle} = 0,2 \text{ cm}^2$).....242
- 5.3 Données voltampérométriques (100 mV/s) obtenues pour des électrodes de CuInS₂ (In/Cu=1,05)/PVdF(0,5%) avec et sans graphène (0,5%)/verre/ITO. Électrolyte de concentration: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T₂ dans l'acétonitrile anhydre. Les films CuInS₂/PVdF et CuInS₂/graphène/PVdF ont été obtenus à partir d'une suspension colloïdale standard avec et sans précurseur de graphène, selon le procédé de dépôt direct par étalement, suivi d'un recuit à 500°C durant 3 h et sous vide (100 mTorr). Ces résultats sont considérés en tenant en compte la valeur réelle de la surface active de l'électrode de CuInS₂ ($S_{réelle} = 0,2 \text{ cm}^2$) et CuInS₂/OGr-réd ($S_{réelle} = 0,25 \text{ cm}^2$).....248
- 5.4 Potentiel de bande plate (V_{bp}), niveau de Fermi ($E_{F,sc}$) et densité en porteurs de charge majoritaires (N_d) d'un film semi-conducteur de composition 98% CuInS₂ (In/Cu=1,05 ; recuit: 500°C, 3 h)/0,5% PVdF, obtenus à trois fréquences différentes. Valeurs tirées des courbes de la Figure 5.15b.....266
- 5.5 Densité en porteurs de charge majoritaires (N_d) et niveau de Fermi ($E_{F,sc}$) d'un film de composition 98% CuIn_yS₂ (y=1 ; 1,025 ; 1,050 ; 1,075 ; 1,100 ; 1,125 ; recuit: 500°C, 3 h)/0,5% PVDF, obtenus à une fréquence de 3162 Hz.....268
- 5.6 Valeurs de la capacité différentielle de CuInS₂ (In/Cu=1,05)/(0 ; 0,2 ; 0,5 et 1%) OGr-réd (avec et sans fonctionnalisation chimique d'OGr par l'oléylamine). Le recuit a été réalisé à 500 °C pendant 3 h, sous vide (100mTorr). Les mesures de capacité ont été effectuées dans l'obscurité, à 25 °C, à une fréquence 3162 Hz.274

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
AES	Spectroscopie d'émission atomique à flamme
AFM	Microscopie à force atomique
a-Si:H	silicium amorphe hydrogéné
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CIGS	$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$
C_H	Capacité de Helmholtz
CH	Chalcopyrite
C_{G-C}	Capacité de la couche diffuse de l'électrolyte
CPV	Cellule photovoltaïque
CPE	Cellule photovoltaïque électrochimique
CPS	Cellule photovoltaïque solide
$c C_{SC}$	Capacité de la couche diffuse du semi-conducteur
-Si	Silicium monocristallin
CuInS_2	CIS
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DRX	Diffraction des rayons X
DSSC	Cellules solaires à pigment photosensible
DT	1-dodecanethiol
E_A	Niveau des états accepteurs
E_D	Niveau des états donneurs
EDX	Spectroscopie à dispersion d'énergie X
E_F	Énergie de Fermi

$E_{F,elec.}$	Niveau de Fermi de l'électrolyte
$E_{F,m}$	Niveau de Fermi de la cathode
E_g	Énergie de bande interdite
E.N.H.	Électrode normale d'hydrogène
eV	Électron-volts
e^-	Électrons
Fc/Fc^+	Ferrocyanure/ferricyanure
FET	Transistors à effet de champ
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
Gr	Graphène
h^+	Trous
h ν	Photons incidents
HOMO	L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
I_{ph}	Photocourant
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
LUMO	L'orbitale moléculaire occupée de plus basse énergie
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEH-PPV	Poly(2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylvinylène)
MET	Microscopie électronique à transmission
N_A	Concentration en porteurs de charges minoritaires
N_D	Concentration en porteurs de charges majoritaires
NMI	N-méthylimidazole
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OGr	Oxyde de graphène
OLA	Oléylamine
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OPV	Cellule photovoltaïque organique
Ox/Red	Couple rédox

SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
TBAP	Perchlorate de tétrabutylammonium
TOPO	Oxyde de trioctylphosphine
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
V_{ph}	Photovoltage
V_{bp}	Potentiel de bandes plates
XPS	Spectroscopie du photoélectron X

RÉSUMÉ

La conversion directe de l'énergie solaire en électricité est réalisée à l'aide de cellules photovoltaïques. Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) sont basées sur la jonction entre un semi-conducteur et un milieu électrolytique contenant un couple redox; une contre-électrode conductrice complète le système. Le présent travail vise à étudier les propriétés d'une nouvelle électrode composite de CuInS_2 /oxyde de graphène réduit (CuInS_2 /OGr-réd) pour application comme photoanode dans une CPE. Pour ce faire, le CuInS_2 a été synthétisé par une voie colloïdale modifiée, avec et sans mélange mixte de deux ligands organiques, TOPO (oxyde de trioctylphosphine) et DT (dodécane-thiol) (*nouvelle synthèse colloïdale de particules de CuInS_2 enrobées par TOPO/DT*), et le graphène a été obtenu par oxydation chimique du graphite via la méthode de Hummer modifiée, suivie d'une étape de réduction thermique. Le système composite CuInS_2 /OGr-réd a été préparé selon deux approches différentes: (i) soit par le mélange composite de particules de CuInS_2 (préalablement préparées et recuites) et de précurseur de graphène (en solution ou à l'état de flocons) dans un solvant organique approprié (N-méthylpyrrolidone ou toluène), suivi d'un traitement thermique à haute température pour réduire l'oxyde de graphène en graphène; (ii) soit par la synthèse colloïdale de CuInS_2 , au cours de laquelle le précurseur de graphène, initialement fonctionnalisé par l'oleylamine (OLA) dans le toluène, est rajouté au mélange contenant le précurseur soluble de CuInS_2 dans le N-méthylimidazole (NMI), suivi d'un traitement réactionnel à 100 °C pendant 8 h. Un recuit à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr) est alors nécessaire pour augmenter la cristallinité de la phase CuInS_2 et permettre la réduction de l'oxyde de graphène en graphène. Les analyses par diffraction des rayons X, diffraction électronique et spectroscopie Raman, démontrent que le CuInS_2 croît dans la phase tétragonale-chalcopyrite et que la cristallinité de cette phase augmente avec l'augmentation de la température de synthèse et de recuit, et du rapport atomique

In/Cu dans la structure. Cette phase CuInS_2 -chalcopyrite a toujours été identifiée pour les échantillons de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$ et $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA). D'autre part, l'oxyde de graphène réduit présente une structure hexagonale, qui est conservée lorsque les nanoparticules de CuInS_2 se trouvent adsorbées à sa surface. Les bandes Raman caractéristiques du matériau composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ sont comparables à celles obtenues pour CuInS_2 ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ et 400 cm^{-1}) et le graphène ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ et 1600 cm^{-1}) seuls, ce qui suggère que la formation du système hybride est réussie. Les images par microscopie électronique à balayage et à transmission montrent des nanoparticules semi-sphériques de diamètre $\leq 10 \text{ nm}$, maintenues séparées sur les feuillets de graphène. La même observation a été faite lorsque les nanoparticules sont enrobées par un mélange mixte de TOPO/DT. Par ailleurs, ces mêmes nanoparticules synthétisées seules (sans graphène, sans ligands organiques) se trouvent agglomérées les unes contre les autres pour former de gros amas de particules de dimension de l'ordre du micromètre. Les analyses chimiques par spectroscopie à dispersion d'énergie X (EDX) et spectroscopie optique d'émission atomique à la flamme (AES), réalisées sur CuInS_2 , donnent des rapports atomiques In/Cu de 1,06 à 1,07, respectivement, signifiant un excès d'indium par rapport au cuivre dans le volume du matériau. Ces résultats sont en excellent accord avec l'excès d'indium employé lors de la synthèse des particules CuInS_2 (In/Cu=1,05). L'analyse de la composition chimique de surface de CuInS_2 et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans fonctionnalisation du graphène par OLA) par spectroscopie du photoélectron X (XPS) révèle la présence de cuivre, d'indium et de soufre provenant du CuInS_2 , et de carbone et d'oxygène qui résultent de l'OGr-réd. Par contre, la présence du graphène entraîne un léger déplacement des énergies de liaison vers des valeurs plus élevées pour les orbitales atomiques suivantes: Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, S $2p_{1/2}$ et S $2p_{3/2}$. À partir des mesures de spectroscopie UV-Visible, une valeur de 1,5 eV a été calculée pour l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur; cette valeur ne semble pas être affectée par la présence du graphène qui absorbe très peu dans la région visible. La

voltampérométrie cyclique montre que le couple redox 5-mercaptop-1-méthyl-tétrazole/disulfure di-5-(1-méthyltétrazole) (T/T_2) se comporte de manière irréversible à une électrode de $CuInS_2/(0,5\%)PVdF$ (poly(fluorure de vinylidène)) maintenue dans l'obscurité. L'ajout d'oxyde de graphène réduit à la composition du film diminue considérablement cette irréversibilité et en intensifie les courants d'oxydation et de réduction; le comportement du couple redox devient alors quasi-réversible à une électrode $CuInS_2/(0,5\%)OGr-réd/(0,5\%)PVdF$. Ces résultats démontrent les excellentes propriétés électroniques du graphène qui améliorent le transfert d'électrons entre les particules de $CuInS_2$, les particules et les espèces redox, et les particules et le substrat conducteur. Les mesures de capacité par spectroscopie d'impédance révèlent un comportement de type n pour le matériau semi-conducteur, en accord avec l'excès d'indium employé lors de la synthèse. L'introduction du graphène en faible pourcentage (0,2 % à 1 %) conserve ces propriétés capacitives du $CuInS_2$, alors que pour des pourcentages élevés (> 5 %), le graphène induit un comportement pseudo-capacitif. La fonctionnalisation du graphène par OLA semble permettre une meilleure fixation des particules de $CuInS_2$ à la surface du graphène à travers la fonction amine de la molécule OLA.

Mots-clés: Synthèse colloïdale, nanoparticules de $CuInS_2$, $CuInS_2/TOPO/DT$, graphène, nanocomposites semi-conducteurs inorganiques/graphène, $CuInS_2$ /graphène, cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE).

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Les défis énergétiques

La consommation mondiale en matière d'énergie n'a pas cessé d'augmenter de façon cruciale depuis les deux dernières décennies, et ce sont principalement les combustibles riches en carbone qui sont essentiellement utilisés pour combler ces besoins. Il s'agit surtout du pétrole, du charbon et du gaz naturel. La Figure 1.1 illustre une répartition des différentes sources d'énergie consommées dans le monde pour l'année 2012; les combustibles fossiles représentent environ 80 % de cette consommation. Ces sources fossiles ne sont pas inépuisables, ni renouvelables et les réserves dont nous disposons s'épuiseront d'ici la fin du siècle [1]. Un autre inconvénient majeur se rajoute avec l'utilisation de ces carburants fossiles, et celui-ci réside dans le fait que ces substances ont des impacts néfastes sur l'environnement. En effet, elles mènent à la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre, ce qui engendre des problèmes de réchauffement climatique. De plus, leur combustion entraîne le dégagement de polluants toxiques, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, le monoxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène, ce qui cause de la pollution de l'air et augmente les risques de maladies. Enfin, le prix d'exploitation de ces énergies ne fera qu'augmenter au cours des années à venir.

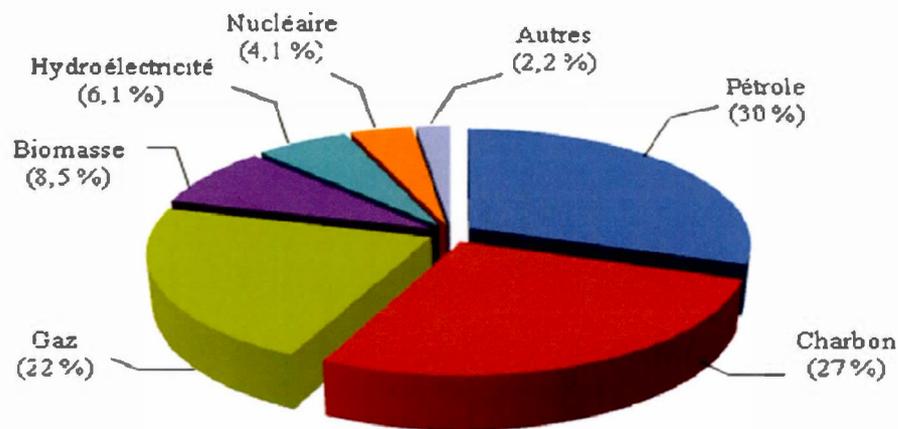


Figure 1.1 Répartition par nature de l'énergie consommée dans le monde en 2012 [2].

Afin de contrer ces problèmes, l'emploi de nouvelles sources d'énergie propres et renouvelables est considéré aujourd'hui. Parmi celles-ci, on retrouve principalement l'énergie nucléaire et l'hydroélectricité. Ces alternatives comportent cependant des risques nuisibles pour l'environnement.

Par exemple, l'accident nucléaire de Fukushima survenu au Japon le 11 mars 2011, suite à un tremblement de terre et tsunami, est considéré comme une grande catastrophe nucléaire et un accident majeur de niveau le plus élevé (niveau 7), tel qu'il a été classé selon l'échelle internationale des événements nucléaires. Selon le rapport de l'OMS (l'organisation mondiale de la santé) [3], il y a eu une émission importante de matière radioactive, ce qui a soulevé des questions préoccupantes sur la contamination du sol et de l'eau, et sur les conséquences sanitaires pouvant en découler. Pour ce qui est des problèmes engendrés par l'utilisation de l'hydroélectricité, celle-ci entraîne des perturbations environnementales, tant au niveau géographique que faunique, avec l'aménagement de l'espace pour la

construction de barrages et grands réservoirs d'eau, relocalisation de la population, etc. De plus, il y a des risques réels de contamination de cours d'eau en aval par le méthyle mercure organique, qui est une substance très toxique pouvant s'accumuler dans la chair des poissons et mammifères marins, entraînant par sa consommation, même à très faible dose, des risques pour le développement du cerveau du fœtus et du jeune enfant. D'autre part, il faudra aussi considérer les coûts d'investissements devenus de plus en plus importants pour la construction des barrages ou encore des centrales nucléaires. Les tendances actuelles en matière d'énergie s'orientent de plus en plus vers l'exploitation d'une source propre et surtout renouvelable, essentiellement l'énergie solaire, qui est abondante mais peu exploitée.

1.2 L'énergie solaire

Le soleil fait parvenir à la surface de la terre une énergie d'environ 32×10^{24} Joules par année [4], ce qui correspond à environ 10 000 fois la consommation en énergie par les habitants de la terre. Ces chiffres ont poussé les industries à réfléchir davantage sur comment tirer profit de cette source abondante pour pouvoir exploiter le plus d'énergie possible à prix raisonnable. Pour ce faire, il existe déjà plusieurs applications de l'énergie solaire, à savoir le solaire passif, qui tire profit de l'apport direct du rayonnement (par exemple pour l'éclairage des bâtiments), le solaire thermique, qui consiste à concentrer les rayonnements du soleil pour chauffer un liquide caloporteur destiné à chauffer certains appareils (exemple d'un chauffe-eau thermique), et le solaire photovoltaïque qui permet de convertir les rayonnements lumineux en électricité à travers un dispositif appelé cellule photovoltaïque (exemple d'un panneau solaire sur le toit d'un bâtiment). Le solaire photovoltaïque est en forte expansion à travers le monde; la capacité de production des installations photovoltaïques se concentre en Allemagne (40%), au Japon (30%) et aux États-Unis (9%) [5, 6]. Le marché des panneaux solaires a connu une croissance phénoménale,

de l'ordre de 30 % par année depuis la dernière décennie, dû à l'augmentation du rendement à la conversion des dispositifs photovoltaïques et à la forte demande pour ces sources d'énergies alternatives. Ces chiffres vont continuer de croître pour atteindre 20 % par année pendant les prochaines décennies, selon les prévisions rapportées dans le rapport de l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) [7]. L'industrie photovoltaïque continue de se diriger vers le développement de nouveaux types de piles solaires beaucoup plus performantes et moins onéreuses, afin de rendre concurrentielle l'utilisation de cette technologie.

1.3 Les cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque a été découvert par le scientifique Français Antoine Becquerel en 1839 [8, 9], où il a observé une différence de potentiel et un courant électrique générés suite à l'illumination d'une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé immergées dans une solution électrolytique acide. Cet effet est connu sous le nom effet de Becquerel ou effet photovoltaïque. Quelques dizaines d'années plus tard, en 1877, W. G. Adams et R. E. Day [10] découvrent l'effet photovoltaïque dans les matériaux semi-conducteurs. Cependant, cette découverte resta en suspens à l'échelle du laboratoire, jusqu'en 1954, où trois chercheurs Américains mirent au point une cellule photovoltaïque assez performante à base de silicium, ayant un rendement de conversion énergétique de l'ordre de 6 % [11]. Depuis, plusieurs types de cellules photovoltaïques comprenant de multiples matériaux ont été développés avec des succès variés.

Le phénomène photovoltaïque consiste à exciter les atomes d'un matériau semi-conducteur par un rayonnement lumineux (photons) suffisamment énergétique, suite auquel les électrons des couches externes (appelés électrons de valence) subissent une transition d'un niveau rempli d'électrons à un niveau vide. En réponse à cette

excitation, une tension électrique et un courant sont générés lorsqu'une jonction est établie avec un autre matériau dont le niveau de Fermi diffère.

La Figure 1.2 illustre l'évolution du rendement de conversion énergétique (rapport entre la puissance produite par le dispositif et la puissance du faisceau lumineux incident) de différentes catégories de cellules solaires, à partir de 1976, tel que certifié par le *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) à Golden au Colorado (USA). Ces cellules photovoltaïques sont classées en quatre grandes catégories: les cellules de la première génération à base de silicium monocristallin et multicristallin, les cellules à jonctions multiples, les cellules de seconde génération dites en couches minces (à base de silicium amorphe, de CdTe ou de $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ (CIGS)) et les cellules issues des technologies émergentes de faible coût, incluant entre autres les cellules solaires organiques, les cellules solaires électrochimiques sensibilisées par un colorant et plus récemment les cellules solaires à base de pérovskite. Les sections qui suivent présentent la description des cellules les plus importantes.

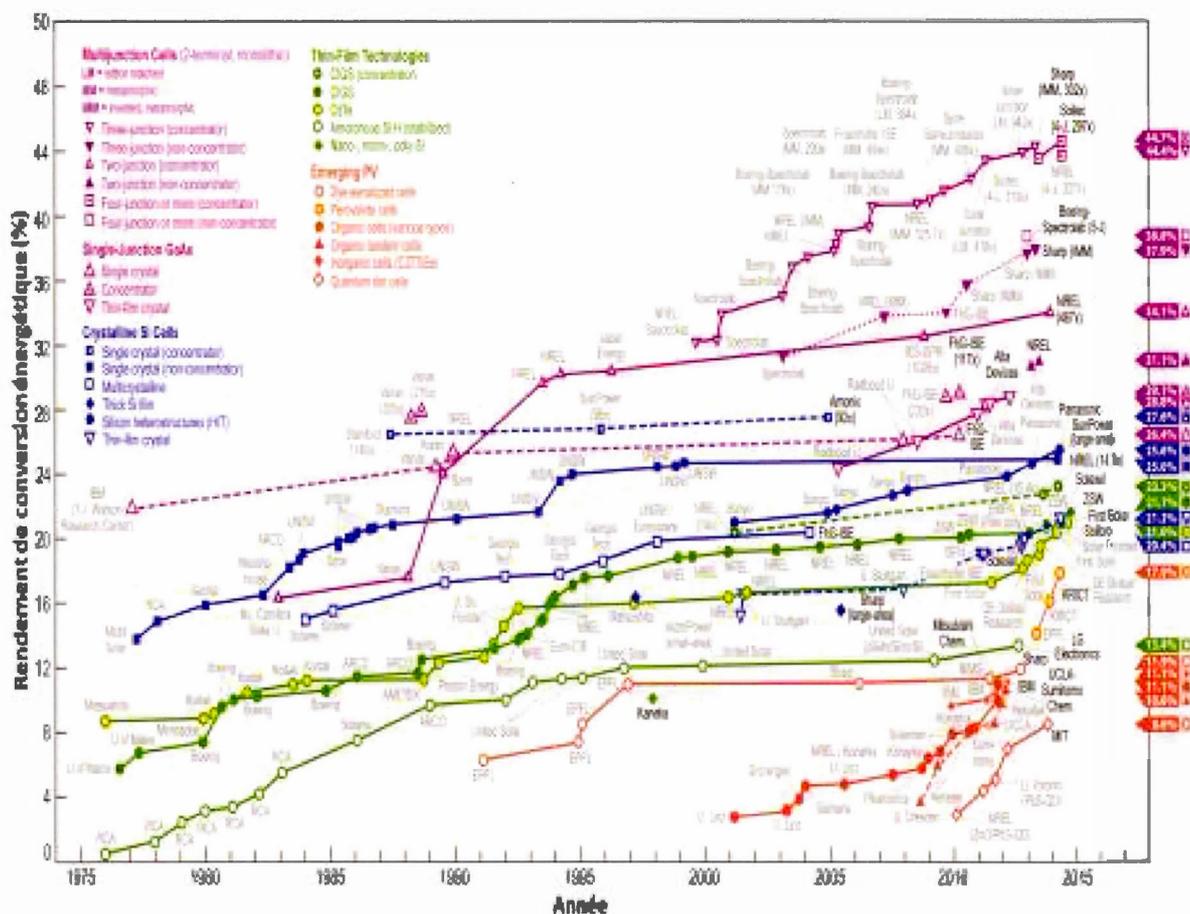


Figure 1.2 Évolution au fil des années du rendement de conversion énergétique de divers types de cellules solaires, certifié par le *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) [12].

1.3.1 Les cellules solaires au silicium

Les premières cellules photovoltaïques développées par les industries sont à base de silicium monocristallin (c-Si). La structure de ces cellules repose sur une jonction solide (appelée jonction $p-n$) entre deux semi-conducteurs dopés différemment, l'un de type n où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires dans la bande de conduction et les trous sont les porteurs minoritaires dans la bande

de valence (le dopage est assuré par un élément ayant un nombre d'électrons supérieur au Si, par exemple l'arsenic), et l'autre de type p où les trous constituent les porteurs dominants dans la structure (le dopage est réalisé par un élément ayant un nombre d'électrons inférieur au Si, exemple du gallium), avec des sites déficitaires en électrons. Lors de la formation de la jonction, un transfert de porteurs de charge d'une région à l'autre s'établit afin de créer un équilibre thermodynamique entre les deux régions (équilibre des niveaux de Fermi). À l'interface de la jonction, une différence de potentiel apparaît. Le rendement de conversion énergétique de ce type de dispositif est d'environ 25 % [13] pour les cellules de laboratoire et de 23 % [14] au maximum pour les cellules en module. Bien que le rendement de conversion soit significatif, le coût de fabrication de ces cellules demeure élevé, en considérant les différentes étapes de croissance du silicium dans des fours à très haute température, le découpage de lingots, le dopage dans des fours à diffusion thermique et le dépôt de grilles métalliques suivi par l'encapsulation. Il en coûte environ 6 \$ pour produire un watt issu de cette technologie.

Dans le but de diminuer le coût de fabrication de ces dispositifs, du silicium multicristallin, amorphe ou sous forme de ruban a été utilisé pour remplacer le Si monocristallin. Par exemple, des cellules de silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$) de grandes surfaces peuvent être fabriquées à un faible coût, mais le rendement énergétique de ces dispositifs reste cependant bien inférieur à celui des cellules au silicium cristallin, d'où l'intérêt de développer d'autres technologies à base de matériaux semi-conducteurs cristallins intrinsèques (Ge, Se, Te, etc.) et extrinsèques (GaAs, CdS, CdSe, CdTe, CuGaSe_2 , CuInSe_2 , etc.). Le Tableau 1.1 présente les rendements de conversion énergétique les plus élevés déterminés pour les plus importants matériaux semi-conducteurs utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques, à l'échelle de laboratoire ainsi qu'en module.

Tableau 1.1 Rendements de conversion énergétique les plus élevés rapportés pour quelques types de cellules photovoltaïques (cellules simples et modules) [6] et [12, 21].

Cellules photovoltaïques				
Type de cellule	Cellule simple (laboratoire)		Cellules en module	
	Rendement de conversion (%)	Référence	Rendement de conversion (%)	Référence
c-Si	25,0	Zhao et al. [13]	22,7	Zhao et al. [14]
Si multicristallin	20,4	Schultz et al. [15]	15,3	King et al. [16]
a-Si:H	13,4	Baumann et al. [17]	7,0	Baumann et al. [17]
CdTe	21,0	Wu et al. [18]	10,7	Poortmans et al. [19]
CIGS*	21,7	Contreras et al. [20]	13,4	Tanaka et al. [21]
TiO ₂ nanocristallin	11,9	Baumann et al. [17]	7,0	Baumann et al. [17]

* Cu(In, Ga)Se₂

1.3.2 Les cellules solaires en couches minces

Les cellules solaires en couches minces représentent une alternative intéressante aux cellules au silicium cristallin. En effet, elles permettent d'employer des films semi-conducteurs d'environ 2 μm d'épaisseur dont le coefficient d'absorption est très élevé, au lieu des 200 μm nécessaires pour les piles au silicium monocristallin (faible coefficient d'absorption). Parmi les matériaux utilisés dans cette approche de films minces, on retrouve les composés polycristallins de type *p* de tellure de cadmium (CdTe) et les composés chalcopyrites dérivés du di-séléniure de

cuivre et d'indium (Cu(In,Ga)Se_2), en jonction avec le matériau semi-conducteur de type n de sulfure de cadmium (CdS). Les rendements de conversion énergétique sont respectivement de 21,0 % et 21,7 % (valeurs obtenues pour des cellules de laboratoire). Il faut cependant noter les effets de toxicité liés à l'élément cadmium. Parmi les autres matériaux semi-conducteurs employés sous forme de film mince, on retrouve le silicium amorphe hydrogéné ($\alpha\text{-Si:H}$) qui présente un coefficient d'absorption beaucoup plus important que celui du Si monocristallin, pour qui sa fabrication requiert un film suffisamment épais pour pouvoir absorber efficacement les photons incidents ayant des longueurs d'onde dans la région visible du spectre solaire (400 nm-700 nm). Les rendements obtenus pour ces piles à base de $\alpha\text{-Si:H}$ sont de l'ordre de 13% à l'échelle du laboratoire et de 7 % en module. Ces dispositifs comportent un certain nombre d'inconvénients, entre autres leur préparation nécessite l'usage de températures élevées et des vides extrêmement poussés, ce qui accroît leur coût de commercialisation. De plus, ces films ne sont pas toujours uniformes lorsqu'ils sont fabriqués à grande échelle.

1.3.3 Les cellules solaires organiques

Les cellules solaires organiques sont principalement à base de polymères semi-conducteurs. Cette technologie émergente permet de réduire le coût de fabrication des cellules photovoltaïques de manière considérable, grâce à l'utilisation de procédés de déposition peu coûteux, tels que le dépôt à la tournette (spin coating) ou des procédés d'impression. De plus, cela permet de fabriquer des dispositifs flexibles et de grande surface, ce qui devrait faciliter leur commercialisation.

La structure des cellules solaires organiques est généralement constituée d'une ou de plusieurs couches de matériaux organiques semi-conducteurs disposées entre deux électrodes conductrices, dont l'une est transparente pour pouvoir laisser pénétrer les photons jusqu'à la couche active. Pour une cellule photovoltaïque organique

comportant une hétérojonction (donneur/accepteur), les matériaux donneur et accepteur développent une interface susceptible de séparer les charges mais les phénomènes de recombinaison peuvent toujours avoir lieu si l'exciton formé est loin de la zone d'interface donneur/accepteur. Un exemple est celui du polymère donneur d'électrons MEH-PPV (poly(2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylvinylène)) en contact avec un matériau organique accepteur d'électrons, souvent le fullerène qui est un dérivé du carbone C_{60} [22, 23].

L'excitation du polymère par des photons conduit à la formation d'un exciton avec une durée de vie bien déterminée. L'exciton formé est électriquement neutre, il est constitué d'un électron et d'un trou fortement liés. Cette quasi-particule (paire électron-trou) diffuse à travers la couche photoactive aussi longtemps que le processus de recombinaison n'entrave pas sa diffusion. Dans le cas où la longueur de diffusion de l'exciton est suffisamment grande pour rencontrer un champ interne, la séparation de charge peut avoir lieu. Les électrons et les trous sont alors collectés aux électrodes constituées respectivement par la cathode et l'anode.

L'inconvénient majeur de cette technologie réside dans le fait que les polymères ne sont pas stables et se dégradent dans le temps. De plus, la mobilité des électrons est faible, ce qui explique les faibles rendements de conversion énergétique rapportés initialement (3 à 5 %) [24]. En employant de nouveaux types de polymères semi-conducteurs, les rendements se sont améliorés pour atteindre plus de 10 % pour les cellules de laboratoire (Figure 1.2). Les tendances actuelles pour accroître davantage ces rendements consistent à employer des dispositifs ayant des structures hybrides de type organique/inorganique, où les excitons formés se trouvent toujours à proximité des sites de séparation des charges constitués par les interfaces donneur/accepteur. Comme par exemple, remplacer le dérivé du C_{60} (accepteurs d'électrons) par des nanoparticules semi-conductrices de type n , tel que le dioxyde de

titane (TiO_2) ou l'oxyde de zinc (ZnO). Ces matériaux sont choisis en raison de leur mobilité électronique élevée [25], et de plus ils sont faciles à fabriquer.

1.3.4 Les cellules solaires à pigment photosensible

Les cellules solaires à pigment photosensible ont été mises au point par le professeur Michaël Grätzel de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne en Suisse, au début des années 1990 [1], [4]. Ces cellules utilisent, comme matériau de photoanode, le dioxyde de titane nanocristallin de type *n* ($n\text{-TiO}_2$), matériau peu dispendieux mais possédant une large bande interdite ($E_g = 3,0$ eV pour la phase rutile et 3,2 eV pour la phase anatase) [26], qui permet d'absorber uniquement les longueurs d'onde situées dans la région de l'ultraviolet (UV) du spectre solaire. Pour cette raison, le TiO_2 est recouvert d'une monocouche de colorant généralement constitué d'un complexe inorganique de ruthénium, afin d'augmenter l'absorption du TiO_2 dans le domaine du visible (Vis). Suite à l'illumination de la photoanode, les électrons des molécules de colorant passent du niveau fondamental (S°) vers un niveau excité (S^*), avant d'être injectés très rapidement ($\sim 10^{-15}$ s) dans la bande de conduction du TiO_2 , pour ensuite se rendre à la contre-électrode en empruntant le circuit extérieur (Figure 1.3). La contre-électrode est généralement constituée d'un verre conducteur recouvert de nanoparticules de platine (Pt), où l'espèce oxydée du médiateur redox contenu dans le milieu électrolytique (I_3^-) est réduite. L'espèce I^- ainsi formée va permettre de régénérer les molécules de colorant, qui ont été laissées à l'état oxydé (S^+) suite au transfert d'électrons vers la bande de conduction du TiO_2 . Les processus d'absorption de photons, d'injection d'électron et de régénération sont présentés par les Équations 1.1, 1.2 et 1.3:



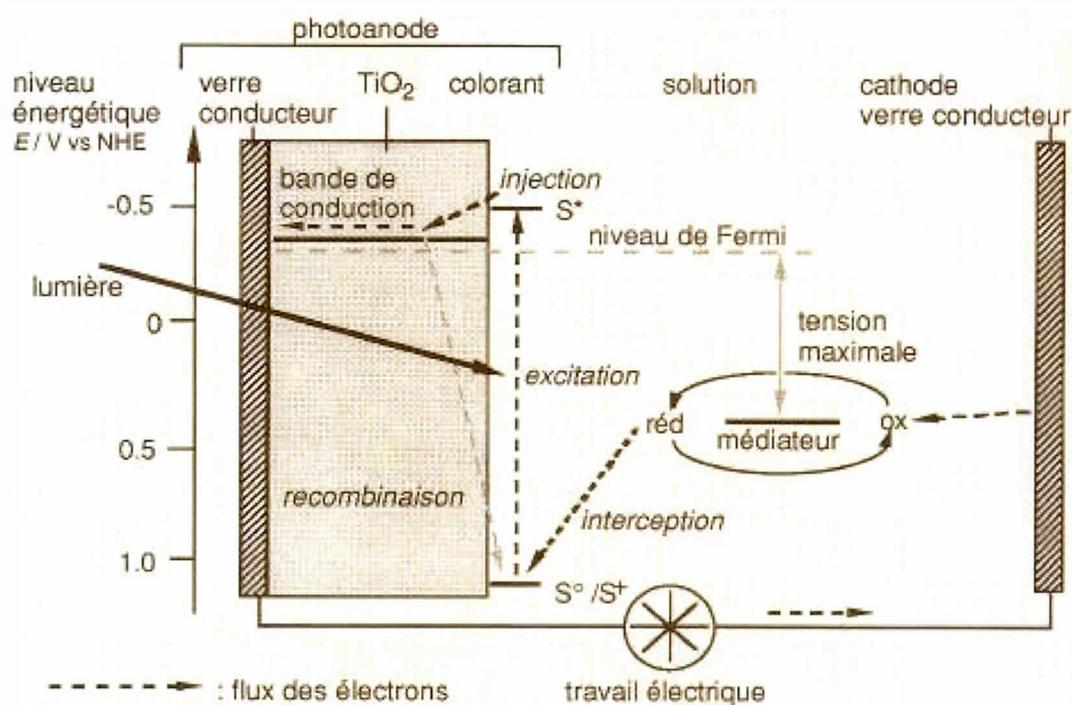


Figure 1.3 Schéma énergétique de la cellule solaire à pigment photosensible. S^0 est le niveau fondamental des molécules de colorant, S^* est leur niveau excité et S^+ représente leur état oxydé [27].

Les principaux problèmes liés à cette technologie résident dans l'instabilité du colorant sous illumination prolongée, et les risques de dégradation du catalyseur de platine et des contacts électriques par l'iode très corrosif contenu dans le milieu électrolytique. En plus, l'illumination de la cellule doit se faire du côté de la photoanode, car l'électrolyte contenant l'iode n'est pas transparent - il est très coloré-, ce qui affecte le rendement de conversion énergétique et limite le photovoltage. Récemment, notre laboratoire a mis au point deux composantes contribuant à améliorer la stabilité de ce type de cellule et à en diminuer le coût. À la cathode, le platine (matériau très coûteux initialement utilisé dans la pile Grätzel) a été remplacé par le sulfure de cobalt (CoS) déposé en couche mince sur un substrat conducteur transparent [28, 29], qui est beaucoup moins coûteux, plus efficace et plus stable. De plus, le milieu électrolytique à base d'iode (très coloré et corrosif pour les contacts électriques en argent et le platine) a été substitué par un nouvel électrolyte organique transparent de type disulfure/thiolate [30, 31], et non corrosif pour les contacts électriques et le platine.

Un nouveau type de cellules solaires a été développé, où l'électrolyte liquide a été remplacé par des matériaux pérovskites solides. Les rendements de conversion énergétique ont considérablement augmenté, de 4 % jusqu'à 17,9 % en seulement quelques années [12].

1.3.5 Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE)

L'effet photovoltaïque électrochimique est issu de la jonction entre un matériau semi-conducteur et un milieu électrolytique contenant un seul couple redox. Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) possèdent de nombreux avantages comparativement aux piles à jonction solide (CPS), notamment: (i) la jonction est instantanément formée lors du contact du semi-conducteur avec le milieu électrolytique ; (ii) la géométrie de la jonction permet de réduire le nombre de

recombinaisons des paires électron-trou [32, 33] ; (iii) la possibilité d'employer des films semi-conducteurs de faible épaisseur (de 1 μm à 10 μm) avec des coefficients d'absorption élevés, permettant ainsi de diminuer le coût des dispositifs ; (iv) la possibilité de déterminer les propriétés électriques du semi-conducteur, telles que la densité des porteurs de charge majoritaires et les niveaux d'énergie de Fermi, de conduction et de valence ; et (v) la diversité des couples redox possédant des niveaux de Fermi compatibles avec celui du matériau semi-conducteur, pouvant donner lieu à des photovoltages plus importants que ceux des CPS, d'où l'intérêt d'utiliser cette technologie.

Une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) est constituée principalement de trois composantes, soit un semi-conducteur (de type *n* ou *p*), un milieu électrolytique contenant un couple redox et une contre-électrode (cathode ou anode). Une CPE peut aussi comporter deux matériaux semi-conducteurs (de type *n* et *p*) séparés par le milieu électrolytique. Le fonctionnement d'une CPE utilisant un semi-conducteur de type *n* va comme suit. Les photons traversent d'abord la cathode et le milieu électrolytique transparents ou quasi transparents (l'exemple d'une cathode constituée d'un substrat de verre conducteur recouvert d'un film mince catalytique à base de sulfure de cobalt) pour atteindre la surface du semi-conducteur (la photoanode). Cela engendre la promotion d'électrons (e^-) de la bande de valence (E_V) à la bande de conduction (E_C) et la création de trous (h^+) dans la bande de valence si l'énergie des photons incidents est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur ($h\nu \geq E_g$). En raison de la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte, suite à l'équilibre de leurs niveaux de Fermi, les porteurs de charge majoritaires (e^-) et minoritaires (h^+) pourront être séparés. Les trous vont se déplacer jusqu'à l'interface pour oxyder les espèces réduites du couple redox A^+/A (on parle alors d'une photo-oxydation : $A + h^+ \rightarrow A^+$; ou $A \rightarrow A^+ + e^-$) et les électrons vont traverser le volume du semi-conducteur sous l'action du champ

électrique, pour se rendre vers la cathode à travers le circuit extérieur où ils vont réduire les espèces oxydées : $A^+ + e^- \rightarrow A$ (Figure 1.4). Les espèces réduites ainsi formées vont diffuser à travers le milieu électrolytique pour atteindre la photoanode, complétant la boucle. Un photovoltage (V_{ph}) et un photocourant (I_{ph}) sont alors enregistrés. Sous illumination intense, et lorsque le circuit est ouvert, le niveau de Fermi de la cathode ($E_{F,m}$) est égal à celui du milieu électrolytique ($E_{F,élec.}$), le photovoltage est maximal et sa valeur est déterminée par la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi du semi-conducteur (E_F) et de la cathode.

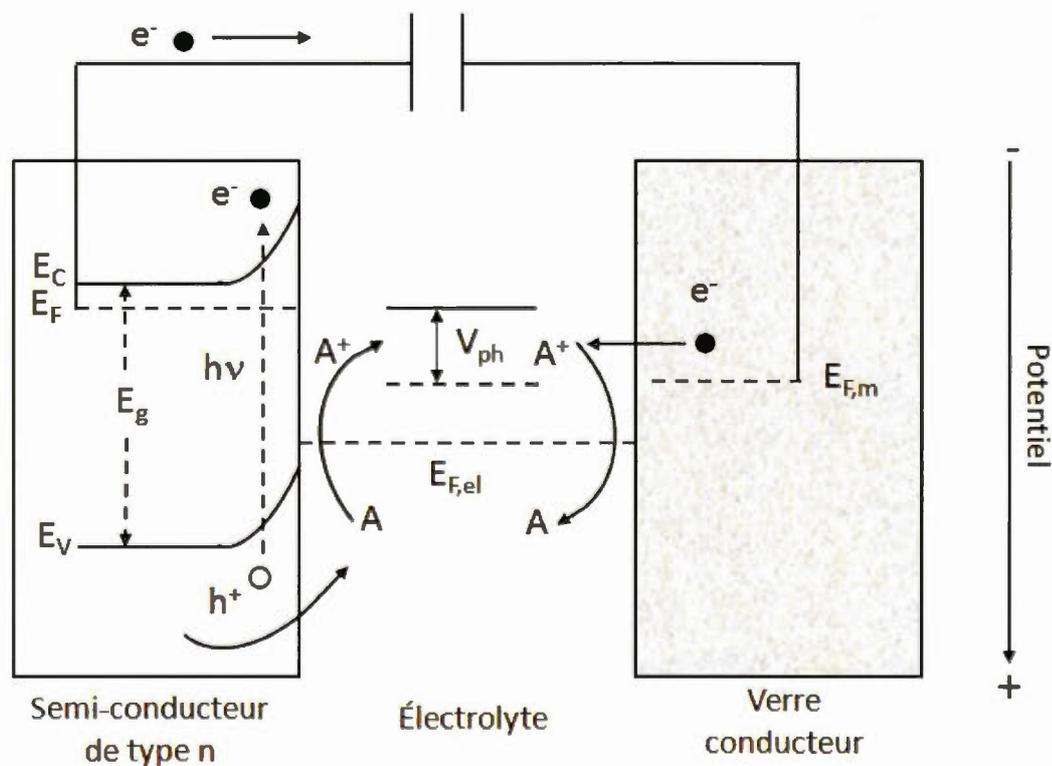


Figure 1.4 Schéma explicatif du fonctionnement d'une CPE de configuration semi-conducteur de type n / milieu électrolytique avec espèces redox (A^+/A) / cathode. Les symboles sont décrits dans le texte.

La première CPE fut développée par Gerischer et Gobrecht en 1976 [34] ; elle comportait les matériaux suivants: une photoanode de séléniure de cadmium (n -CdSe), une cathode constituée d'un verre conducteur recouvert d'une mince couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO/verre) et un milieu électrolytique aqueux contenant le couple redox ferrocyanure/ferricyanure, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Le rendement obtenu pour cette pile était de 5 % au début de son fonctionnement, mais la pile se dégradait rapidement dû aux problèmes liés au phénomène de photo-corrosion qui causait l'oxydation du matériau semi-conducteur à la place de l'espèce réduite $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, sous illumination. Présentement, les travaux de la communauté scientifique visent à développer de nouvelles piles solaires, efficaces et peu coûteuses à produire. La pile solaire mise au point au laboratoire du professeur Marsan de l'UQAM (*Université du Québec à Montréal*) constitue une avancée majeure dans ce domaine. En effet, cette nouvelle pile emploie les deux composantes développées récemment pour résoudre quelques-uns des principaux problèmes de la prestigieuse pile Grätzel (voir plus haut), soit au niveau du matériau de cathode (CoS) et du médiateur redox (couple disulfure/thiolate).

1.4 Les matériaux semi-conducteurs

Les matériaux solides peuvent être classés en trois classes principales, selon leur habilité à conduire les électrons: les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. La Figure 1.5 illustre le schéma des niveaux d'énergie de ces trois types de matériaux, avec leurs caractéristiques liées aux transitions d'électrons d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur. Pour le cas d'un isolant, l'énergie de la bande interdite est trop élevée (supérieure à 3,2 eV), ce qui signifie qu'aucun électron ne peut franchir la barrière d'énergie pour passer de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) à celle non occupée de plus basse énergie (LUMO) (Figure 1.5a). L'exemple le plus connu d'un matériau isolant est celui du

diamant, qui est une forme allotropique du carbone caractérisé par une large bande interdite indirecte de valeur 5,5 eV [35]. Dans le cas d'un matériau semi-conducteur, les valeurs de la bande interdite se situent approximativement entre 0,7 et 3,2 eV. Sous excitation énergétique qui peut être d'origine thermique ou photonique, les électrons de la bande de valence peuvent franchir cette barrière et subir ainsi une transition énergétique pour se rendre à la bande de conduction qui regroupe les états d'énergie vides (Figure 1.5b). Cette transition énergétique n'est évidemment permise que si l'énergie incidente apportée est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du matériau ($h\nu \geq E_g$). Le silicium constitue un bon exemple de matériau semi-conducteur, qui a une énergie de bande interdite de 1,1 eV [35]. Pour le cas d'un conducteur métallique (tel que l'argent), les électrons peuvent passer d'un niveau permis de basse énergie à un autre niveau permis de haute énergie.

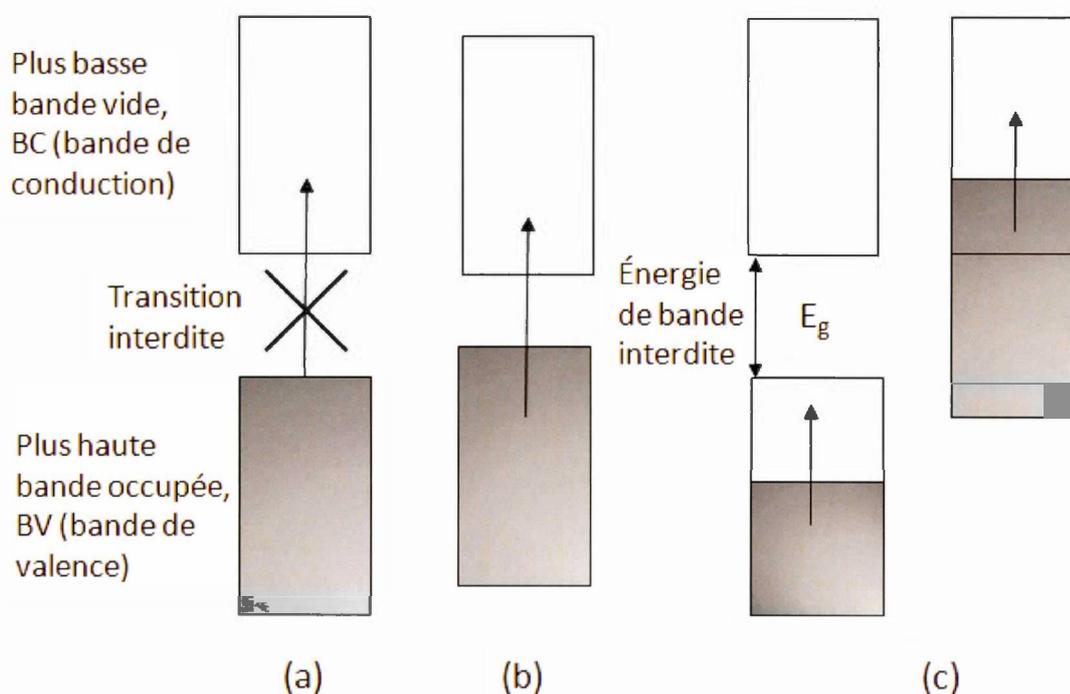


Figure 1.5 Schéma des bandes énergétiques des matériaux : (a) isolants, (b) semi-conducteurs intrinsèques, et (c) conducteurs métalliques.

Deux cas peuvent se présenter, soit la bande de valence n'est pas totalement remplie, soit qu'il y a un recouvrement entre la bande de valence et la bande de conduction, tel qu'illustré à la Figure 1.5c.

Dans un semi-conducteur, la conductivité électrique peut varier selon la nature du dopage apporté au matériau. À l'état intrinsèque, c'est-à-dire lorsque le matériau est non dopé, la densité des porteurs de charge peut atteindre des valeurs comprises entre 10^{14} et 10^{16} cm^{-3} . Pour un matériau extrinsèque, c'est-à-dire dopé n ou p , les valeurs sont beaucoup plus élevées, de l'ordre de 10^{17} à 10^{19} cm^{-3} . Rappelons que dans un matériau métallique, la densité des porteurs est d'environ 10^{22} cm^{-3} . Le dopage est souvent réalisé par l'ajout d'un élément qui peut être un donneur d'électrons (type n) ou un accepteur d'électrons (type p). Une autre façon de réaliser le dopage est en induisant un écart à la stœchiométrie du composé. Dans ce travail, nous nous intéressons à ce type de dopage par l'introduction d'un excès d'indium par rapport au cuivre dans la structure du matériau CuInS_2 .

Un autre paramètre important caractérisant un matériau semi-conducteur est son niveau de Fermi (E_F) qui représente le niveau d'énergie où la probabilité de trouver un électron est de $\frac{1}{2}$ selon la distribution de Fermi-Dirac. Le niveau de Fermi peut être aussi défini comme étant le potentiel électrochimique des électrons. Dans le cas d'un matériau intrinsèque et à 0 K, le niveau de Fermi est situé au milieu de la bande interdite, entre la bande de valence et la bande de conduction (Figure 1.6a). Lorsque le matériau est extrinsèque et à 0 K, la position du niveau de Fermi dépend aussi bien de la nature du dopant que de sa concentration. Pour un matériau semi-conducteur de type n , ce niveau se situe à mi-chemin entre le niveau des états donneurs (E_D) et le bas de la bande de conduction (E_C) (Figure 1.6c). Enfin, pour un semi-conducteur de type p , le niveau de Fermi se situe à mi-distance entre le niveau des états accepteurs (E_A) et le haut de la bande de valence (E_V) (Figure 1.6b).

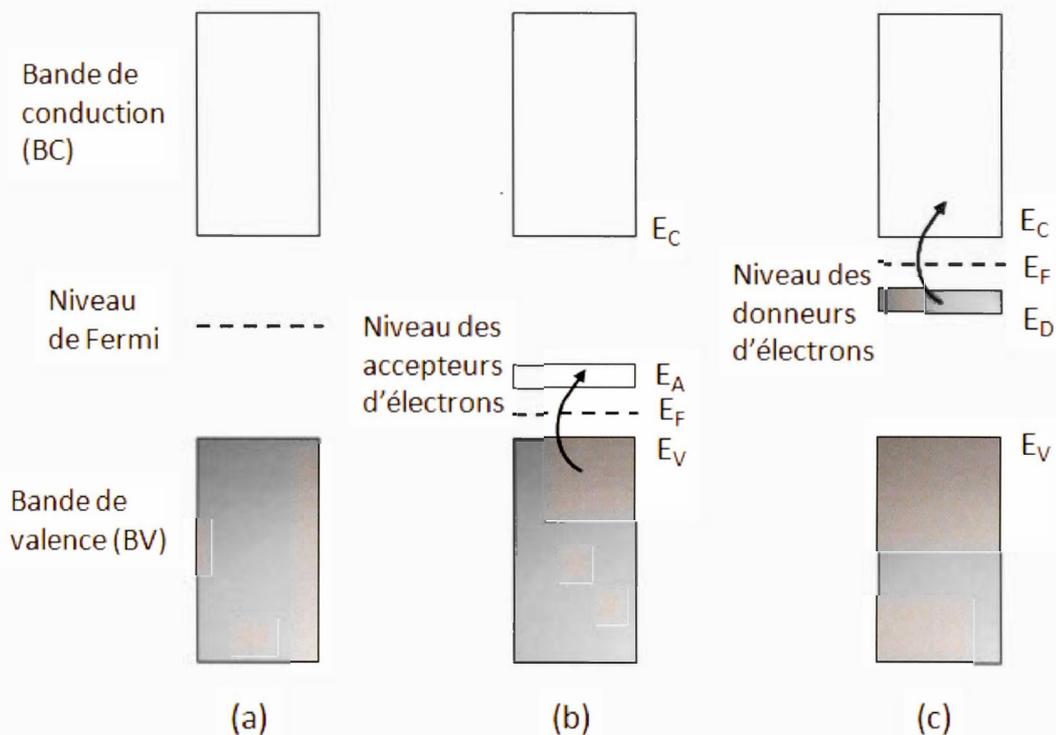


Figure 1.6 Niveau de Fermi pour un matériau semi-conducteur à $T = 0$ K : (a) semi-conducteur intrinsèque, (b) semi-conducteur extrinsèque de type p ; (c) semi-conducteur extrinsèque de type n .

1.4.1 Le disulfure de cuivre et d'indium (CuInS_2)

Le disulfure de cuivre et d'indium (CuInS_2) est un matériau semi-conducteur ternaire de type I-III-VI₂, il a été souvent employé sous forme de couche mince dans des applications solaires, en raison de ses propriétés optiques remarquables. Le CuInS_2 est un absorbant efficace de la lumière, il possède une valeur de bande interdite optimale de 1,5 eV [36], ce qui permet d'utiliser une plus grande partie du spectre solaire ($\lambda < 827$ nm), essentiellement la zone ultraviolet-visible (UV-Vis). Son coefficient d'absorption de la lumière est élevé, de l'ordre de 10^5 cm⁻¹ à 730-750 nm [37], ce qui le rend possible d'absorber 99 % de la lumière à l'intérieur d'une

couche mince (1 μm). De plus, le CuInS_2 manifeste une transition de bande interdite directe, ce qui favorise les phénomènes de dissociation des porteurs de charge photogénérés. Le CuInS_2 est moins toxique comparé à d'autres matériaux semi-conducteurs à base de cadmium et de sélénium (CdS , CdSe , CdTe , etc.), ce qui rend son application pour des cellules photovoltaïques plus attrayante. Une autre propriété intéressante du CuInS_2 est la possibilité de faire varier le type de semi-conductivité selon la stœchiométrie en indium et en cuivre, un rapport atomique $\text{In/Cu} > 1$ favorisant un type n .

La Figure 1.7 présente le triangle de phases de Gibbs pour le système ternaire cuivre-indium-soufre [38, 40], qui met en évidence les divers composés binaires et ternaires obtenus à partir de ces trois éléments situés sur les sommets du triangle. Les composés binaires de type sulfures métalliques, à base de Cu-S et In-S, sont localisés sur les côtés du triangle. À la base du triangle, il y a les composés binaires métalliques de type Cu-In. Pour le système binaire Cu-S, les phases les plus stables sont les suivantes: CuS , $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ et Cu_2S . De l'autre côté du triangle de Gibbs, le système binaire In-S présente les composés In_2S_3 , In_6S_7 et InS comme les phases les plus stables. Dans le cas du composé intermétallique Cu-In, les phases δ (Cu_7In_3), η ($\text{Cu}_{16}\text{In}_9$), ϕ ($\text{Cu}_{11}\text{In}_9$) et CuIn_2 sont en équilibre. À l'intérieur du triangle, les composés ternaires sont positionnés en fonction de leur stœchiométrie, les seuls composés ternaires stables à la température ambiante étant formés par la phase CuInS_2 (de structure chalcopyrite) et la phase CuIn_5S_8 (de structure spinelle cubique). Dans notre étude, nous nous intéressons au matériau ternaire situé au centre du triangle de Gibbs de stœchiométrie CuInS_2 (situé entre Cu-S et In-S).

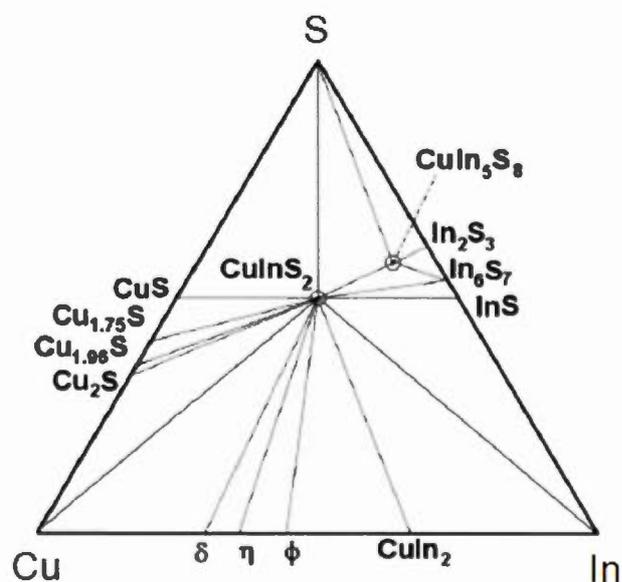


Figure 1.7 Triangle de phases de Gibbs du système Cu-In-S (cuivre-indium-soufre) à température ambiante [38, 40].

La structure cristalline de CuInS_2 dépend non seulement de la stœchiométrie du matériau semi-conducteur, mais aussi de sa température de croissance. La Figure 1.8 montre le diagramme de phases pour le système binaire $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ [40], où la phase cristalline de CuInS_2 existe sous trois différentes formes: Zinc-blende, Chalcopyrite et Würtzite. Cela dépend essentiellement de la méthode de préparation employée, et plus particulièrement de la température utilisée pour obtenir ce matériau semi-conducteur. De la température ambiante à 980°C , le CuInS_2 présente une structure Chalcopyrite de type- γ avec une maille élémentaire tétragonale ($a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), comme le montre la Figure 1.9b.

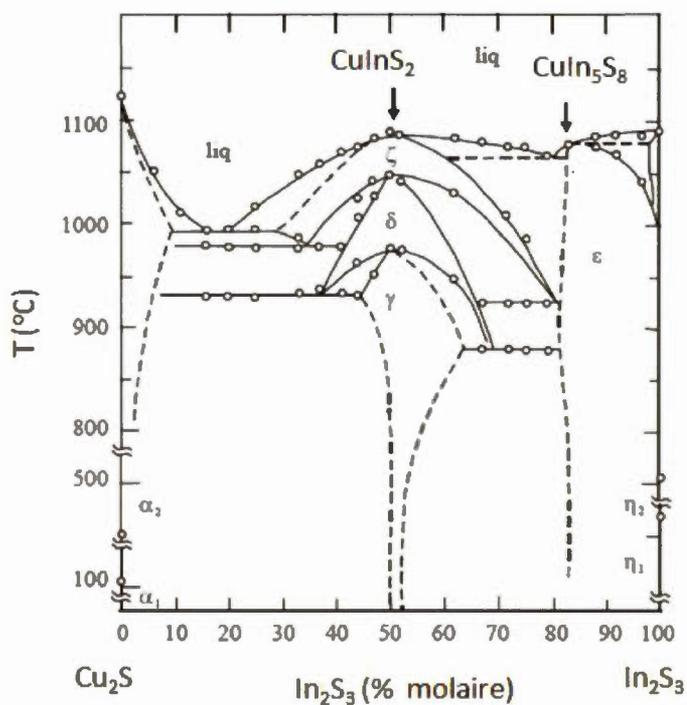


Figure 1.8 Diagramme de phases du système $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ [41, 42].

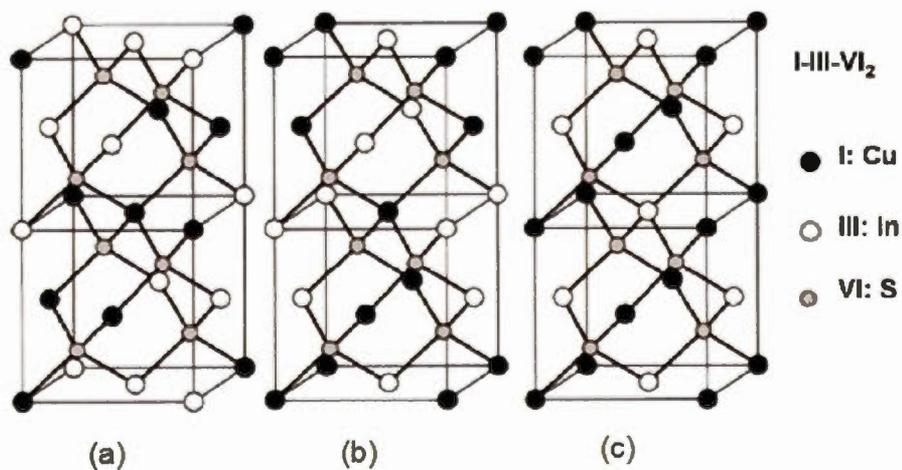


Figure 1.9 Les phases métastables de CuInS_2 : (a) structure *Cu-Pt*, (b) structure chalcopyrite (*CH*), et (c) structure *Cu-Au* [42].

Dans ce même intervalle de température, il peut y avoir la coexistence de d'autres phases secondaires de types Cuivre-Platine (*Cu-Pt*) et Cuivre-Or (*Cu-Au*). Ces deux phases dérivent de la structure cubique-zinc-blende et ne diffèrent que par l'arrangement des atomes d'indium et de cuivre, tel qu'illustré par les Figures 1.9a et 1.9c, respectivement. Rappelons que la phase chalcopyrite (*CH*) dérive aussi de la structure cubique-zinc blende, et les différences relevées avec les structures *Cu-Pt* et *Cu-Au* portent essentiellement sur les dispositions des atomes de Cu et d'In. Pour ce qui est de l'arrangement des atomes de soufre, ces derniers occupent la moitié des huit positions interstitielles d'un cube simple. Par ailleurs, afin de décrire la maille primitive de la structure chalcopyrite et de la structure *Cu-Pt*, les atomes de Cu, In et S sont arrangés de sorte que deux mailles cubiques sont nécessaires pour définir la maille élémentaire (maille tétragonale). Pour le cas de la structure *Cu-Au*, les atomes sont arrangés de telle manière qu'une maille cubique suffit pour décrire le motif élémentaire.

Dans la gamme de températures de 980 °C à 1045 °C, le CuInS_2 adopte la structure Zinc-blende (de type- δ) caractérisée par une maille élémentaire cubique ($a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), alors que dans la gamme de températures la plus élevée, entre 1045°C et 1080°C, le CuInS_2 manifeste une structure Würtzite (de type- ζ) avec une maille hexagonale ($a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$). Dans ce projet, la méthode colloïdale modifiée exige des températures de synthèse de l'ordre de 100 °C et des températures de recuit inférieures ou égales à 600 °C; ceci devrait donc favoriser la formation d'une phase CuInS_2 avec la structure chalcopyrite. Cette hypothèse va être vérifiée par l'utilisation de méthodes de caractérisation de structure cristalline. De plus, la coexistence de phases secondaires de type *Cu-Pt* et *Cu-Au* va être aussi inspectée.

Il existe de nombreuses méthodes pour obtenir le matériau semi-conducteur CuInS_2 , entre autres des méthodes physiques, des méthodes électrochimiques et des méthodes colloïdales. Les méthodes physiques, telles que l'épitaxie par jet moléculaire et le transport par vapeur chimique, nécessitent un vide extrêmement poussé et des appareillages généralement coûteux [43, 44]. Ces techniques permettent généralement d'obtenir des particules de CuInS_2 ayant un excès de cuivre, favorisant ainsi une semi-conductivité de type p . Les méthodes de préparation de CuInS_2 par électrodéposition potentiostatique ou galvanostatique conduisent également à la déposition d'un film semi-conducteur polycristallin ayant un excès de cuivre, et l'utilisation d'une solution aqueuse entraîne une oxydation à la surface du film [45, 47]. Par ailleurs, certaines méthodes de synthèse colloïdale permettent d'obtenir des particules de CuInS_2 avec un excès d'indium [48, 49], ce qui induit une semi-conductivité de type n . Ces méthodes de synthèse s'effectuent habituellement en phase liquide, en présence d'un milieu organique.

1.5 L'interface semi-conducteur/électrolyte

Les Figures 1.10a et 1.10b montrent l'état des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur de type n et d'un électrolyte contenant le couple rédox Ox/Red, avant et après la formation de la jonction. Dès l'immersion du semi-conducteur dans l'électrolyte, le niveau de Fermi du semi-conducteur et celui de l'électrolyte s'équilibrent ($E_F = E_{F,\text{rédox}}$), ce qui entraîne la formation d'une courbure de bande à l'intérieur du semi-conducteur (courbure des bandes de valence et de conduction). Cette courbure est associée à la présence d'une couche diffuse à l'intérieur du semi-conducteur, appelée aussi zone d'appauvrissement en porteurs de charge majoritaires. Les niveaux électroniques du matériau semi-conducteur sont exprimés en électrons-volts (eV) dans l'échelle de l'état solide (Figure 1.10c). Parmi ces niveaux, on retrouve les niveaux d'énergie de la bande de valence (E_V), de la bande de conduction (E_C), de la bande interdite (E_g), et du niveau de Fermi (E_F). Pour ce qui est du milieu

électrolytique contenant le couple rédox Ox/Red, son potentiel est donné en volts par rapport à une référence connue (telle que l'électrode normale d'hydrogène (E.N.H.)), dans l'échelle électrochimique (Figure 1.10c). Il est important de faire le lien entre les deux échelles, pour pouvoir positionner les niveaux d'énergie du semi-conducteur et de l'électrolyte sur une échelle commune; cette conversion est exprimée par l'Équation 1.4 [50, 51] :

Équation 1.4 :
$$E \text{ (eV)} = - E \text{ (V)} - 4,5 \text{ (eV)}$$

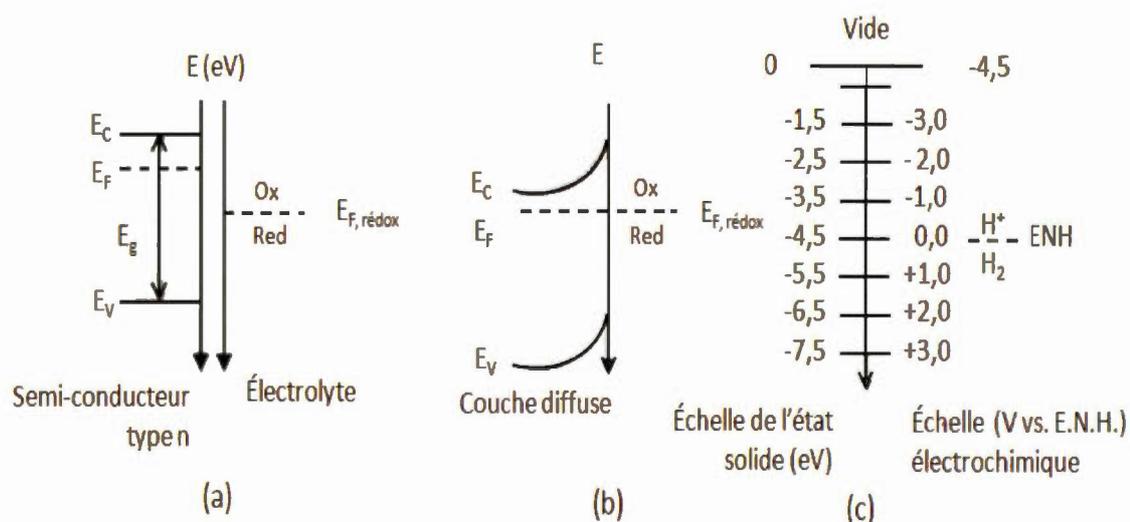


Figure 1.10 Formation d'une couche diffuse à l'intérieur d'un semi-conducteur de type n en contact avec un milieu électrolytique contenant un couple rédox Ox/Red : (a) avant la formation de la jonction, (b) après la formation de la jonction, (c) correspondance entre l'échelle de l'état solide et l'échelle électrochimique [51].

Lorsqu'un matériau semi-conducteur de type n en jonction avec un électrolyte contenant un couple rédox est polarisé anodiquement, c'est-à-dire avec l'application d'un potentiel plus positif, la courbure des bandes de valence et de conduction va s'amplifier (Figure 1.11a), en raison du fait que la couche diffuse est appauvrie davantage en électrons. Lors d'une polarisation cathodique (potentiel plus négatif), la couche diffuse devient au contraire moins large (Figure 1.11b). L'effet de polariser cathodiquement le matériau semi-conducteur induit davantage d'électrons dans la couche diffuse, et si on atteint le potentiel de bandes plates (V_{bp}), les bandes de valence et de conduction ne sont plus courbées (Figure 1.11c). En effet, le potentiel de bandes plates correspond au niveau de Fermi du semi-conducteur en absence de champ électrique dans la couche diffuse (aucune couche diffuse).

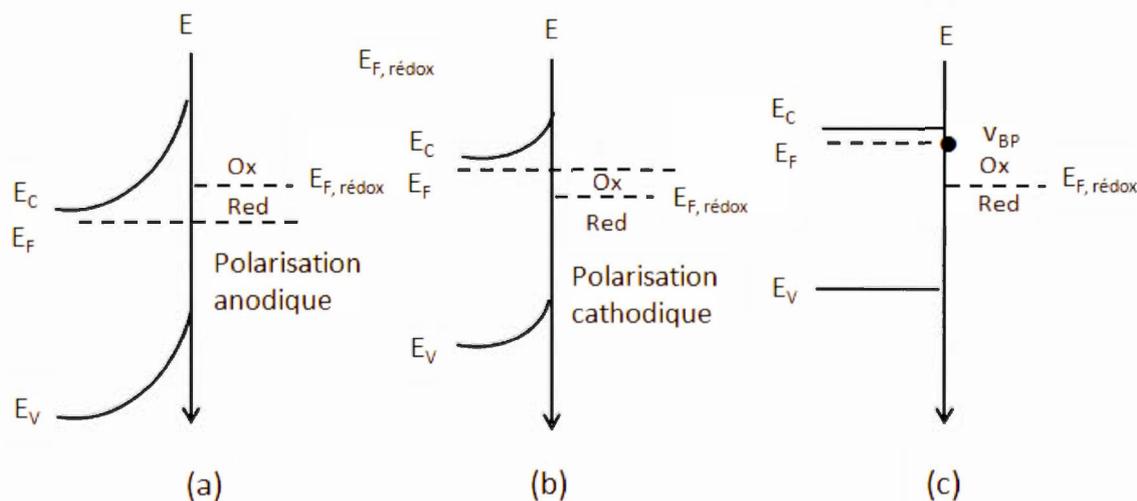


Figure 1.11 Diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur de type n /électrolyte contenant le couple rédox Ox/Red dans l'obscurité : (a) sous polarisation anodique, (b) sous polarisation cathodique, et (c) au potentiel de bandes plates (V_{bp}).

Dans la littérature, l'interphase semi-conducteur/électrolyte est décrite comme étant constituée d'une couche diffuse à l'intérieur du semi-conducteur (couche diffuse de Brattain-Garrett), de la double couche de Helmholtz et de la couche diffuse de Gouy-Chapman dans l'électrolyte (Figure 1.12). Dans le cas idéal, la capacité totale (C_T) de l'interphase semi-conducteur/électrolyte est donc constituée de trois composantes en série, soit la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur (C_{SC}), la capacité de Helmholtz (C_H) et la capacité de la couche diffuse de l'électrolyte (C_{G-C}), tel que C_T est donnée par l'équation suivante :

Équation 1.5 :

$$\frac{1}{C_{mesurée}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}} + \frac{1}{C_{sc}}$$

Dans le cas où la concentration de la solution d'électrolyte est élevée (couche diffuse ~ absente), le terme $1/C_{G-C}$ peut être négligé (C_{G-C} infinie). D'autre part, la capacité de la couche de Helmholtz est de l'ordre de 20 à 40 $\mu\text{F cm}^{-2}$, valeur beaucoup plus grande que celle d'un semi-conducteur (0,01 à 1 $\mu\text{F cm}^{-2}$), de sorte que la capacité mesurée est essentiellement donnée par la capacité du semi-conducteur :

Équation 1.6 :

$$C_{mesurée} \approx C_{SC}$$

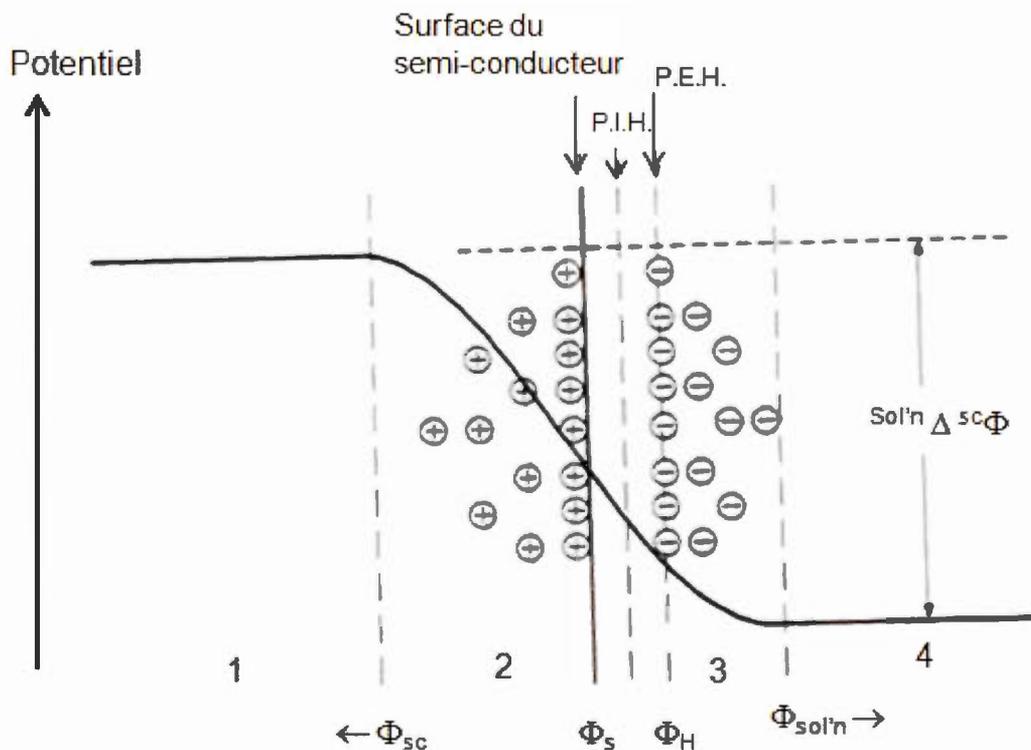


Figure 1.12 Variation du potentiel à l'interphase semi-conducteur (type n)/électrolyte en absence d'états de surface et d'ions adsorbés spécifiquement dans le plan interne de Helmholtz : P.I.H. est le plan interne de Helmholtz, P.E.H. est le plan externe de Helmholtz, Φ_{sc} est le potentiel du volume du semi-conducteur, Φ_s est le potentiel à la surface du semi-conducteur, Φ_H est le potentiel au plan externe de Helmholtz, $\Phi_{sol'n}$ est le potentiel du volume de la solution, $^{sol'n} \Delta^{sc} \Phi$ est la différence de potentiel entre le volume du semi-conducteur et celui de la solution, (1) est le volume du semi-conducteur, (2) est la couche diffuse de Brattain-Garrett, (3) est la couche diffuse de Gouy-Chapman, et (4) est le volume de la solution [51].

1.6 Les matériaux de carbone

Les nanostructures de carbone ont connu des progrès considérables dans les domaines de la nanoscience et de la nanotechnologie. En effet, il existe plusieurs formes allotropiques du carbone qui ont été découvertes et étudiées depuis déjà quelques décennies, entre autres, les nanotubes de carbone, les nano-rubans, le fullerène, le graphite, le graphène, etc. Le prix Nobel de Chimie a été décerné en 1996 à *R. F. Curl, H.W. Kroto et R.E. Smalley* pour leur découverte des fullerènes, et le prix Nobel de physique 2010 a été attribué à *A. Geim et K. Novoselov* pour leurs expériences inédites concernant le graphène bidimensionnel [52]. Ces composés sont tous constitués d'atomes de carbone, mais présentent des propriétés différentes qui sont dictées soit par leur taille, leur forme ou leur chiralité. Un grand nombre de propriétés optiques et électroniques ont été déjà établies pour les composés de nanotubes, de nanofibres de carbone, de fullerène et de points quantiques de carbone. L'intérêt des scientifiques s'oriente de plus en plus vers l'exploitation des propriétés du graphène, matériau de la nouvelle génération qui possède une structure bidimensionnelle, et peut être encore plus prometteur que les autres formes allotropiques du carbone telles que les nanotubes de carbone et les fullerènes.

Le graphite est constitué de plusieurs couches de graphène, où chaque couche forme un réseau d'atomes de carbone de structure hexagonale. Chaque atome de carbone est impliqué dans trois liaisons covalentes de type σ et une liaison de type π , où les électrons se trouvent très mobiles, ce qui traduit la grande mobilité électronique du graphite. Les liaisons entre les feuillets de graphène sont faibles (de type Van der Waals), ce qui explique le clivage et la faible dureté du graphite, d'où il est possible d'extraire le graphène par des méthodes mécaniques ou chimiques. La Figure 1.13 montre la structure en feuillets du graphite avec les différents plans de clivage (A, B, A, B); sur chacun des plans, les atomes de carbone se disposent pour former une structure de plusieurs hexagones.

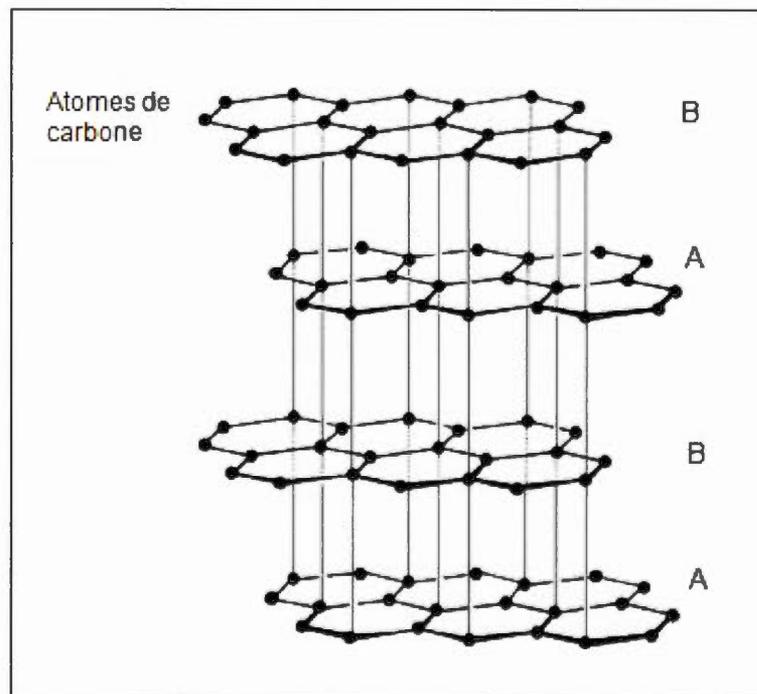


Figure 1.13 Structure en feuillets du graphite, avec ses plans de clivage [53].

1.6.1 Le graphène

Le graphène est un matériau de carbone ayant une structure unique et des propriétés optiques, mécaniques, thermiques et électroniques exceptionnelles [54], ce qui a suscité l'intérêt sans cesse croissant des chercheurs depuis sa découverte en 2004 [55]. À la différence du graphite qui possède une structure dans l'espace (3D), le graphène présente une structure bidimensionnelle (2D), composée d'une monocouche d'atomes de carbone hybridés " sp^2 ". L'épaisseur d'une monocouche de graphène est de quelques dixièmes de nanomètre. L'arrangement des atomes de carbone forme un réseau de structure hexagonale, où le nombre de motifs dans une maille élémentaire est de deux (Figure 1.14b). Le graphène est considéré comme un matériau semi-métallique ou encore semi-conducteur à gap énergétique nul, il

possède une excellente résistance mécanique (42 N/m^2 , soit 200 fois plus que l'acier), une grande flexibilité, une bonne transparence dans le visible et le proche infrarouge, une conductivité électrique et thermique importantes ($5000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et une mobilité des porteurs de charge excessivement élevée (entre 200 000 et 250 000 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [56]. D'autre part, le graphène présente une grande surface spécifique ($2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui a permis son utilisation, entre autres, comme support de carbone prometteur pour recevoir des nanoparticules métalliques, d'oxydes métalliques et des nanoparticules semi-conductrices. L'intégration de ces nanoparticules inorganiques sur les feuillets de graphène constitue un outil important pour exploiter les propriétés innovantes de nouveaux systèmes hybrides pour des applications optoélectroniques.

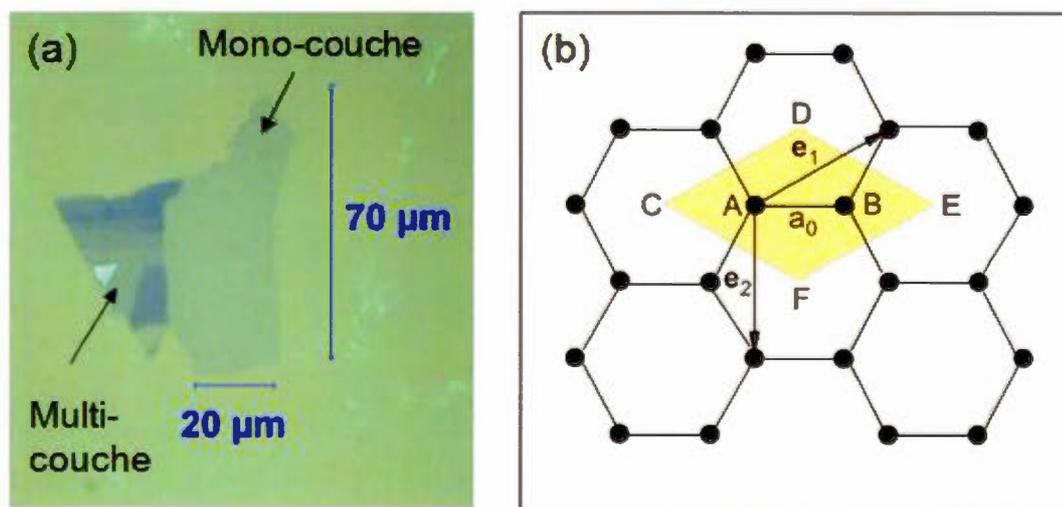


Figure 1.14 (a) Image par microscope optique du graphène obtenu à travers la méthode d'exfoliation physique du graphite (mono et multi-couche) sur substrat de SiO_2 , et (b) représentation structurale de la maille hexagonale du graphène [57].

Depuis la découverte des propriétés exceptionnelles du graphène, un axe majeur de la recherche expérimentale a été concentré sur le développement de nouvelles voies de synthèse du graphène, permettant ainsi une production efficace de feuillets de graphène bien définis. Les méthodes les plus couramment appliquées sont l'exfoliation physique du graphite à l'aide d'un ruban adhésif [55], l'épitaxie du graphène à partir de carbure de silicium, la catalyse hétérogène à l'aide du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [58, 59], et l'exfoliation chimique du graphite [60, 61]. L'exfoliation physique du graphite à l'aide d'un ruban adhésif mène à la production du graphène en petite surface (Figure 1.14a), ainsi qu'à la présence de résidus de ruban adhésif partout sur le support du dispositif. Le graphène obtenu via la technique d'épitaxie, ou encore la croissance orientée, nécessite l'emploi d'un vide poussé, d'une source de carbure de silicium (SiC) ainsi que de températures de chauffage extrêmement élevées ($\sim 1300^\circ\text{C}$) pour faire évaporer les atomes de silicium, puis les atomes de carbone vont se réarranger pour former ainsi des couches de graphène. Pour ce qui est du dépôt chimique en phase vapeur (CVD), cette méthode permet de former le graphène en large surface, sur des supports en cuivre ou en nickel via la catalyse hétérogène dans un système CVD. Cette méthode implique aussi l'utilisation de températures élevées et de basses pressions, par conséquent un coût élevé. Par ailleurs, l'exfoliation chimique du graphite conduit à la production du graphène en quantité considérable, en dimensions variables (Figure 1.15) et surtout à faible coût comparativement aux méthodes physiques, et cela à travers l'oxydation chimique du graphite, suivie par la formation d'oxyde de graphène. Une autre propriété intéressante de cette méthode est la facilité d'intégration de l'oxyde de graphène dans des synthèses chimiques de nanoparticules inorganiques.

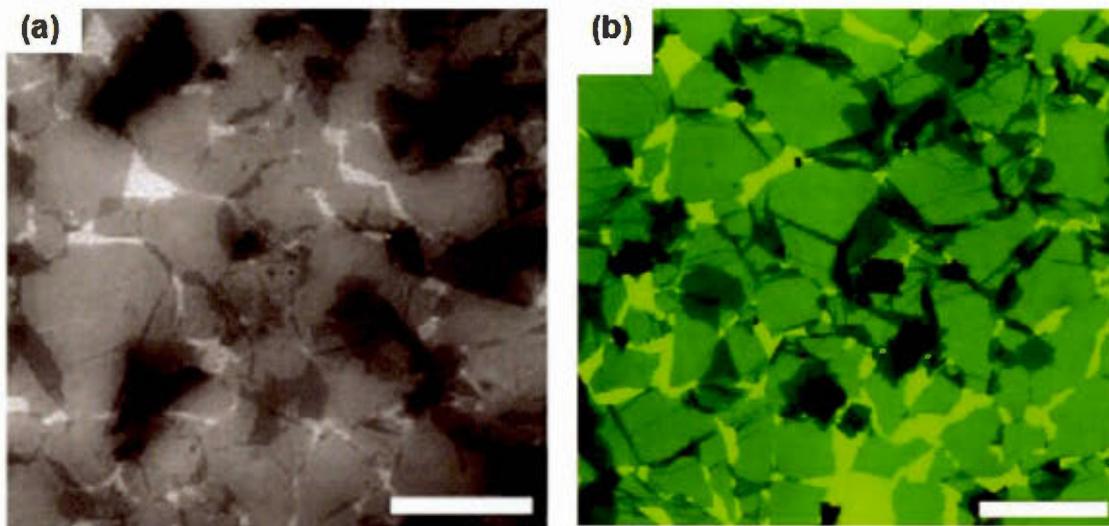


Figure 1.15 Feuillettes de graphène de formes et dimensions variables obtenus selon la méthode de Hummer modifiée; (a) et (b): images obtenues au microscope électronique à balayage, échelle de 50 μm [62].

La méthode dite de *Hummer* est la plus employée pour obtenir le graphène par voie chimique [60, 62]. Cette méthode consiste à réaliser une réaction d'oxydation du graphite en milieu acide pour former l'oxyde de graphite, suivie par des étapes de purification et d'exfoliation prolongées, afin de former une solution d'oxyde de graphène. Ensuite, des processus de réduction chimique par l'hydrazine et thermique permettent de faire réduire l'oxyde de graphène et de former ainsi le graphène.

Concernant les méthodes de transfert de l'oxyde de graphène, il existe principalement deux approches différentes. La première approche consiste à utiliser la technique de dépôt à la tournette, pour déposer un film d'oxyde de graphène sur un substrat préalablement nettoyé contenant une couche d'adhésion (di-chlorobenzène). La seconde méthode implique l'emploi de la technique de filtration de la solution d'oxyde de graphène, à travers un filtre microporeux, puis son transfert sur un

substrat de verre, de quartz ou d'oxyde de silicium (SiO_2). La technique de filtration est contrôlable et transférable sur divers types de substrat, alors que la technique de "spin coating" (tournette) implique un traitement d'adhésion préalable du substrat. De plus, il est difficile de contrôler l'épaisseur de la couche déposée; il faudrait tenir en considération le volume de la solution déposée et le nombre de révolutions par minute.

1.7 Les systèmes nanocomposites de type graphène/nanocristaux semi-conducteurs

Les nanocristaux semi-conducteurs ont été largement étudiés en raison de leurs uniques propriétés optiques et physiques, qui sont en fonction de leur faible dimension, de 1 à 10 nm. Ces nanoparticules inorganiques sont souvent employées dans les domaines des transistors à effet de champ (FET), des capteurs biologiques, de la photo-catalyse, des cellules solaires, etc. [63, 66]. Afin d'étaler ces applications et de renforcer les performances de ces différents systèmes optoélectroniques, une nouvelle approche a été adoptée par le monde scientifique et qui consiste à employer des structures hybrides de types nanoparticules inorganiques/nanomatériaux organiques. Plusieurs études ont été réalisées sur les nanocomposites de type nanoparticules métalliques ou semi-conductrices/nanotubes de carbone [67, 68], considérant les propriétés fascinantes des nanotubes de carbone mono et multi-parois. Par la suite, il y a eu des recherches pour remplacer les nanotubes (feuille de graphène enroulé) par le graphène qui possède des propriétés semblables, mais des surfaces beaucoup plus grandes [69, 70]. De plus, le coût de production des feuillets de graphène en grandes quantités est beaucoup plus faible que celui des nanotubes de carbone. Ces caractéristiques font du graphène une bonne alternative pour remplacer les nanotubes de carbone dans les systèmes nanocomposites.

Par ailleurs, le graphène présente certains avantages en tant que support pour la dispersion des particules de catalyseur (TiO_2), des particules semi-conductrices (CdSe) ou des particules métalliques (Pt), tels que: une grande surface spécifique, une conductivité électrique élevée, une bonne transparence et un faible coût de fabrication (en considérant les méthodes chimiques). D'autre part, il est connu dans la littérature qu'en raison des interactions de van der Waals entre les couches de graphène, ces dernières ont tendance à s'agréger. Pour contrôler ce phénomène, il est possible de procéder par stabilisation électrostatique ou par fonctionnalisation chimique [71]. Ces deux méthodes se sont avérées efficaces pour maintenir le graphène en feuillets individuels, d'où l'intérêt de les employer.

1.8 Approche proposée

Les études actuelles sur les piles solaires solides et électrochimiques portent essentiellement sur l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque. Pour ce faire, il est possible de modifier la nature ou la méthode de préparation des matériaux d'électrodes (anode et cathode) et de l'électrolyte employé dans le cas d'une cellule électrochimique (CPE), afin d'améliorer leurs propriétés.

Le développement de la contre-électrode passe généralement par la déposition d'une couche mince d'un matériau catalyseur à la surface d'un substrat conducteur afin d'assurer un bon transfert électronique entre l'électrode et les espèces redox contenues dans le milieu électrolytique. De plus, l'électrode (souvent la cathode) doit être stable vis-à-vis le milieu électrolytique et quasi transparente pour pouvoir laisser pénétrer les photons lors de l'illumination de la cellule. Dans le Laboratoire du Professeur Marsan de l'*UQAM*, des recherches ont été réalisées dans le but de développer un nouveau matériau catalyseur en remplacement du platine, qui est un métal précieux et parfois instable dans le milieu électrolytique employé. Ce matériau est à base de sulfure de cobalt (CoS) électrodéposé sur un substrat de verre/ITO [28,

29]. Il possède des propriétés électrocatalytiques comparables à celles du platine pour la réaction de réduction des espèces oxydées (I_3^- et disulfures organiques), en plus d'être plus stable. Dans le cadre de ce projet, nous avons pu exploiter les propriétés optiques, physico-chimiques, électrochimiques et électriques des films d'oxyde de graphène réduit obtenus selon un procédé de déposition simple, efficace et non coûteux. Ces électrodes de graphène agissent comme des électrodes conductrices quasi transparentes selon l'épaisseur du film déposé. En considérant ces propriétés, nous suggérons l'application du graphène comme éventuel matériau de contre-électrode dans une CPE pour la réaction de réduction d'espèces oxydées sélectionnées.

La nature du milieu électrolytique influence considérablement les performances de la cellule, puisqu'il détermine notamment son photovoltage à travers le choix du couple redox. Il est très important d'employer un milieu qui protège le matériau de photoanode de la photocorrosion en milieu aqueux [72]. De plus, le milieu doit être stable chimiquement et électrochimiquement, avec un risque de fuite très limité. Il doit aussi posséder une conductivité ionique élevée pour assurer un meilleur transfert de charge et d'espèce (espèces redox) entre les deux électrodes, et diminuer la résistance en série de la cellule qui affecte négativement son rendement. Une autre propriété recherchée est la transparence du milieu pour favoriser la pénétration des photons incidents jusqu'à la couche diffuse du semi-conducteur. En effet, l'usage d'un électrolyte coloré limite considérablement le rendement de conversion énergétique de la cellule. Par ailleurs, les molécules des couples redox doivent être extrêmement solubles dans un solvant organique, à la fois non volatil et de faible viscosité. Plusieurs études ont été réalisées dans le groupe du Professeur Marsan dans le but de trouver un milieu électrolytique qui remplit ces conditions. Un nombre important de couples redox organiques ont été synthétisés puis caractérisés dans des milieux liquides, gels et solides [29], [73, 74]. Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est fixé sur les couples redox de type thiolate/disulfure, en raison de

leurs nombreux avantages, entres autres, leurs potentiels standards positifs qui permettraient d'avoir des photo-voltages élevés, leur grande solubilité dans les solvants organiques et le fait qu'ils forment souvent des solutions totalement transparentes, ce qui permet d'effectuer l'illumination au travers de la solution électrolytique. Afin d'obtenir une bonne conductivité ionique, le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) a été employé comme sel support dans les solutions électrolytiques.

Par ailleurs, le matériau de photoanode doit posséder une bonne stabilité sous illumination, de bonnes propriétés d'absorption dans le visible, un faible coût de fabrication, un très bon transfert de charge électronique vis-à-vis des espèces redox contenues dans le milieu électrolytique, et un bon contact ohmique (très faible résistance) avec le substrat conducteur. Un très grand nombre de matériaux semi-conducteurs ont été investigués dans la littérature comme photoanode dans une cellule photovoltaïque, dont principalement les semi-conducteurs intrinsèques de silicium, germanium et sélénium, et les semi-conducteurs extrinsèques de CdS, CdSe, CdTe, GaAs, TiO₂, CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂ et CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) [75, 77]. Les matériaux de cette dernière catégorie sont généralement déposés sur un substrat métallique (titane, molybdène) ou un substrat de verre recouvert d'un oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Il faut mentionner ici les propriétés de toxicité du cadmium et du tellurium qui pourraient limiter leurs applications en cellule photovoltaïque. L'indium et le soufre sont moins toxiques, ce qui rend attrayante l'utilisation des matériaux de type CuInS₂ et CuIn_{1-x}Ga_xS₂.

Le CuInS₂ est de plus en plus étudié en raison de ses trois principales propriétés: (i) bande interdite optimale de 1,5 eV [36], (ii) coefficient d'absorption élevé (10^5 cm^{-1} , $\lambda=730$ à 750 nm) [37], et (iii) toxicité moindre comparativement au CdSe, CdTe, etc. Pour ces raisons, le CuInS₂ a fait l'objet de nombreux travaux de

recherche au laboratoire du Professeur Marsan [45], [47] et [78, 81]. Les méthodes qui ont été développées pour la préparation de ce matériau sont peu coûteuses, et les propriétés physico-chimiques mesurées sont très intéressantes. Malgré les résultats prometteurs démontrés par le CuInS_2 obtenu via une méthode de synthèse colloïdale, développée par Courtel *et al.* [78, 81], un certain nombre de propriétés doivent être améliorées pour une véritable application comme matériau de photoanode dans une cellule solaire électrochimique. Par exemple, la cristallinité du matériau doit être accrue afin de diminuer le nombre de joints de grains, qui constituent des sites de recombinaison des paires e^-h^+ photogénérées. De plus, la présence d'impuretés qui se forment lors de la synthèse du matériau, ou qui sont présentes dans l'environnement, peut facilement altérer les propriétés du semi-conducteur, en particulier les oxydes métalliques. Par ailleurs, l'énergie de Fermi du matériau doit être optimisée relativement à celui du couple redox, et la densité des porteurs de charges majoritaires doit être diminuée afin de ne pas perdre les propriétés semi-conductrices du matériau (éviter la métallisation du matériau). Enfin, la vitesse du transfert de charge à l'interface semi-conducteur/électrolyte doit être accrue.

Une partie de ces problèmes peut être potentiellement résolue par le développement d'une nouvelle électrode composite de type CuInS_2 /graphène [82, 84], qui pourrait former une jonction avec un milieu électrolytique organique et transparent contenant un couple redox de type thiolate/disulfure. Une cathode conductrice, également transparente, constituée d'un revêtement mince d'un catalyseur de type CoS [28, 29] ou d'un film d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) [84], sera proposée dans cette étude pour compléter le système. La Figure 1.16a illustre la configuration de la cellule développée et étudiée dans le cadre de ce projet de doctorat avec CuInS_2 et CuInS_2 /graphène comme matériau de photoanode.

L'utilisation du graphène dans le présent projet (film conducteur, flexible et transparent) a pour but d'améliorer le transport et le transfert de charges suite à

l'absorption des photons par le semi-conducteur. Il faut en effet optimiser le transfert de charges entre le film semi-conducteur et les espèces réduites du couple redox contenues dans l'électrolyte, puis le transfert électronique entre le film et le substrat conducteur, et enfin le transfert de charges entre les particules de CuInS_2 elles-mêmes. Le graphène a été sélectionné dans cette étude en raison de ses propriétés physiques, mécaniques, optiques et électroniques remarquables, faisant de lui un excellent matériau de support pour les nanoparticules inorganiques, dans notre cas les nanoparticules de type CuInS_2 , en plus d'assurer un meilleur contact électrique entre les nanoparticules et le substrat conducteur. D'autre part, le graphène permettra de maintenir les nanoparticules de CuInS_2 séparées les unes des autres, ce qui devrait mieux diriger le transport électronique. La Figure 1.16b donne une illustration d'un film de CuInS_2 formé par des particules agglomérées, déposées de façon assez uniforme (cela dépend de la méthode utilisée pour former les films) sur un substrat de verre/ITO avec un transport électronique mal orienté, avec des risques de piégeage d'électrons aux joints de grains. La Figure 1.16c illustre des particules de CuInS_2 maintenues séparées sur les couches de graphène bien allongées (cet effet est assuré par la présence de nanoparticules sur la surface du graphène), où le transport de charges trouve facilement sa direction sur ce support à deux dimensions (le graphène), maintenant les particules adsorbées sur sa surface.

La qualité des feuillets de graphène dépend essentiellement de la méthode employée pour leur préparation. Dans le Laboratoire du Professeur Siaj de l'*UQAM*, des films de graphène sont obtenus selon des méthodes physiques et chimiques permettant d'avoir des surfaces de différentes dimensions, avec des épaisseurs variables et des propriétés optiques, physiques et électriques extrêmement intéressantes. La méthode de déposition chimique (CVD) permet d'obtenir des monocouches de graphène sur substrat de cuivre à partir de sources qui utilisent du méthane (CH_4) ou de l'alcool [85]. Le graphène formé est de haute qualité, avec une grande surface, mais cette méthode CVD utilise habituellement des températures

élevées ($\approx 850^{\circ}\text{C}$) et des basses pressions, et pour extraire les films de graphène cela nécessite la dissolution du support de cuivre et plusieurs étapes de transfert. Une autre façon pour préparer les feuillets de graphène consiste à utiliser un procédé chimique basé sur la méthode de Hummer modifiée [60] et [86]. Cette méthode implique une forte réaction d'oxydation du graphite, suivie de son exfoliation en oxyde de graphène (OGr) [61, 62]. L'oxyde de graphène est déposé sur un substrat de verre par une technique de filtration, en employant un filtre en cellulose, ou à la tournette avec un traitement de surface au préalable. Pour obtenir l'oxyde de graphène réduit, il s'agit de faire une réduction chimique dans l'hydrazine puis une réduction thermique dans un four. Cette méthode permet d'obtenir des petites surfaces de graphène, empilées les unes contre les autres. Néanmoins, les films possèdent de bonnes propriétés de conduction électronique.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la méthode de Hummer modifiée [60], car elle permet de former le précurseur de graphène en suspension ou à l'état solide, ce qui facilitera son incorporation (avec et sans fonctionnalisation chimique) avec le matériau semi-conducteur. Les feuillets de graphène formés par voie chimique sont de faibles dimensions mais ils sont en quantités considérables, en plus d'être facilement transférables sur plusieurs substrats de large surface. Par ailleurs, cette méthode chimique ne nécessite pas l'usage des températures élevées et des vides poussés comparativement aux autres méthodes physiques, d'où l'intérêt de la méthode (méthode simple et de faible coût). Par ailleurs, l'utilisation des nanoparticules semi-conductrices avec le graphène permettra aussi de régler un certain nombre de problèmes liés aux effets d'agrégation et d'agglomération des feuillets de graphène, après une étape de réduction thermique, qui entraînent la formation de petits flocons. L'intégration des nanoparticules au graphène permet de maintenir les feuillets séparés et bien allongés, ce qui constitue un autre intérêt pour le choix du système composite $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$.

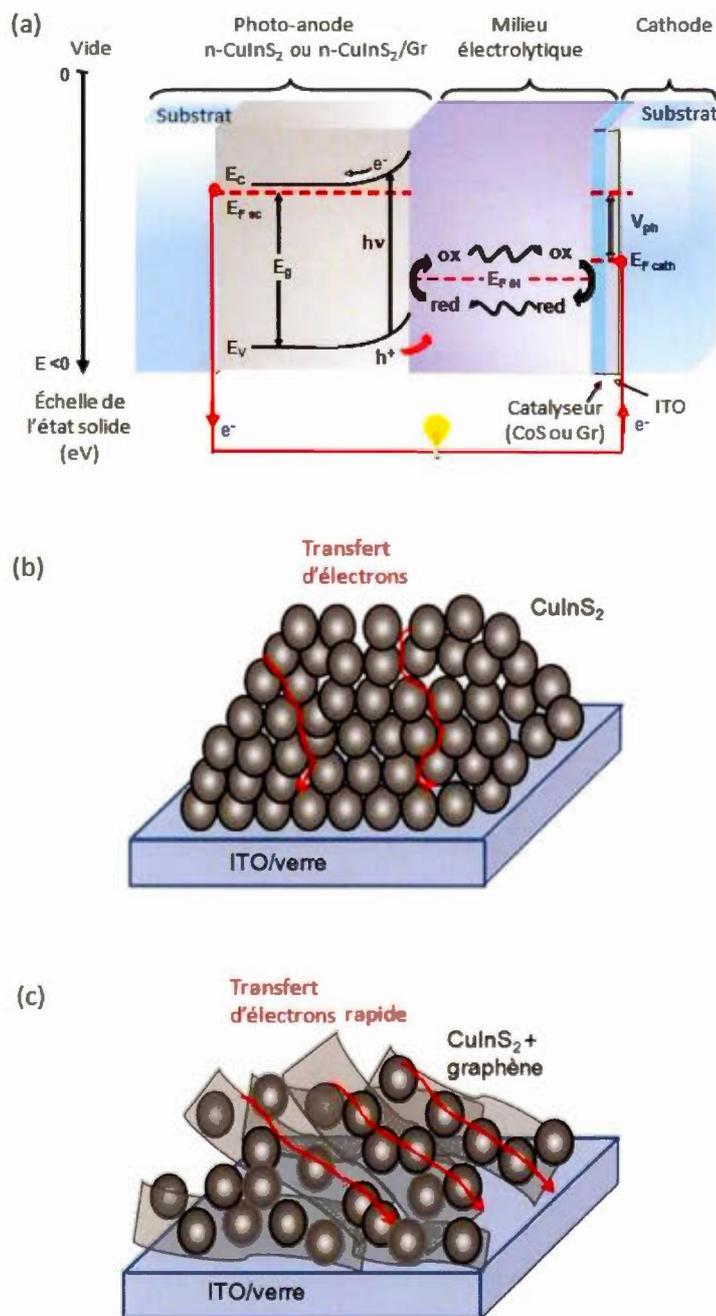


Figure 1.15 (a) Composantes de la cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) étudiée dans ce travail: photoanode, milieu électrolytique et cathode, (b) photoanode de $n\text{-CuInS}_2$, et (c) photoanode composite de $n\text{-CuInS}_2$ /graphène sur substrat conducteur (ITO/verre).

1.9 Objectifs du projet de doctorat

Afin d'augmenter le rendement de conversion énergétique de la cellule photovoltaïque électrochimique, il faut entre autres améliorer la qualité de la photoanode et de l'interface photoanode/électrolyte. Ce projet de doctorat s'inscrit dans une stratégie de recherche et de développement d'un nouveau matériau composite de type CuInS_2 /graphène, pour application comme matériau photoactif dans ce type de cellule, formant une jonction efficace avec un milieu électrolytique organique contenant un couple redox de type thiolate/disulfure et un électrocatalyseur transparent comme cathode (film mince de sulfure de cobalt "CoS" ou de graphène sur un substrat conducteur transparent).

Les principaux objectifs de ce travail consistent à: (i) optimiser la méthode de synthèse colloïdale des particules de CuInS_2 , développée par Courtel *et al.* [81], par modification des paramètres de synthèse, des paramètres de recuit et du rapport atomique In/Cu, afin d'améliorer les propriétés désirées du matériau semi-conducteur, entre autres la cristallinité de la phase CuInS_2 et la qualité du dopage de type n ; (ii) développer la synthèse colloïdale de particules de CuInS_2 en présence du mélange de ligands organiques de TOPO (oxyde de trioctylphosphine)/DT (dodécane-thiol), afin de contrôler l'agglomération des nanoparticules de CuInS_2 lors de la synthèse colloïdale et durant l'étape de recuit; l'agrégation des particules semi-conductrices favorise la formation de joints de grains, sites de recombinaison des paires e^-/h^+ photogénérées. Il sera aussi question d'étudier l'influence de cette couche organique sur les propriétés structurales, chimiques et électrochimiques de CuInS_2 , et cela en fonction de la teneur en TOPO/DT; (iii) préparer le graphène par voie chimique à partir de son oxyde (avec et sans fonctionnalisation par l'oléylamine, OLA), suivi de la réduction thermique de l'oxyde. Un autre objectif vise à évaluer les propriétés structurales, morphologiques, physico-chimiques, électrochimiques et électriques de l'oxyde de graphène avec et sans l'étape de recuit (OGr et OGr-réd) avant même son

incorporation avec le semi-conducteur; (iv) préparer le nouveau matériau composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ selon un processus de physisorption (processus simple et efficace). L'introduction du graphène avec le semi-conducteur a pour objectif d'assurer le maintien des nanoparticules séparées les unes des autres (contrôler ainsi le phénomène d'agrégation), et surtout d'assurer le transfert efficace des charges entre les nanoparticules, les nanoparticules et le substrat conducteur, et les nanoparticules et les espèces réduites du couple redox (électrolyte); (v) développer une nouvelle méthode de synthèse chimique du système hybride $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ avec fonctionnalisation chimique d'OGr par oléylamine (nouvelle méthode colloïdale), dans le but de comparer les propriétés de ce matériau composite préparé par deux différents processus (avec et sans fonctionnalisation chimique du graphène); (vi) étudier les propriétés thermiques, cristallines, morphologiques et chimiques des particules de CuInS_2 seules (en fonction des paramètres de synthèse, de recuit et du ratio In/Cu) et des particules de CuInS_2 adsorbées sur des feuillets de graphène (avec et sans la fonctionnalisation chimique d'OGr par OLA); (vii) préparer des films minces de CuInS_2 , d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA) selon divers procédés de déposition afin d'obtenir des films homogènes et continus pour former une interface stable et uniforme avec le milieu électrolytique, et (viii) étudier les propriétés optiques, morphologiques, physiques, électrochimiques et électriques des films de CuInS_2 et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA) et évaluer l'effet du pourcentage massique de graphène sur les propriétés électriques de CuInS_2 .

Dans un premier temps, nous cherchons à optimiser la méthode de synthèse colloïdale de CuInS_2 , afin d'améliorer davantage les propriétés cristallines de la phase CuInS_2 , la pureté du matériau et la qualité de dopage par introduction d'un excès d'indium dans la structure. En effet, la cristallinité de la phase est un paramètre important en raison de son influence directe sur la recombinaison des porteurs de charges photogénérées aux joints de grains, affectant ainsi l'efficacité de la cellule

solaire. La formation d'une phase pure de CuInS_2 , sans la présence de contaminants de type oxyde (tel que In_2O_3 , LiInO_2 , etc.), est toujours désirée pour éviter les risques de formation d'une couche de passivation qui affecte directement les propriétés électriques et électrochimiques de l'électrode. D'autre part, il est important d'améliorer la qualité du dopage n (pour notre application visée), par insertion directe de l'indium dans la structure de CuInS_2 ; cela va entraîner une augmentation de la concentration des porteurs de charges majoritaires, constitués par les électrons dans ce cas. Par contre, il ne faut surtout pas trop doper le matériau pour conserver les propriétés extrinsèques du semi-conducteur, et éviter de ne pas atteindre les propriétés métalliques. L'intérêt d'un semi-conducteur de type n est en lien direct avec l'emploi d'un couple redox de potentiel électrochimique positif.

En deuxième lieu, développer la synthèse colloïdale de CuInS_2 en présence d'un mélange de ligands organiques de TOPO (oxyde de trioctylphosphine) et DT (dodécane-thiol), dans le but de contrôler l'agrégation des nanoparticules lors de l'étape de synthèse et principalement durant le recuit thermique. En effet, les nanoparticules sans ligands organiques se trouvent agglomérées les unes contre les autres, ce qui favorise davantage la formation de joints de grains, sites de piégeages des porteurs de charge photogénérés. Il sera question aussi d'évaluer l'influence de cette couche de ligands organiques (en fonction de sa concentration par rapport au précurseur de CuInS_2) sur les propriétés structurales, chimiques, et surtout électrochimiques et électriques de CuInS_2 .

En troisième lieu, préparer le graphène par voie chimique à partir de son précurseur, via la méthode de Hummer (méthode simple et non coûteuse, qui permet de former des feuillets d'oxyde de graphène en quantités considérables). Le graphène est alors formé par un processus de réduction thermique à haute température sous vide (500°C , 3 h, 100 mTorr) de son oxyde. Il sera question aussi d'évaluer les

propriétés cristallines, morphologiques et physico-chimiques de l'oxyde de graphène avec et sans réduction thermique.

Par la suite, développer le nouveau système hybride $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ selon deux différents processus, avec et sans fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène par oléylamine (OLA). Dans un premier temps, le système composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (sans OLA) est obtenu selon un processus de physisorption, à partir d'une suspension composite de particules de CuInS_2 (préalablement recuites à 500°C durant 3 h sous 100 mTorr) et de précurseur de graphène dans un solvant organique (N-méthylpyrrolidone ou toluène). Ce processus est simple, rapide et surtout permet de réaliser de larges surfaces de matériau composite, sur n'importe quel type de substrat, ce qui permet d'avoir de multiples applications dans les domaines photovoltaïques solides et électrochimiques. Ensuite, le système composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec OLA) est obtenu selon une nouvelle méthode de synthèse chimique, à partir du précurseur de CuInS_2 et de l'oxyde de graphène fonctionnalisé par oléylamine dans le N-méthylimidazole (NMI) comme solvant et le toluène comme co-solvant. La formation du système hybride est complétée suite à un traitement thermique à 100°C pendant 8 h, suivi d'un recuit (500°C , 3 h) dans un four sous vide (100 mTorr), pour améliorer la cristallinité des particules de CuInS_2 et réduire l'oxyde de graphène en graphène.

Les propriétés thermiques, cristallines, structurales et chimiques de CuInS_2 et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA) ont été déterminées par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD), diffraction des rayons X (DRX), diffraction électronique, spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie à dispersion d'énergie X (EDX), spectroscopie optique d'émission atomique à la flamme (ICP-AES), spectroscopie du photoélectron X (XPS) et spectroscopie infrarouge (FTIR).

Finalement, plusieurs procédés de déposition de films ont été employés pour préparer des films minces et/ou épais de CuInS_2 , d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA): dépôt par étalement (à partir d'une suspension colloïdale standard et suspension colloïdale fine), dépôt à la tournette et impression par Jet-Aérosol (à partir d'une suspension colloïdale fine). Les propriétés optiques, physiques, morphologiques, électrochimiques et électriques des films de CuInS_2 , d'OGr-réd et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ ont été déterminées par spectroscopie UV-Visible (UV-Vis), profilométrie (PRM), microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB), voltampérométrie cyclique (VC) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

CHAPITRE II

MÉTHODES DE CARACTERISATIONS

2.1 Introduction

Ce chapitre décrit les différentes méthodes de caractérisations thermiques, cristallines, morphologiques, chimiques, physiques, électrochimiques et électriques employées pour étudier les propriétés des matériaux synthétisés de CuInS_2 , $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$, oxyde de graphène et oxyde de graphène réduit (OGr et OGr-réd), et plus particulièrement pour exploiter les propriétés du nouveau matériau hybride de $\text{CuInS}_2/\text{oxyde de graphène réduit}$ ($\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$), avec et sans fonctionnalisation chimique du graphène par oléylamine (OLA), en vue d'une application comme photoanode dans une cellule photovoltaïque électrochimique. Pour cela, diverses techniques d'analyse ont été employées, telles que :

- L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (*propriétés thermiques*);
- La diffraction des rayons X, la diffraction électronique et la spectroscopie Raman (*propriétés cristallines*);
- La microscopie électronique à transmission, la microscopie électronique à balayage et la microscopie optique (*propriétés morphologiques*);
- La spectroscopie par dispersion des rayons X, la spectroscopie d'émission atomique à la flamme, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie du photoélectron (*propriétés chimiques*);
- La spectroscopie UV-Visible (*propriétés optiques*);

- La profilométrie (*propriétés physiques*);
- La voltampérométrie cyclique (*propriétés électrochimiques*);
- La spectroscopie d'impédance électrochimique (*propriétés électriques*).

2.2 Caractérisations thermiques

2.2.1 Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'étudier la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. En effet, à travers cette technique, il est possible de mesurer la perte de masse en microgramme (μg) d'un échantillon dans un intervalle de température donné. Pour ce qui est de l'analyse thermique différentielle (ATD), cette technique permet de déceler les divers phénomènes thermiques (transitions de phases, réactions chimiques, etc.) et de préciser les températures correspondantes. Tout phénomène provoqué par une variation de température implique pour l'échantillon une absorption (réaction endothermique) ou un dégagement (réaction exothermique) de chaleur. À travers un thermocouple placé au-dessous du plateau sur lequel est positionné l'échantillon, il est possible de mesurer la température de l'échantillon et de la comparer à celle mesurée pour la référence inerte (alumine, Al_2O_3). Il est alors possible de mesurer la variation de chaleur (ou flux de chaleur) sur un intervalle de température donné. Les produits analysés sont placés dans des coupelles d'aluminium scellées sous azote (N_2). L'appareil permet donc de mesurer à la fois la variation de masse et la variation du flux de chaleur de l'échantillon en fonction de la température.

L'appareil utilisé est de marque Seiko Instrument Inc, TG/TDA6200, il est composé d'une enceinte étanche, où l'atmosphère de l'échantillon peut être contrôlée (azote, ou autre gaz), d'un four permettant de régler la température de 25 °C à 1000 °C, et

d'un module de pesée (microbalance avec une précision de 0,2 μg). L'échantillon analysé est sous forme de poudre de CuInS_2 issue de la synthèse colloïdale "modifiée", sans l'étape de recuit. La poudre de CuInS_2 est placée dans une coupelle en aluminium, puis installée sur une enceinte sous atmosphère d'azote, afin d'éviter les risques de contamination et d'oxydation du produit lors de l'étape de chauffage. La température du four a été contrôlée pour que la température ambiante soit à 1000 $^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$. En mesurant le flux de chaleur par l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique, il est possible de détecter facilement s'il y a des températures de changements de phase ou de décomposition chimique.

2.3 Caractérisations cristallines

2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse semi-quantitative non destructive, basée sur la diffraction des rayons X sur un échantillon cristallin. Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction des photons X incidents avec le nuage électronique de l'atome sans modification de leur énergie (le transfert d'énergie est nul ou faible); on parle alors de diffusion cohérente ou élastique. Dans le cas de la matière cristallisée, les rayonnements diffusés vont interférer pour donner lieu à un flux important de photons X dans des directions privilégiées de l'espace. Ce phénomène est connu sous le nom de diffraction, utilisé essentiellement pour étudier la structure de la matière cristallisée. En effet, la DRX permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans le matériau synthétisé et d'évaluer ainsi la cristallinité du composé sous différentes conditions expérimentales de préparation (température et temps de recuit par exemple). Cette technique permet aussi d'estimer la taille des cristallites de grains, en employant la relation de Debye-Scherrer [87, 88].

Cette méthode d'analyse ne peut être appliquée que sur des échantillons cristallins, les échantillons amorphes produisant des rayonnements diffusés.

La cristallinité des particules est un paramètre déterminant, en raison de son influence directe sur le rendement de conversion énergétique des cellules photovoltaïques électrochimiques. En effet, plus le matériau est cristallin, plus les particules sont larges, moins il y a de joints de grains, et moins il y a de recombinaison des paires électron/trou (e^-/h^+) photogénérées.

Le principe de la méthode de diffraction X consiste à irradier un échantillon cristallin à l'aide d'un rayonnement X incident monochromatique, et de détecter l'intensité des rayons X diffractés à une position 2θ par rapport au faisceau incident (Fig. 2.1), selon l'équation de Bragg [87, 88] :

$$\text{Équation 2.1 :} \quad 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où d est la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallins d'indice de Miller h , k , et l), θ est l'angle de Bragg (demi-angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), n est l'ordre de diffraction (nombre entier, $n = 0, 1, 2, \dots$) et λ est la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X.

La partie irradiée de l'échantillon (polycristallin) contient un très grand nombre de cristallites, à désorientations parfaitement statiques. Il existe, parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au faisceau incident une famille de plans (hkl) donnée sous un angle d'incidence θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n . À partir de l'Équation 2.1, il est possible de déterminer la distance inter-réticulaire (d_{hkl}) entre les différents plans de diffraction ; ces derniers sont désignés par des indices de Miller (hkl).

Une structure cristalline est caractérisée par une maille élémentaire représentée par ses paramètres linéaires (a , b et c) et paramètres triangulaires (α , β et γ) dans un système de trois axes (x , y et z). La Figure 2.2.1) montre une maille cubique simple, où tous les paramètres linéaires sont égaux ($a = b = c$) et les angles sont orthogonaux ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans notre étude, on s'intéresse à la structure cristalline de CuInS_2 et du graphène. Le CuInS_2 présente une structure de type chalcopyrite-téragonale avec une maille quadratique (Figure 2.2.2) caractérisée par un prisme droit à base carrée (paramètres linéaires : $a = b \neq c$, et paramètres angulaires : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Pour ce qui est du graphène, ce dernier présente une structure hexagonale (Figure 2.2.3), qui est identifiée par un prisme à base hexagonale ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$).

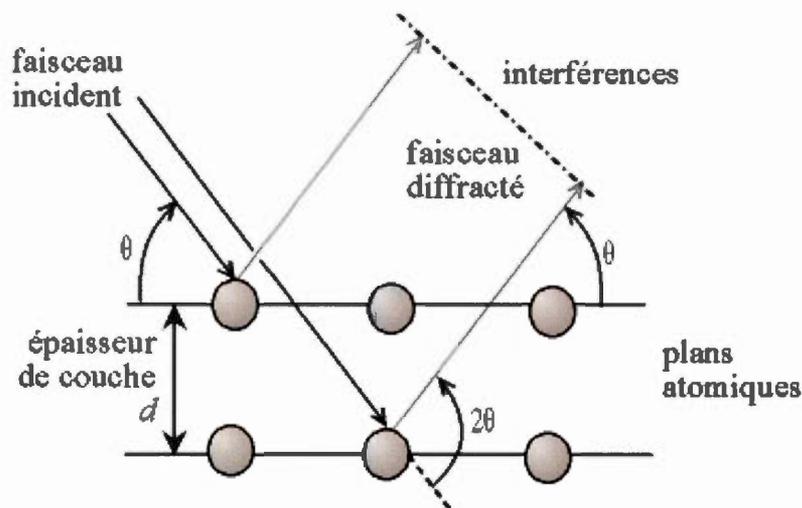


Figure 2.1 Interactions des rayons X avec la matière cristallisée selon la loi de Bragg.

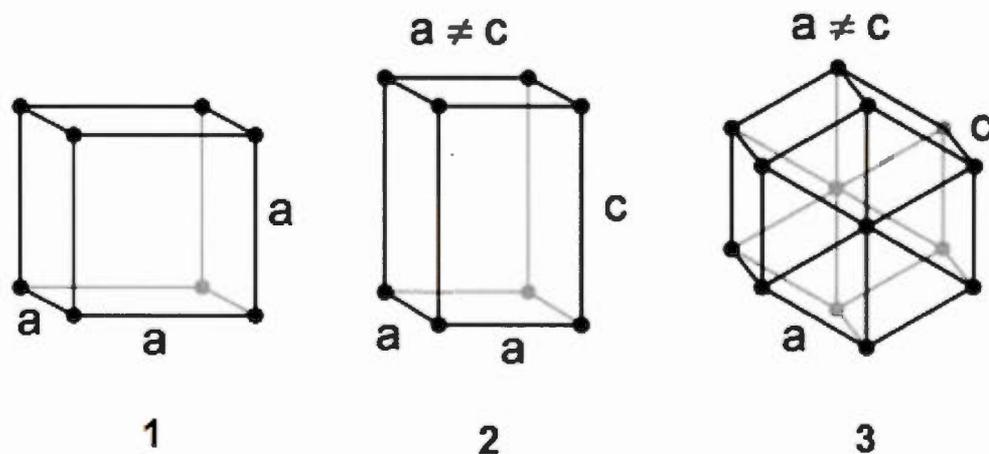


Figure 2.2 Représentation d'une maille élémentaire simple : (1) cubique, (2) quadratique, et (3) hexagonale [89].

Dans le cas d'une maille quadratique (le cas de CuInS_2), le calcul des paramètres de la maille élémentaire "a" et "c" est obtenu à partir de la distance inter-réticulaire d_{hkl} et des indices du plan (hkl) selon l'Équation 2.2, en employant un système de deux équations avec deux variables [87, 88]:

Équation 2.2 :

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

À partir des diffractogrammes enregistrés, il est possible d'estimer la taille des cristallites en utilisant l'Équation de Debye-Scherrer donnée par la relation suivante [87]:

Équation 2.3:

$$t = \frac{\kappa \lambda}{B \cos \theta}$$

où t est la dimension moyenne des cristallites en angströms, K est le facteur de forme sans dimension dont la valeur est de 0,9, λ est la longueur d'onde de la source de radiation utilisée pour la diffraction-X ($\lambda[\text{Co}, K_{\alpha 1}] = 1,7890 \text{ \AA}$), B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction associé au plan (hkl) en radians, et θ est la moitié de l'angle de diffraction en degrés.

Les analyses DRX ont été effectuées à 25 °C sur des échantillons de poudre de CuInS_2 , des flocons d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) et de matériau composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$, à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D-5000 couplé à un détecteur au silicium sélectif aux radiations Co-K α_1 (les radiations $K\alpha_1$ sont émises par l'anticathode de cobalt ($\lambda=1,7890 \text{ \AA}$)). Le balayage a été effectué entre $2\theta = 5^\circ$ et 100° avec une constante de temps de 1 ou 2 secondes et des sauts de $0,02^\circ$. Le logiciel DIFFRAC-EVA permet de visualiser les différents patrons de diffraction X, d'évaluer le pourcentage de cristallinité de l'échantillon et d'estimer la taille des cristallites calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des principaux pics enregistrés. L'identification des diffractogrammes enregistrés a été réalisée par comparaison des différentes positions $2\theta_{hkl}$, des valeurs des distances inter-réticulaires d_{hkl} , et des intensités des raies de diffraction I_{hkl} , avec ceux des matériaux standards tirés de la base de données JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data*).

2.3.2 Diffraction électronique

La diffraction des électrons est une technique qui sert aussi à étudier la structure cristalline d'une matière solide tout comme la diffraction des rayons X; son principe consiste à irradier un échantillon par un faisceau d'électrons primaires et à détecter les rayons de diffraction X qui en résultent. En effet, cette technique est fondée sur le principe de dualité onde-particule. Les analyses de diffraction

électronique ont été réalisées à l'aide d'un appareil de microscopie électronique à transmission (MET), dans lequel les électrons passent à travers un film mince et transparent de l'échantillon à analyser. Les données récoltées sont présentées sous forme d'images ou de clichés de diffraction électronique. Un logiciel de recherche *ICDD (International Center for Diffraction Data)* regroupe une base de données permettant de visualiser des diagrammes de diffraction électronique, des tables avec des distances inter-réticulaires caractéristiques, des indices de Miller, ainsi que d'autres informations cristallographiques bien déterminées. Il est aussi possible de visualiser l'organisation des atomes et de déterminer leur orientation préférentielle. L'appareil utilisé est un microscope électronique à transmission Jeol JEM-2100F, et l'échantillon analysé est préparé sous forme de film mince sur une grille de nickel de 300 mesh, à partir d'une suspension de particules de CuInS_2 dans l'éthanol.

2.3.3 Spectroscopie Raman

L'interaction des photons avec la matière peut se faire de deux manières, soit les photons sont absorbés en provoquant une transition électronique, soit les photons sont diffusés par la matière, on parle alors de rayonnement rebondi sur l'atome. La diffusion des photons peut se produire de deux manières, élastique ou inélastique. Dans la diffusion élastique, ou encore la diffusion Rayleigh, les photons incidents ($h\nu_0$, ν_0 est la fréquence de la lumière incidente) et les photons diffusés ($h\nu_{\text{vib}}$, ν_{vib} est la fréquence de vibration de la molécule) ont la même énergie et donc la variation de l'énergie est égale à zéro (Figure 2.3, centre). Dans le cas de la diffusion inélastique ou encore diffusion Raman, l'énergie incidente est transférée aux atomes qui composent la molécule et par conséquent la différence d'énergie est différente de zéro (Figure 2.3, gauche et droite). En effet, la spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur la diffusion inélastique des photons. Cette méthode permet de détecter les bandes vibrationnelles situées au plus bas nombre

d'onde jusqu'à 50 à 150 cm^{-1} . La spectroscopie Raman est complémentaire à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), car elle permet de déterminer toutes les bandes de vibrations situées au-dessous de celle-ci.

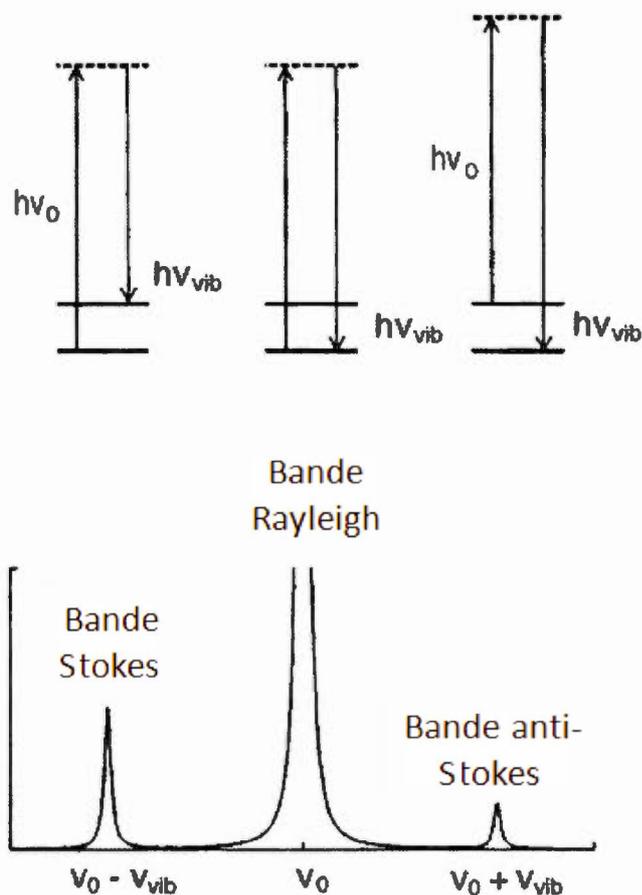


Figure 2.3 Diagrammes et spectres comportant les mécanismes de Rayleigh et de diffusion Raman, avec ν_0 et ν_{vib} sont respectivement, la fréquence de la lumière incidente et la fréquence de vibration de la molécule. Figure adaptée de la référence [90].

La spectroscopie Raman permet aussi de fournir des renseignements sur la composition moléculaire et la structure cristalline d'un échantillon. Son principe de fonctionnement consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique de forte puissance, généralement un laser, sur une petite partie de l'échantillon et à analyser par la suite la lumière diffusée. Le faisceau incident induit alors des modifications au niveau des vibrations entre les atomes. Deux phénomènes peuvent se produire suite à cette interaction, appelés interaction Stokes et interaction anti-Stokes. Généralement, le processus Stokes est davantage tenu en compte par rapport à celui de l'anti-Stokes, en raison de son signal plus important. Les photons produits sont alors collectés par un monochromateur et un détecteur, et la différence d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés est alors mesurée pour construire le spectre Raman.

Dans ce travail, l'appareil utilisé est de marque RM 3000 couplé à un microscope optique pour visualiser la surface de l'échantillon; le laser choisi possède une longueur d'onde de 785 nm (laser rouge) et de 514 nm (laser vert) avec une puissance de $3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Les échantillons analysés sont sous forme de poudre ou de films minces de CuInS_2 , d'oxyde graphène réduit (OGr-réd) et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$.

2.4 Caractérisations morphologiques

2.4.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

Le principe de l'analyse par microscopie électronique à transmission consiste à placer un échantillon suffisamment mince et transparent sous un faisceau d'électrons, et d'étudier le faisceau transmis qui passe à travers l'échantillon. Pour obtenir des images en mode de transmission, un système de lentilles magnétiques est utilisé, ce qui permet de transformer l'image électronique en image optique.

Pour les échantillons cristallins, un autre mode est utilisé pour visualiser le cliché de diffraction. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon cristallin donnent naissance à une image en mode de diffraction électronique, dont la résolution peut atteindre 0,8 Å. Ces images de diffraction ne sont généralement pas explicites, elles doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal du microscope électronique à transmission est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. La résolution, ou plus précisément le pouvoir de résolution du MET, est donnée par l'équation d'Abbe [91]:

Équation 2.4:
$$\delta = \frac{0,6 \lambda}{\mu \sin \beta}$$

où δ est la plus petite distance qui peut être résolue par MET, λ est la longueur d'onde du rayonnement, μ est l'indice de réfraction du milieu d'observation et β est le demi-angle de collection de la loupe.

Le faisceau transmis est le résultat de diffusions élastiques et inélastiques, qui fournissent le contraste des images. Ces deux modes de diffusion conservent la quantité de mouvement, mais la première diffusion (élastique) conserve l'énergie cinétique et contribue en grande partie aux interactions, tandis que la seconde (inélastique) conserve l'énergie totale et est concentrée dans les petits angles de diffusion. En microscopie électronique, les échantillons doivent être minces et quasi transparents afin que le faisceau électronique puisse être transmis. La phase de préparation de l'échantillon est très importante, car elle détermine en partie la qualité des résultats obtenus. En plus, l'échantillon doit être conducteur, afin qu'il ne se produise pas de charge électrique locale, due au faisceau électronique.

L'appareil utilisé dans ce travail est un Jeol JEM-2100F équipé d'un canon à effet de champ avec une tension d'accélération de 200 kV et une résolution en imagerie de 0,1 nm. Pour ce qui est de la préparation de l'échantillon, le système composite CuInS₂/OGr-réd est mis en suspension dans un solvant (comme par exemple l'éthanol). En prélevant une goutte de cette suspension et en l'évaporant sur une grille métallique de nickel ou de cuivre conçue pour les systèmes d'observation au MET, le film mince sur le support est alors prêt pour l'analyse.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'obtenir des renseignements concernant la morphologie d'un échantillon solide. Son principe de fonctionnement consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons primaires émis par une cathode, et d'analyser les différents signaux émis (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, etc.) lors de l'interaction électrons-échantillon. La Figure 2.4 illustre les différentes émissions possibles lors de l'interaction des électrons primaires avec un échantillon solide; pour chacun signal émis, il existe des détecteurs spécifiques pour les récolter.

Dans cette étude, on s'intéresse à l'émission des électrons secondaires qui sont produits par une couche superficielle de quelques angströms (50 Å) d'épaisseur de la surface de l'échantillon irradié. Ces électrons secondaires ont une faible énergie, inférieure à 50 eV, qui proviennent des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau primaire incident et les électrons faiblement liés aux atomes de la cible.

L'instrument utilisé est un appareil Hitachi, modèle S-4300SE/N, avec différents grossissements pour examiner la morphologie de l'échantillon à travers la détection des électrons secondaires. Une tension d'accélération de 20 keV a été employée pour

les analyses, avec une plage d'amplification de l'appareil située entre 20 000× et 500 000×. Les échantillons analysés sont sous forme de poudre de CuInS_2 fixée sur film de carbone adhésif, ou de films minces de CuInS_2 ou d'oxyde de graphène (avec et sans réduction thermique) sur substrat conducteur de verre/ITO.

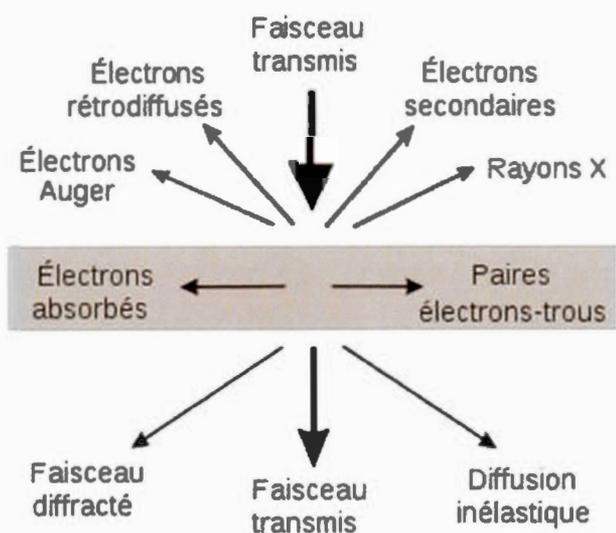


Figure 2.4 Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon [92].

2.4.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a permis d'obtenir des renseignements concernant la topographie d'une surface d'un échantillon analysé. Cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une pointe d'une sonde dont l'extrémité est de dimension atomique, et de mesurer les forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Les variations de ces forces sont détectées par réflexion d'un faisceau laser sur un micro-levier flexible (cantilever); à son extrémité se trouve la pointe atomique. Ce faisceau est ensuite réfléchi pour aller frapper le photodétecteur.

Les images AFM ont été acquises en utilisant le mode sauts contact (Digital Instruments Dimension 3100 and /or E-scope microscope, Santa Barbara, CA), qui est effectué avec une vitesse de balayage de 1 Hz en utilisant un micro-levier flexible (cantilever) en silicium (OMCL-AC160TS, Olympus), avec une fréquence de résonance de l'ordre de 300 kHz et une source constante de ≈ 42 N/m. Le rayon de la pointe est inférieur à 10 nm; toutes les images ont été acquises avec une oscillation moyenne de la pointe d'amortissement (20-30%). Dans ce travail, les échantillons analysés sont principalement composés d'oxyde de graphène réduit (avec et sans CuInS_2), afin de déterminer la morphologie des films ainsi que l'épaisseur des feuillets d'OGr-réd à travers l'analyse de section. Les films ont été obtenus par dépôt direct sur des substrats de SiO_2/Si , suivi d'une étape de séchage dans une étuve.

2.5 Caractérisations chimiques

2.5.1 Spectroscopie à dispersion d'énergie X (EDX)

L'analyse des rayons X par dispersion d'énergie est une analyse élémentaire semi-quantitative, qui permet de déterminer la composition chimique et le rapport atomique des éléments présents dans l'échantillon analysé. Le principe de la méthode

consiste en une ionisation d'un atome de la couche interne par des électrons primaires, suivie par la détection des photons X générés lors de l'irradiation de l'échantillon. Lorsqu'un électron d'une couche interne est éjecté (appelé électron secondaire, Fig. 2.5a), un électron d'une couche plus externe vient combler la lacune laissée par l'électron émis. Ce phénomène provoque alors une relaxation de l'atome suivi par l'émission d'un photon X (Fig. 2.5b), dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux couches impliquées dans le processus. L'énergie de ces photons X va de quelques électron-volts (eV) à plusieurs dizaines de Méga électron-volts (MeV), et leur détection est réalisée à l'aide d'un détecteur à rayons X intégré au microscope électronique à balayage (MEB, de marque Hitachi S-4300) ou à transmission (MET, de marque Jeol JEM-2100F).

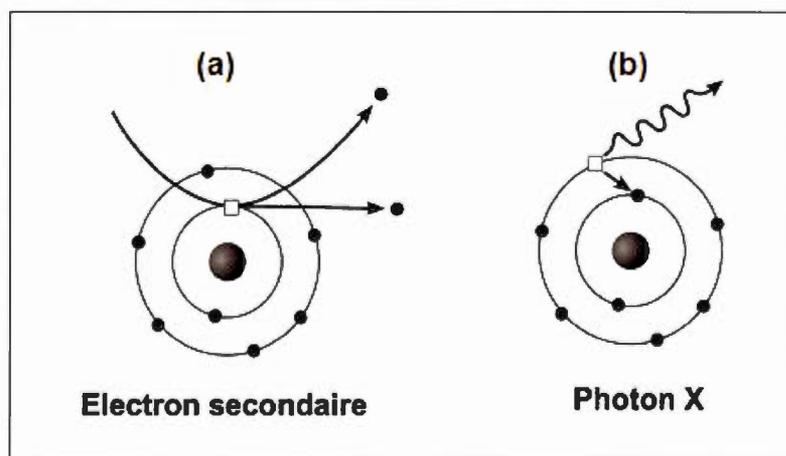


Figure 2.5 Principe de l'interaction des électrons primaires avec un atome : (a) émission de particule secondaire, et (b) émission de rayonnement X [93].

2.5.2 Spectroscopie d'émission atomique à la flamme (AES)

La spectroscopie d'émission atomique à la flamme est une technique qui permet de déterminer de façon quantitative la concentration d'un élément précis dans un échantillon analysé. Le principe de fonctionnement de cette technique repose sur l'atomisation des ions sous flamme d'acétylène/air, puis à travers un photodétecteur les rayonnement lumineux émis par les éléments analysés sont mesurés. L'intensité des pics d'émission est proportionnelle à la concentration des éléments présents en solution.

L'appareil utilisé pour les mesures AES est un spectrophotomètre d'émission atomique à la flamme d'acétylène/air SpectrAA, modèle 220, de la compagnie Varian et le brûleur de l'appareil est à écoulement laminaire. Pour réaliser l'analyse AES, il faut que l'échantillon soit totalement solubilisé (solution acide diluée). Par la suite, la solution est aspirée à travers un tube capillaire, puis mélangée avec des gaz combustibles (acétylène/air) pour former ainsi un aérosol au moyen d'un nébuliseur. L'aérosol est alors injecté dans la flamme (2100 °C à 2800 °C). Les atomes contenus dans l'échantillon sont ionisés, en émettant de la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques à chaque élément.

L'échantillon à doser est une poudre de CuInS_2 (d'environ 2 mg), qui est dissoute au préalable dans un mélange d'acides concentrés HNO_3/HCl 1/1 (v/v). Cette méthode permet de quantifier seulement l'indium et le cuivre; il n'a pas été possible de doser le soufre. La dissolution totale de la poudre de CuInS_2 permet de déterminer la concentration des ions In^{3+} et Cu^+ . Pour ce faire, une courbe d'étalonnage a été établie de 0 ppm à 20 ppm en cuivre et en indium.

2.5.3 Spectroscopie du photoélectron X (XPS)

La spectroscopie du photoélectron X (XPS) est une technique d'analyse semi-quantitative utilisée pour déterminer la composition chimique et l'état d'oxydation des espèces présentes à la surface d'un échantillon. En effet, cette technique ne permet pas d'analyser le volume d'un matériau comme la diffraction des rayons X. Néanmoins, elle peut atteindre une profondeur d'analyse en surface jusqu'à 5 à 50 Å. La technique consiste à irradier un échantillon par des rayons X provenant d'une anode d'aluminium ou de magnésium. Ces photons X monochromatiques d'énergie " $h\nu$ " vont exciter des électrons provenant des couches internes de l'atome; les électrons émis sous l'effet des photons X, appelés photoélectrons, sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique, exprimée par l'équation suivante [94]:

Équation 2.5:
$$E_L = h\nu - E_C - \phi$$

où E_L est l'énergie de liaison, $h\nu$ est l'énergie incidente des rayons X, E_C est l'énergie cinétique des photoélectrons et ϕ est le travail d'extraction de la surface. L'énergie de liaison identifie l'atome où les photoélectrons sont émis et leur orbitale d'origine pour chaque élément détecté. Il est alors possible de déterminer de façon précise la nature chimique des espèces présentes en surface et leur état d'oxydation.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil XPS-ESCALAB 250 de VG à double anode Mg et Al. Seule la radiation de Mg d'une énergie de 1253,6 eV a été utilisée puisqu'elle permet une meilleure résolution des pics. La source a été réglée à une puissance de 300 watts (un courant d'émission de 20 mA et une tension de 15 kV). Une pression inférieure à 8×10^{-9} Torr a été maintenue dans la chambre d'analyse. L'utilisation d'une fente de 15 mm \times 6 mm à la sortie de l'analyseur hémisphérique permet d'étudier une surface couvrant 3 mm \times 2 mm sur l'échantillon. Un angle de sortie de 0° des photoélectrons permet de sonder une épaisseur d'une

cinquantaine d'angströms (50 Å). Ces conditions expérimentales sont demeurées constantes tout au long de l'analyse. Le logiciel employé pour l'acquisition des données est CasaXPS.

2.5.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle qui permet d'étudier les mouvements de vibration des atomes dans une molécule. Cette méthode est souvent utilisée pour identifier des composés organiques et inorganiques, déterminer l'organisation conformationnelle et obtenir des informations structurales. Cette technique consiste à faire agir des radiations infrarouges sur un échantillon à analyser; les rayonnements infrarouges (IR) vont se propager à travers un cristal qui est mis en contact avec l'échantillon (solide ou liquide). Si l'énergie du rayonnement IR est égale à la fréquence de vibration d'une des liaisons de la molécule irradiée, cette dernière va absorber ces photons et va se mettre à vibrer. L'application de la loi de Hooke va permettre de définir la théorie de la spectroscopie infrarouge à travers l'équation suivante [95]:

$$\text{Équation 2.6:} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m_A + m_B)}{m_A m_B}}$$

où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde de la liaison chimique (cm^{-1}), c est la vitesse de la lumière ($3,0 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$), f est la constante de force de la liaison (dyne cm^{-1}), et m_A et m_B sont les masses des atomes A et B formant la liaison (g).

La région infrarouge utilisée est située entre $2,5 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$, ce qui correspond à des nombres d'onde compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . L'équipement utilisé est de

type Nicolet 6700/Smart TR. Les mesures ont été réalisées principalement sur des échantillons liquides contenant l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène fonctionnalisé avec l'oléylamine (OLA).

2.6 Caractérisations optiques et physiques

2.6.1 Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

Les propriétés d'absorption optique d'un matériau (tel que les semi-conducteurs) sont étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Cette technique permet de déterminer le mode lié au type de transition optique du matériau (mode direct ou indirect), ainsi que la valeur de l'énergie de sa bande interdite " E_g ", appelée gap énergétique. La technique consiste en l'absorption de la lumière par un échantillon excité par des photons $h\nu$ ($h\nu \geq E_g$), suivi par le passage d'électrons d'un état électronique fondamental à un état électronique excité. La variation de l'absorption de la lumière en fonction de la longueur d'onde incidente peut être exprimée par l'équation suivante [96]:

Équation 2.7:
$$(\alpha h\nu)^{2/n} = C (h\nu - E_g)$$

où C est une constante (eV cm^{-2} ou $\text{eV}^{-1/2} \text{cm}^{-1/2}$, selon la valeur de n), n est un facteur associé au mode de transition optique, égal à 1 ou 4 pour un mode de transition direct et indirect, respectivement, α est le coefficient d'absorption (cm^{-1}), $h\nu$ est l'énergie des photons incidents (eV), et E_g est l'énergie de la bande interdite (eV). Le tracé du graphique de $(\alpha h\nu)^2$ ou de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ permet de déterminer le mode de transition optique et la valeur de E_g (lorsque $(\alpha h\nu)^{2/n} = 0$).

Les mesures UV-Visible ont été effectuées sur des films minces de CuInS_2 et de CuInS_2 /graphène déposés à la tournette (« spin-coating ») sur un substrat de verre/ITO, à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary Bio 100 et du logiciel Cary WinUV. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 900 nm.

2.6.2 Profilométrie (PRM)

Le profilomètre est un appareil qui permet de fournir, entre autres, des renseignements concernant la topographie d'une surface avec une résolution de 1 nm; cette technique permet aussi de mesurer l'épaisseur des films minces et de déterminer leur rugosité. L'instrument utilisé est un appareil de marque Bruker, Dektak XT. Plusieurs films ont été analysés, entre autres les films de CuInS_2 , de graphène (ou encore d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd)) et de CuInS_2 /OGr-réd obtenus selon différents procédés de déposition (dépôt par étalement, dépôt à la tournette et impression par Jet-Aérosol), afin de déterminer leur épaisseur et d'en évaluer la rugosité.

2.7 Caractérisations électrochimiques

2.7.1 Préparation de la solution d'électrolyte

La solution électrolytique employée pour les mesures électrochimiques est une solution organique transparente composée d'un couple redox thiolate/disulfure (T/T_2), qui va servir à échanger des électrons avec l'anode et la cathode, d'un sel support (TBAP) assurant la conductivité ionique du milieu, et d'un solvant organique et anhydre (CH_3CN) pour dissoudre les différents constituants. La solution électrolytique est obtenue en dissolvant 100 mM de 5-mercapto-1-méthyltetrazole (HT, Sigma Aldrich, 98,0%) dans 10 mL d'acétonitrile anhydre (CH_3CN , Sigma Aldrich, 99,8%) suivi d'une agitation magnétique pendant 10 min, puis de l'ajout de

10 mM de son disulfure (T_2) préalablement synthétisé. 300 mM de perchlorate de tétra-n-butyle ammonium (TBAP, Sigma Aldrich, 99,0 %) préalablement recristallisé sont ensuite ajoutés, suivi d'une agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. Un rapport molaire T^-/T_2 de 10/1 a été employé, basé sur l'étude réalisée par Renard *et al.* [97]. La solution d'électrolyte est mise sous barbotage d'argon durant 15 min avant chaque mesure électrochimique, afin d'éliminer la présence d'oxygène dans le milieu.

2.7.1.1 Recristallisation du TBAP

La recristallisation du perchlorate de tétra-n-butyle d'ammonium (TBAP) a été réalisée par l'addition d'un volume (~ 40 mL) d'acétate d'éthyle ($C_4H_8O_2$, Sigma Aldrich, 99,9%) pour dissoudre le sel. Le mélange a ensuite été refroidi à 4 °C, avec un autre volume d'acétate d'éthyle suffisant pour sa recristallisation. Par une étape de filtration sur un büchner sous vide, la solution a été filtrée, puis le sel a été lavé avec de l'acétate d'éthyle. Le produit a été laissé sécher sous büchner pendant 30 min, puis conservé dans une étuve sous vide pendant deux jours. La structure chimique du TBAP est représentée à la Figure 2.6.

2.7.1.2 Synthèse du disulfure T_2

La synthèse du dimère de 5-mercapto-1-méthyltétrazole (HT) a été réalisée en deux étapes: neutralisation de l'acide HT par une solution d'hydroxyde de sodium en milieu aqueux, suivie d'une réaction d'oxydation par l'iode du sel NaT en milieu aqueux. Dans un premier temps, 75 mL d'eau nanopure sont chauffés à 50 °C, puis 5,807 g de HT (Sigma-Aldrich, 98%) sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation constante pendant 30 min. Ensuite, graduellement et sous agitation constante, est ajouté un volume de 5,0 mL de NaOH (ACS, $\geq 97\%$).

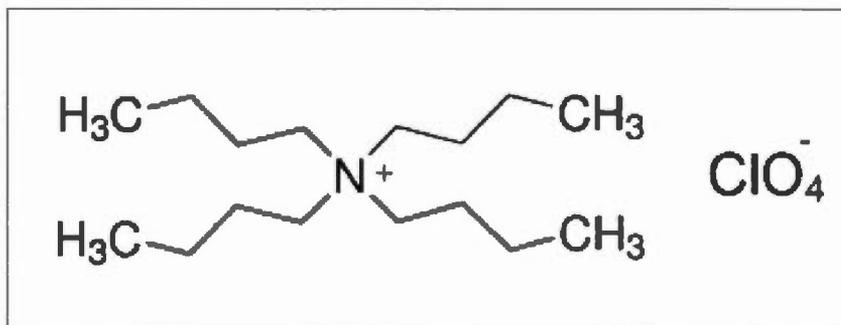
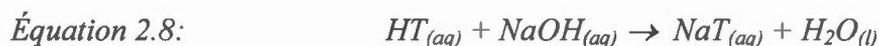


Figure 2.6 Structure chimique du perchlorate de tétra-n-butyle d'ammonium (TBAP).

Le mélange est laissé sous agitation pour un autre 30 min à 50 °C. La réaction de neutralisation (déprotonation) de HT est décrite par l'Équation 2.8 :



Ensuite, l'iode (I_2 , Aldrich, 99,0%) est ajouté progressivement au NaT, tout en maintenant l'agitation magnétique et le chauffage à 50 °C. Une fois la solution refroidie, le précipité formé est recueilli par une étape de filtration sous bûchner sous vide, suivie d'un lavage à l'eau nanopure et à l'éther éthylique (C_4H_8O , ACS, 99%). Le disulfure (T_2), obtenu sous forme de petits cristaux blancs, est séché à l'étuve pendant 24 h, puis conservé dans un dessiccateur sous vide en présence de P_2O_5 . Afin de vérifier la formation du dimère T_2 , son point de fusion a été mesuré (~ 119 °C) à l'aide d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (de type Perkin Elmer, DSC 6). La réaction d'oxydation de NaT par I_2 se traduit par l'équation suivante :



La Figure 2.7 présente la structure chimique de l'anion T^- (5-mercapto-1-méthyltétrazole), qui est l'espèce réduite, et de la forme oxydée T_2 (disulfure di-5-(1-méthyltétrazole)). Le choix de ce couple redox a été fait selon un certain nombre de critères : (i) faible toxicité, (ii) délocalisation de la charge négative sur le soufre et l'azote, ce qui facilite la dissolution de l'espèce T^- dans un milieu aprotique et dans un polymère, et (iii) potentiel redox très positif (0,52 V vs. E.N.H.), menant ainsi à un photovoltage élevé de la cellule photovoltaïque lorsqu'un semi-conducteur de type n est employé comme électrode photoactive [98].

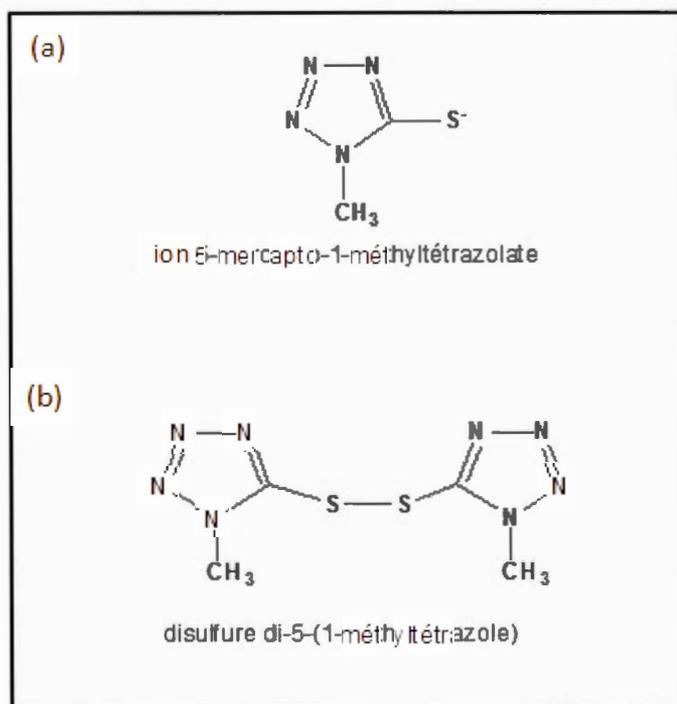


Figure 2.7 Structure chimique des formes oxydée et réduite du couple redox T^-/T_2 : (a) T^- et (b) T_2 .

2.7.2 Montage de la cellule électrochimique

La cellule électrochimique (Figure 2.8) est une cellule en verre qui comporte trois ouvertures destinées à faire entrer trois électrodes dans la solution d'électrolyte: une électrode de travail de CuInS_2 (avec et sans OGr-réd) sur substrat conducteur de verre/ITO (la formation des films composites de CuInS_2 et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ est décrite à la section 3.6), une contre-électrode de platine (préalablement nettoyée par une étape de polissage à l'aide d'une pâte de diamant contenant des particules de 1 micron (Buelher, Metad II), suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée) de surface 6 cm^2 (Pt, Aldrich, 99.9%), et une électrode de référence Ag/AgNO_3 en milieu non-aqueux (0,32 V vs. E.N.H.). Le potentiel de l'électrode de référence dans le solvant acétonitrile anhydre a été ramené par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (E.N.H.) en utilisant un standard de ferrocène (voir la section 5.4). Initialement, de petites surfaces géométriques ($0,16 \text{ cm}^2$) ont été employées pour l'électrode de travail; par la suite, la surface a été élargie à $1,5 \text{ cm}^2$. À travers le calcul du facteur de rugosité (voir l'Équation 2.18 à la section 2.7.3), la surface réelle peut être estimée.

2.7.3 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique (VC) est une technique qui permet, entre autres, d'étudier le comportement électrochimique de couples redox conventionnels et même synthétiques (ferricyanure/ferrocyanure, thiolate/disulfure, etc.) à diverses électrodes conductrices, semi-conductrices ou composites (platine, carbone vitreux, TiO_2 , CuInS_2 , $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$, etc.). Il est aussi possible de déterminer, à travers cette méthode, certains paramètres électrochimiques comme le potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox à l'équilibre, les potentiels et les courants associés aux pics d'oxydation et de réduction, la différence de potentiel associé au couple redox et la surface électro-chimiquement active de l'électrode de travail.

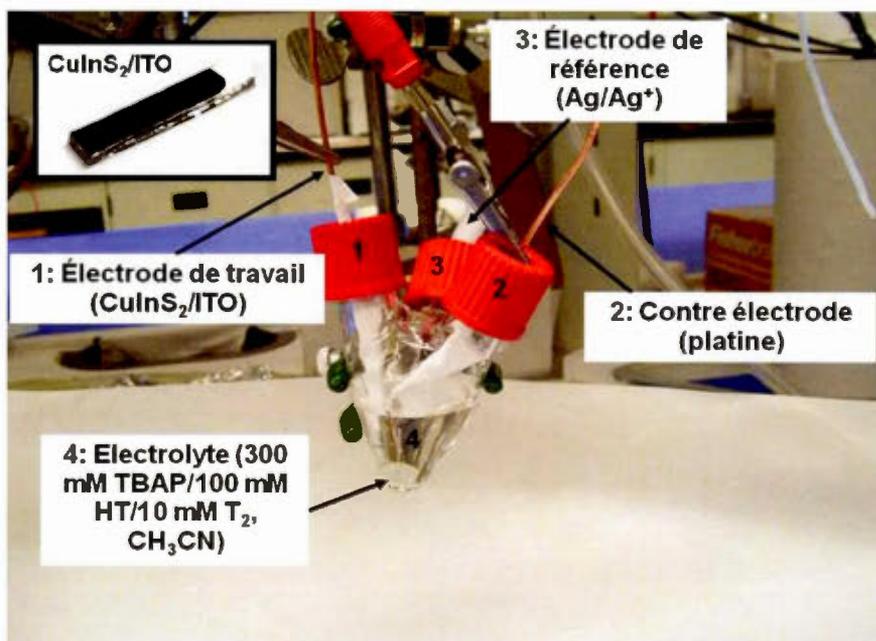


Figure 2.8 Cellule électrochimique en verre employée dans ce travail, contenant trois électrodes.

Le principe de la technique consiste en un balayage linéaire du potentiel en fonction du temps (à une certaine vitesse), d'un potentiel initial E_i à un potentiel final E_f , suivi d'une inversion du balayage en potentiel pour retourner à la valeur initiale, ce qui donne un cycle. La variation du potentiel en fonction du temps donne un signal triangulaire (Figure 2.9). Le potentiel imposé à l'électrode de travail est pris par rapport à une électrode de référence, alors que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (la contre-électrode).

La Figure 2.10 montre un voltampérogramme cyclique typique pour un couple redox réversible, tel que le couple ferricyanure/ferrocyanure, ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$), dans une solution aqueuse à une électrode de platine. Le potentiel initial, situé au

point a, indique qu'il n'y a pas de courant et donc aucune réaction d'oxydation ou de réduction n'est observée. Toutefois, le courant n'est pas nul, il correspond à une certaine valeur attribuée au courant capacitif. Ce courant capacitif caractérise la double couche électrique, appelée aussi double couche de Helmholtz, qui constitue l'interface électrode/électrolyte, et dont la valeur dépend du facteur de rugosité de l'électrode. Quand l'électrode est polarisée anodiquement, un balayage vers un potentiel plus positif est enregistré (le point b).

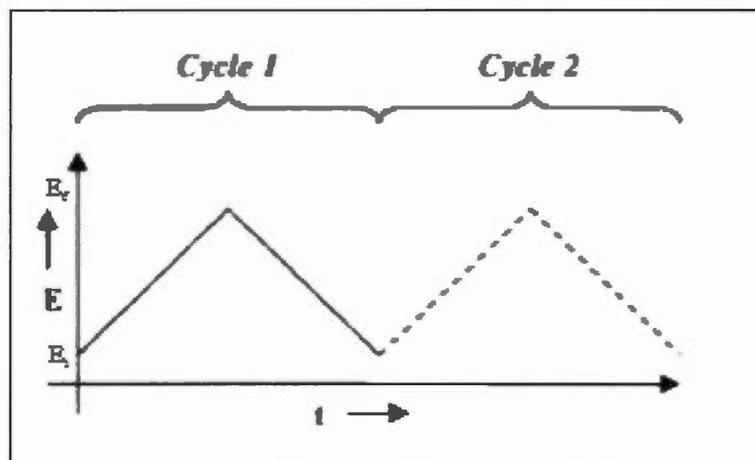


Figure 2.9 Variation du potentiel (E) en fonction du temps (t) caractéristique de la voltampérométrie cyclique [100].

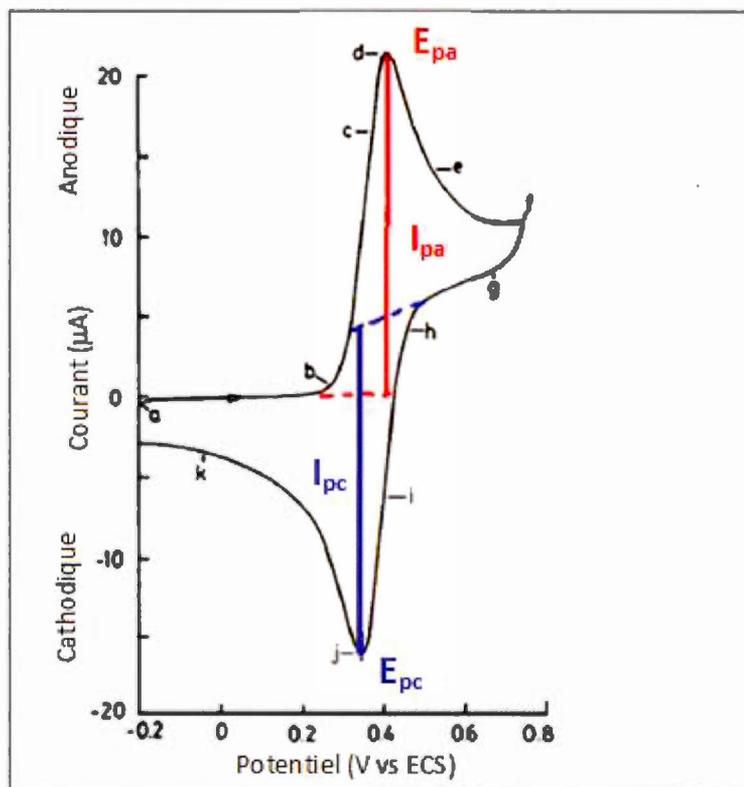


Figure 2.10 Voltampérogramme cyclique typique pour un couple redox réversible, tel que $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dans une solution aqueuse à une électrode de platine [100].

Comme le potentiel est rendu plus positif, au point b, l'électrode est suffisamment polarisée pour que l'oxydation des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ débute selon l'équation suivante :



La concentration de l'ion complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ diminue rapidement à la surface de l'électrode et une augmentation du courant anodique est enregistré jusqu'au point d, où la concentration en ferrocyanure est sensiblement diminuée entraînant un

maximum du courant: c'est le courant de pic anodique, I_{pa} . À ce point correspond le potentiel du pic anodique, E_{pa} . Lorsque le potentiel dépasse E_{pa} , le courant commence à diminuer (d à f) car la concentration des espèces $Fe(CN)_6^{-4}$ diminue suffisamment à la surface de l'électrode pour que la vitesse de la réaction ne soit plus régie par le transport d'électrons, mais plutôt par la vitesse de diffusion des espèces vers l'électrode. Au point f, le courant quasi constant est associé au courant capacitif. Lorsque le potentiel revient vers des potentiels plus négatifs, le processus inverse se déroule, c'est-à-dire qu'une réaction de réduction se produit, selon l'Équation 2.11 :



Un pic associé à la réduction des ions $Fe(CN)_6^{-3}$ est alors observé, correspondant à un maximum du courant, I_{pc} , et à un potentiel de réduction, E_{pc} .

La vitesse de balayage influe énormément sur le profil des voltampérogrammes enregistrés. D'après l'équation de Randles-Sevcik, les courants sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage. Par exemple, dans le cas d'une réaction de réduction:

Équation 2.12 :
$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2}$$

où I_p est le courant du pic anodique ou cathodique (A), n est le nombre d'électrons échangés, A est la surface de l'électrode (cm^2), D_0 est le coefficient de diffusion de la forme oxydée (cm^2/s), C_0^* est la concentration de volume de la forme oxydée (mol/cm^3) et v est la vitesse de balayage en potentiel (V/s).

L'équation de Nernst permet de relier le potentiel au potentiel standard apparent et aux variations de concentration des différentes espèces, oxydées et réduites, près de la surface de l'électrode de travail:

Équation 2.13:
$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)}$$

où $E^{0'}$ est le potentiel standard apparent (V), R est la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T est la température (K), F est la constante de Faraday ($F=96485 \text{ C mol}^{-1}$), n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, et $C_o(0, t)$ et $C_R(0, t)$ sont, respectivement, les concentrations à la surface de l'électrode de la forme oxydée et de la forme réduite au temps t.

La Figure 2.11-A montre l'effet de la vitesse de balayage sur le profil des voltampérogrammes enregistrés pour une électrode de platine dans une solution électrolytique en milieu aqueux contenant 4 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et 1 M KNO_3 comme électrolyte support. Les courants de pics anodique, I_a , et cathodique, I_c , augmentent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 2.11-B), tel que prédit par l'équation de Randles-Sevcik.

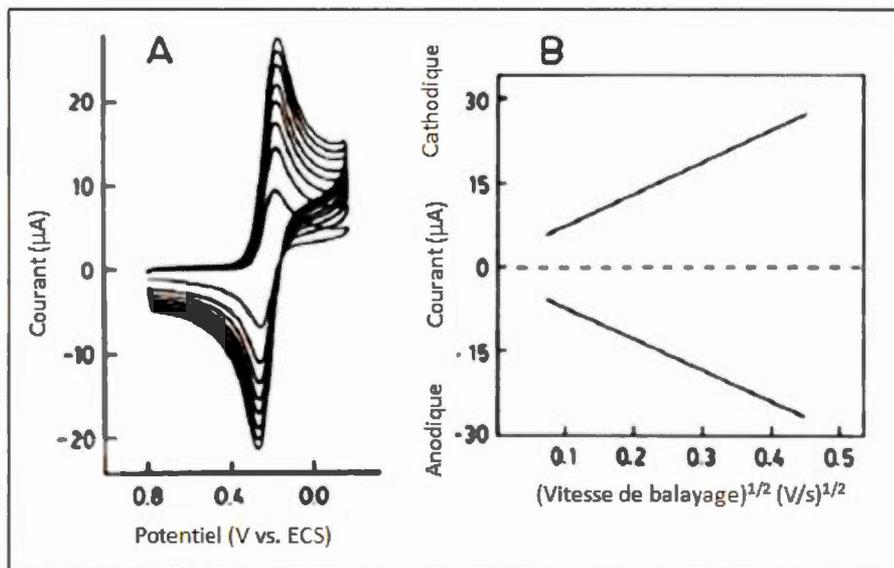


Figure 2.11 (A) Voltampérogramme cyclique sur une électrode de platine immergée dans une solution aqueuse contenant 4 mM $K_3Fe(CN)_6$ et 1 M KNO_3 , à diverses vitesses de balayage (20, 50, 75, 100, 125, 150, 175 et 200 mV/s); (B) variation des courants de pics anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage [100].

À partir du graphique de la Figure 2.11-B et de l'équation de Randles-Sevcik, le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive peut être déterminé selon l'équation suivante :

Équation 2.14:

$$D = \left[\frac{Pente}{(2,69 \times 10^5) n^{3/2} AC} \right]^2$$

où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction, A est la surface de l'électrode, et C est la concentration de l'espèce électroactive.

La plupart des systèmes ne sont pas réversibles; ces processus vont avoir une allure des voltampérogrammes cycliques différente de celle des systèmes réversibles. Un système réversible présentera un ΔE_p (différence entre les potentiels de pics anodique et cathodique, respectivement, E_{pa} et E_{pc}) indépendant de la vitesse de balayage, mais qui sera inversement proportionnel au nombre d'électrons échangés. Dans un processus réversible, les deux espèces redox échangent rapidement des électrons avec l'électrode de travail, et le ΔE_p est donné par l'équation suivante :

Équation 2.15:
$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0,059V}{n}$$

Dans ce cas, le rapport des courants anodique et cathodique est égal à 1. Pour un système quasi-réversible, le ΔE_p se situe entre 60 mV et environ 300 mV, et cette valeur dépend de la vitesse de balayage en potentiel. Ces valeurs ne sont pas applicables pour un système irréversible.

Dans le cas d'un système réversible, le potentiel d'équilibre du couple redox, appelé potentiel standard apparent ($E^{0'}$) ou potentiel formel, est exprimé par l'équation suivante:

Équation 2.16 :
$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Dans ce travail, la voltampérométrie cyclique a été aussi employée pour déterminer le facteur de rugosité et évaluer la surface réelle des électrodes semi-conductrices et électrodes composites. Pour ce faire, des voltampérogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage dans la zone de potentiel où le courant est idéalement capacitif, c'est-à-dire dans la zone où le courant faradique est plutôt

faible. La méthode consiste à caractériser la double couche électrique (Helmholtz). Le courant capacitif est déterminé pour un potentiel donné, généralement au milieu de la fenêtre utilisée (d'environ 50 à 100 mV), pour chacune des vitesses de balayage employées. La variation du courant capacitif ($I_{Cap.}$) avec la vitesse de balayage (v) est linéaire, selon l'équation suivante :

$$\text{Équation 2.17 :} \quad I_{Cap.} = C_H \times v$$

où C_H représente la capacité de la double couche de Helmholtz (F). À partir de la pente de la droite $I_{Cap.} = f(v)$, il est possible de déterminer la valeur de C_H . Selon la littérature, cette valeur se situe, pour une surface de matériau semi-conducteur lisse, entre 20 et 40 $\mu F \text{ cm}^{-2}$ [102]. Le facteur de rugosité (F_R) est alors donné par l'Équation 2.18:

$$\text{Équation 2.18 :} \quad F_R = \frac{C_H [\mu F]}{40 [\mu F \text{ cm}^{-2}] \times A [\text{cm}^2]}$$

où A est la surface géométrique de l'électrode. La surface réelle de l'électrode ($A_{réelle}$) est alors déterminée à l'aide de l'Équation 2.19 :

$$\text{Équation 2.19 :} \quad A_{réelle} = A \times F_R$$

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat multi-voies, Solartron 1470E (8 voies optimisées, 10 V et 4 A par voie) contrôlé par les logiciels d'acquisition et de traitement de données CorrWare (version 2.80, Scribner Associates, inc) et CorrView (version 2.70). La connexion se fait à travers une interface semi-conducteurs/électrolyte organique contenant le couple redox T/T₂.

2.7.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode très utilisée dans de nombreux domaines, tels que les batteries, la corrosion, les semi-conducteurs, la synthèse électro-organique, etc. Cette méthode d'analyse permet, entre autres, d'étudier un système électrochimique et de faire son analogie avec un circuit électrique afin de déterminer les différentes composantes électriques (résistances et capacités), et de distinguer les diverses contributions aux surtensions, par exemple : résistance ohmique, résistance de transfert de charge, etc. Aussi, il est possible, à travers des mesures SIE, d'obtenir des informations très utiles à propos du potentiel de bande plate d'un semi-conducteur, sa densité de porteurs de charge majoritaires ainsi que le type de semi-conductivité.

Le principe de la technique de spectroscopie d'impédance est basé sur l'application d'une tension sinusoïdale et l'enregistrement d'un courant alternatif dans une gamme de fréquences donnée. À partir des mesures d'impédance, des paramètres comme la capacité de la double couche électrique, la résistance de la solution et la résistance de transfert de charge peuvent être déterminés. La spectroscopie d'impédance utilise un signal alternatif de petite amplitude pour son analyse, tel que le courant (I) est donné par l'équation suivante [101]:

Équation 2.20:
$$I = \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$$

où ΔI est l'amplitude du courant en ampères, ω est la fréquence angulaire en radians ($\omega = 2\pi f$, où f est la fréquence en s^{-1}), t est le temps en secondes et φ est le déphasage angulaire en radians.

De même, le potentiel est représenté par une fonction sinusoïdale qui est déphasée par rapport au courant d'une valeur φ ; ce potentiel est représenté par l'équation 2.21 [101]:

$$\text{Équation 2.21:} \quad E = \Delta E \sin(\omega t)$$

où ΔE est l'amplitude du potentiel en volts.

La Figure 2.12 donne une représentation typique d'une tension sinusoïdale $E(t)$ appliquée à travers un circuit, et la fonction d'onde du courant $I(t)$ avec un angle de déphasage φ . Par analogie à la loi d'Ohm qui utilise un courant continu, il serait possible de lier le potentiel et le courant alternatif par la relation suivante:

$$\text{Équation 2.22:} \quad \vec{E} = Z\vec{I}$$

où \vec{E} et \vec{I} sont des représentations vectorielles de E et I .

Le terme Z désigne l'impédance en ohms et représente l'ensemble des résistances lors de la polarisation de l'électrode. Ce terme est décomposé en deux parties, une partie réelle (Z') et une autre imaginaire (Z'') selon l'équation suivante :

$$\text{Équation 2.23:} \quad |Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

Les deux composantes de l'impédance sont reliées à l'angle de déphasage par les relations suivantes:

$$\text{Équation 2.24:} \quad Z' = |Z| \cos \varphi$$

Équation 2.25: $Z'' = |Z| \sin \varphi$

Équation 2.26: $\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'}$

Lorsqu'un métal ou un semi-conducteur est polarisé, son état d'équilibre à l'interface électrode/électrolyte est perturbé, et ceci est dû à deux phénomènes : (i) le transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte causé par les réactions faradiques, et (ii) le transfert de matière dû à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et le volume de l'électrolyte (phénomène de diffusion). La réponse de l'impédance peut être modélisée par le circuit électrique équivalent de Randles [103] schématisé à la Figure 2.13.

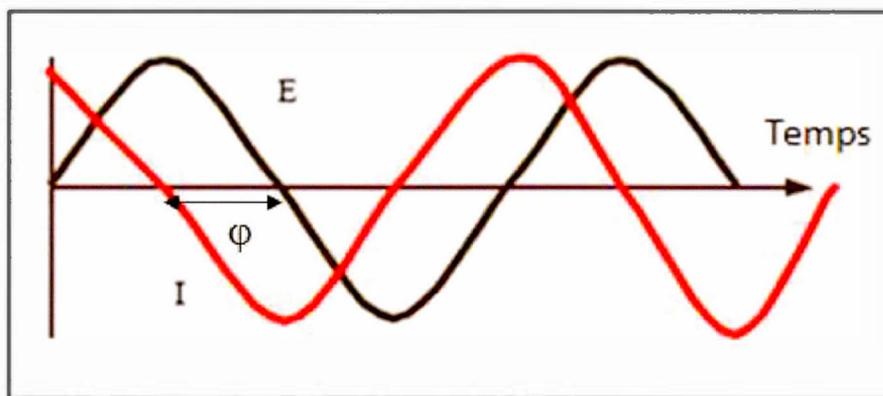


Figure 2.12 Ondes sinusoïdales (amplitude versus temps) pour un potentiel appliqué et un courant déphasé d'une valeur φ .

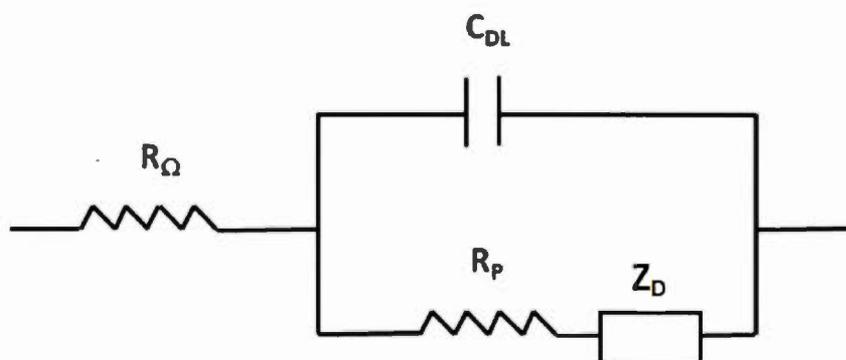


Figure 2.13 Circuit électrique équivalent de Randles, où R_{Ω} est la résistance ohmique, R_p est la résistance de polarisation, C_{DL} est la capacité de la double couche électrique et Z_D est l'impédance de diffusion (Warburg).

Ce circuit est composé d'une résistance de polarisation, R_p , qui représente la résistance de transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte, en série avec une impédance de diffusion, Z_D , appelée aussi impédance de Warburg, et d'une capacité de double couche électrique, C_{DL} , placée en parallèle. Cette capacité est caractéristique de l'interface électrode/électrolyte. Cet ensemble d'éléments est placé en série avec une résistance ohmique, R_{Ω} , qui est généralement la résistance de la solution.

La Figure 2.14 représente le diagramme de Nyquist pour un circuit électrique de Randles dont l'impédance de Warburg est négligeable. Ce diagramme donne la variation de la partie imaginaire de l'impédance ($|Z''|$) en fonction de la partie réelle (Z'). Un demi-cercle est observé en balayant les fréquences des valeurs les plus élevées aux valeurs les plus basses. Ce demi-cercle intercepte l'axe des Z' à deux

endroits; aux basses fréquences, l'intersection correspond à la somme de R_{Ω} et R_p .
 Aux hautes fréquences, la résistance mesurée correspond à R_{Ω} .

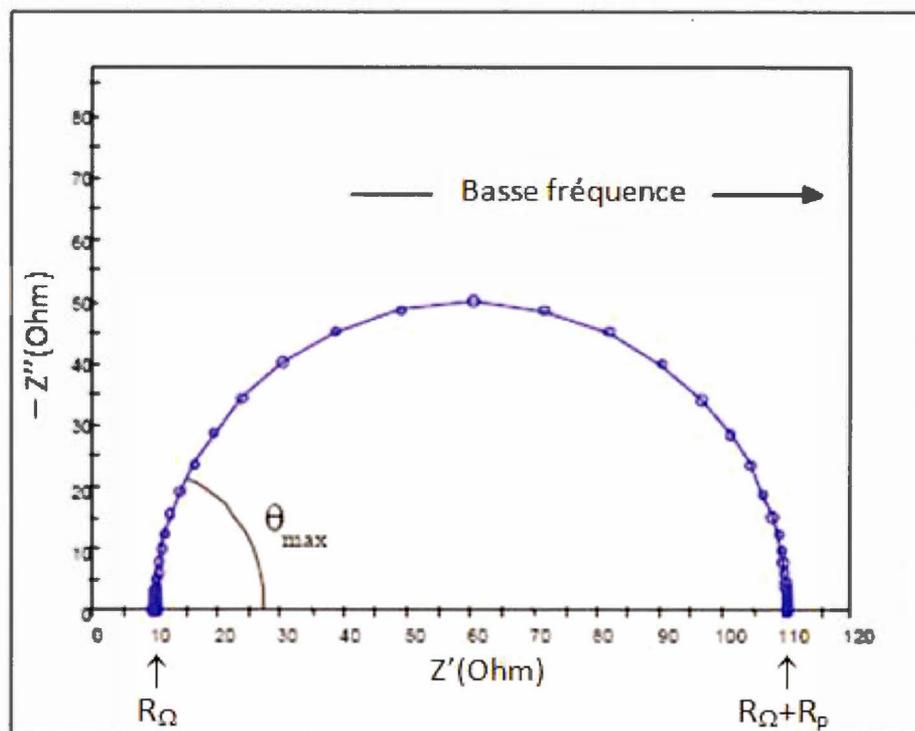


Figure 2.14 Diagramme de Nyquist pour un circuit de Randles dont l'impédance de Warburg est négligeable.

Il est possible de déterminer la capacité de la couche diffuse d'un semi-conducteur (C_{SC}) en utilisant l'équation suivante :

Équation 2.27:
$$|Z''| = \frac{1}{2\pi f C_{SC}}$$

En théorie, la capacité mesurée tient compte de la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur, la capacité de la double couche de Helmholtz ($C_{Helmholtz}$), et la capacité de la couche diffuse de l'électrolyte (Gouy-Chapman, C_{G-C}) : $1/C_T = 1/C_{SC} + 1/C_H + 1/C_{GC}$ (Équation 1.5). Comme l'épaisseur de la couche de Helmholtz est petite, cela signifie une valeur élevée de la capacité, d'où le terme $1/C_{Helmholtz}$ qui peut être négligé. Il est également possible de négliger le terme $1/C_{G-C}$, vu que la capacité de la couche de Gouy-Chapman est très élevée en raison de la concentration élevée de la solution électrolytique. L'équation 1.5 (section 1.5) peut se simplifier comme suit :

Équation 2.28:
$$\frac{1}{C_{mesurée}} = \frac{1}{C_{SC}}$$

A partir de l'Équation de Mott-Schottky (Équation 2.29), il est possible de déterminer le potentiel de bandes plates (V_{bp}) et la densité des porteurs de charge majoritaires (N_d) du semi-conducteur, en portant en graphique l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué. La pente de la partie linéaire de la courbe $1/C_{SC}^2$ versus V permet de déterminer N_d selon l'Équation 2.30. Par ailleurs, l'intersection de la partie linéaire de la courbe ($1/C_{SC}^2$ versus V) avec l'axe des potentiels donnera la valeur de V_{bp} selon l'Équation 2.31.

Équation 2.29:
$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 N_d A^2} \right) \left(|V - V_{bp}| - \frac{kT}{e} \right)$$

où C_{sc} est la capacité du semi-conducteur exprimée en Farad (F), e est la charge de l'électron ($1,60 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,84 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹), ϵ_r est la constante diélectrique du semi-conducteur ($\epsilon_r = 11$ pour CuInS₂), N_d est la densité des porteurs de charge majoritaires (cm⁻³), A est la surface électrochimiquement active de l'électrode (cm²), k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹), T est la température (K), V est le potentiel appliqué par rapport à une électrode de référence (V), et V_{bp} est le potentiel de bandes plates par rapport à la même électrode de référence (V).

Équation 2.30:
$$N_d = \left(\frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 \text{pente} A^2} \right)$$

où pente est la pente de la courbe de Mott-Schottky.

Équation 2.31:
$$V_{bp} = V - \frac{kT}{e}$$

où V est l'abscisse à l'origine de la courbe de Mott-Schottky.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat multi-voies Solartron 1470E couplé à un générateur de fréquences Solartron 1255B, contrôlés par le logiciel ZPlot (version 2.80). L'acquisition et le traitement des données ont été faits grâce au logiciel ZView (version 2.70). La spectroscopie d'impédance a été employée dans un domaine de fréquences compris entre 10^6 Hz et 1 Hz.

2.8 Résumé

Les différentes notions théoriques liées à ce projet (entre autres les notions relatives au phénomène photovoltaïque électrochimique, aux propriétés du semi-conducteur CuInS_2 , du graphène et du système composite $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$, la description de la problématique du projet de recherche et des solutions envisagées pour la résoudre (incluant principalement l'amélioration des propriétés physico-chimique du CuInS_2 avec ses propriétés de transport de charge électronique), l'identification des principaux objectifs à atteindre, et les méthodes de caractérisations, ont été décrites dans les chapitres I et II. Le chapitre III sera consacré aux différentes méthodes de synthèses chimiques et aux divers procédés de préparation de films minces de CuInS_2 , de graphène et de $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ (sans et avec OLA). Les chapitres IV et V seront consacrés aux caractérisations cristallines, morphologiques, physico-chimiques, électrochimiques et électriques des matériaux préparés.

CHAPITRE III

MÉTHODES DE SYNTHÈSE CHIMIQUE & PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE FILMS MINCES DE CuInS_2 , CuInS_2 /TOPO/DT, GRAPHÈNE & CuInS_2 /GRAPHÈNE

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, il a été rapporté, dans un premier temps, les différentes méthodes de synthèse chimique modifiées et développées, à savoir la synthèse colloïdale de particules de CuInS_2 [*"Méthode Courtel-modifiée"*], la synthèse de particules de CuInS_2 en présence de mélange mixte de ligands organiques constitués par la TOPO (oxyde de trioctylphosphine) et la DT (1-dodecanethiol) [*"Nouvelle méthode de synthèse colloïdale de CuInS_2 /TOPO/DT"*], la préparation du nouveau système composite CuInS_2 /oxyde de graphène réduit (CuInS_2 /OGr-réd) à partir de particules de CuInS_2 et de précurseur de graphène, suivie d'un recuit sous vide [*"Préparation du nouveau système hybride CuInS_2 /OGr-réd, processus de physisorption"*], et la synthèse chimique du nouveau système composite CuInS_2 /OGr-réd à partir de précurseur de CuInS_2 et d'oxyde de graphène fonctionnalisé [*"Nouvelle méthode de synthèse colloïdale de CuInS_2 /OGr-réd, avec OGr fonctionnalisé par oléylamine"*]. D'autre part, la synthèse chimique de l'oxyde de graphène à partir du graphite [*"Méthode de Hummer-modifiée"*] et sa fonctionnalisation chimique par un agent tensioactif, l'oléylamine (OLA), seront présentées.

Ensuite, les procédés de formation des films de CuInS_2 , d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) et de CuInS_2 /OGr-réd (avec et sans OLA) sur substrats conducteurs, à travers plusieurs méthodes de déposition et d'impression, seront présentés.

3.2 Synthèse colloïdale de CuInS₂ "Méthode-modifiée"

La méthode de synthèse colloïdale de CuInS₂ développée par Courtel *et al.* [79, 81] mérite plus d'attention, en raison de sa simplicité et son efficacité. En effet, cette méthode permet d'obtenir la phase CuInS₂ chalcopyrite (phase désirée pour l'application dans une CPE) avec une semi-conductivité de type *n*. Néanmoins, les principaux points à améliorer dans cette méthode résident principalement dans le taux de cristallinité de la phase, en plus de la présence de contaminants de type oxydes métalliques (In₂O₃ et LiInO₂). D'autre part, le rapport atomique indium/cuivre doit être optimisé afin d'assurer une semi-conductivité extrinsèque de type *n* et une densité de porteurs de charge adéquate, et le transfert électronique doit être surtout rapide et efficace entre les nanoparticules de CuInS₂, les nanoparticules et le couple redox (T⁻/T₂), et entre les nanoparticules et le substrat conducteur. Afin d'atteindre ces objectifs, des changements ont été apportés au niveau de la synthèse colloïdale de CuInS₂, et cela par insertion d'un matériau de carbone conducteur (graphène). Les principaux paramètres modifiés par rapport au protocole de synthèse développé par Courtel *et al.* comportent les points suivants (Tableau 3.1) :

- Modification des paramètres de synthèse réactionnelle de CuInS₂ : il a été décrit, selon des travaux précédents [79, 81], que le composé CuInS₂ est obtenu lors de l'ajout d'une solution de chlorure de cuivre dans le solvant *N*-méthylimidazole au précurseur de CuInS₂, suivi d'un traitement thermique à 80 °C durant 3 h. La phase CuInS₂ obtenue est amorphe, une étape de recuit dans un four sous vide à haute température est nécessaire pour améliorer la cristallinité du produit. Dans ce travail, il a été proposé d'augmenter la température de la synthèse de 80 °C à 100 °C, et de prolonger ainsi la durée du traitement thermique de 3 h à 8 h (voire 12 h), afin de favoriser davantage : (i) la formation de grosses particules de CuInS₂ avec formation d'une phase moins amorphe, sans déjà l'étape de recuit; (ii) l'amélioration du rendement

la réaction de se faire; *(iii)* la précipitation et la condensation des particules de CuInS_2 , ce qui rend facile l'étape de filtration et de séparation des particules de la phase organique (constituée de *N*-méthylimidazole et de chlorure de lithium).

- Modification des paramètres de recuit : augmentation de la température et de la durée du recuit. Il est connu dans la littérature que le CuInS_2 présente une structure qui évolue avec la température. De la température ambiante à 980 °C, le CuInS_2 adopte une structure tétragonale chalcopyrite [42]. Dans cette perspective, et suite aux analyses préliminaires par thermogravimétrie (TG) et l'analyse thermique différentielle (ATD), la température de recuit a été variée de 300 °C à 600 °C avec une durée de 3 h, alors que les paramètres de recuit utilisés par Courtel *et al.* étaient une température ne dépassant pas 500 °C et une durée de recuit de 2 h. Ces variations ont été apportées au protocole de recuit afin de favoriser la formation d'une phase hautement cristalline de type CuInS_2 -chalcopyrite, sachant que la cristallinité de la phase de CuInS_2 est un paramètre qui influence considérablement le rendement de conversion énergétique.
- Variation du rapport atomique In/Cu : introduire un excès d'indium dans la structure de CuInS_2 , afin de favoriser davantage une semi-conductivité de type-*n* compatible avec le potentiel positif du couple redox (de type thiolate/disulfure) contenu dans l'électrolyte organique, puis étudier l'influence du taux de dopage par de l'indium sur les propriétés structurales, physico-chimiques, et particulièrement les propriétés électrochimiques de CuInS_2 (en optimisant, la densité des porteurs de charges majoritaires). Un excès de cuivre par rapport à l'indium permettra par ailleurs de vérifier la

fonctionnalité de la méthode de synthèse modifiée pour ce qui est du dopage de type p , pour des alternatives d'application comme jonction p - n .

En plus des modifications apportées aux paramètres de synthèse thermique et de recuit de CuInS_2 , quelques techniques concernant la dissolution des sels métalliques et de précurseur de CuInS_2 ont été proposées dans ce travail : (i) pour la dissolution totale du précurseur LiInS_2 dans le NMI (N -méthylimidazole), il est recommandé d'employer un cycle d'agitation magnétique durant une à deux nuits complètes en conservant le produit dans la boîte à gants, et/ou compléter avec des cycles de traitement aux ultrasons à l'extérieur de la boîte à gants, tout en prenant le soin de bien fermer le vial contenant le produit, afin d'éviter d'exposer le produit à l'atmosphère ambiante avec les risques de contaminations et d'oxydation.

La méthode de Courtel *et al.* utilise le N -méthylimidazole comme solvant et/ou complexant, une source de soufre inorganique (Li_2S) et des sels précurseurs d'indium et de cuivre. La méthode implique, dans un premier temps, la formation d'un précurseur à base d'indium et de soufre (In-S), afin de prévenir la formation d'un produit secondaire à base de cuivre et soufre (Cu-S), en raison de la grande réactivité du Cu avec le S dans le NMI. Dans ce travail, le même ordre d'addition a été préservé et le même type de solvant a été employé. Par la suite, un co-solvant a été utilisé pour introduire le précurseur de graphène à travers une nouvelle méthode chimique de synthèse du système composite CuInS_2 /graphène, développé dans le cadre de ce projet.

Tableau 3.1 Paramètres de synthèse colloïdale des particules de CuInS₂.

Synthèse colloïdale de CuInS ₂		
	Paramètres de Courtel <i>et al.</i> [79] et [80]	Paramètres modifiés
Composition stœchiométrique Cu _x In _y S _{2,1}	Cu _{1,0} In _{1,05} S _{2,1}	Cu _{1,0} In _y S _{2,1} 1,025 ≤ y ≤ 1,125 Cu _x In _{1,05} S _{2,1} 1,0 ≤ x ≤ 2,0
Paramètres de traitement thermique de la synthèse réactionnelle de CuInS₂	80 °C	100 °C à 150 °C
	3 h	8 h à 12 h
Paramètres de recuit de CuInS₂	300 °C ≤ T ≤ 500 °C	300 °C ≤ T ≤ 600 °C
	2 h	3 h

La synthèse colloïdale de CuInS₂ débute par la formation d'un précurseur d'indium et de soufre (LiInS₂), suivie par l'insertion du cuivre dans la structure pour former le CuInS₂. La synthèse de CuInS₂ est réalisée en milieu organique sous atmosphère anhydre et inerte, pour réduire au maximum les risques de contamination des particules de CuInS₂. La synthèse de CuInS₂ est réalisée en trois étapes principales: (i) préparation de solution de trichlorure d'indium (III), de suspension de sulfure de lithium et de solution de chlorure de cuivre (I) dans le *N*-méthylimidazole (NMI); (ii) formation du précurseur de CuInS₂ (LiInS₂), et (iii) formation de particules de CuInS₂ suite à un traitement thermique prolongé (protocole modifié) suivi d'un recuit dans un four sous vide à des températures élevées.

La synthèse de CuInS₂ a été effectuée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon (Ar; Sigma-Aldrich, 99,9 %), afin d'éviter les risques de contamination et de

réactions d'oxydation. Les sels métalliques employés dans cette synthèse sont le trichlorure d'indium (InCl_3 , poudre blanchâtre anhydre d'une pureté de 99,9 %) et le chlorure de cuivre (CuCl , poudre d'un aspect verdâtre de pureté 99,9 %). Ces deux produits inorganiques proviennent de la compagnie Sigma-Aldrich. Le troisième produit est le sulfure de lithium (Li_2S), poudre jaunâtre (de pureté 99,9 %, Alfa-Aesar). Le solvant organique, *N*-méthylimidazole (99,9 %, Sigma-Aldrich), est un liquide incolore dont les points de fusion et d'ébullition sont respectivement $-6\text{ }^\circ\text{C}$ et $198\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui permet son utilisation lors des étapes de traitement thermique excédant $100\text{ }^\circ\text{C}$ (*protocole modifié*). Le NMI est un composé organique aromatique hétérocyclique faisant partie de la famille des imidazoles; il peut agir comme une base grâce au doublet libre de son atome d'azote. Sa structure chimique est illustrée à la Figure 3.1.

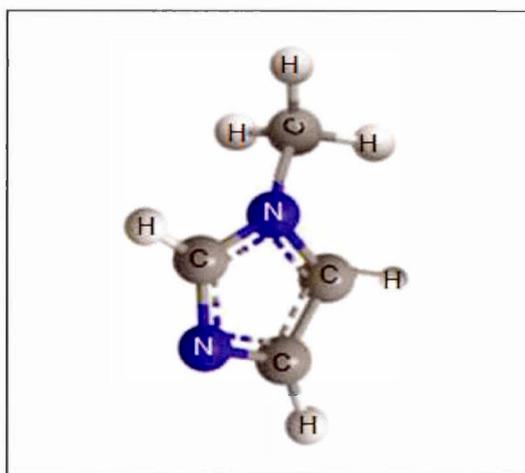


Figure 3.3 Structure moléculaire du *N*-méthylimidazole (NMI).

3.2.1 Préparation des mélanges de produits inorganiques dans le solvant NMI

Une solution de chlorure d'indium (0,07 M) dans le *N*-méthylimidazole a d'abord été préparée et homogénéisée par un cycle d'agitation magnétique de 30 minutes. Le mélange InCl_3/NMI est totalement transparent/incolore (Figure 3.2a), indiquant la dissolution totale du sel dans le solvant. Ensuite, le mélange de sulfure de lithium (0,11 M) dans le NMI a été formé, suite à une agitation constante d'environ 60 minutes. Le Li_2S n'est pas soluble dans le NMI, il forme plutôt une suspension stable de particules (pas de phénomène de décantation) de couleur blanchâtre/jaunâtre (Figure 3.2b). Un chauffage modéré à 40 °C a été réalisé sur le mélange $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$, tout en poursuivant l'agitation magnétique; le Li_2S continue de former une suspension dans le NMI. Pour ce qui est de la préparation du chlorure de cuivre (0,16 M) dans le NMI, il est fortement suggéré de préparer ce mélange après avoir formé le précurseur de CuInS_2 (LiInS_2) totalement solubilisé. Le mélange CuCl/NMI subit une agitation constante durant 30 min, jusqu'à l'obtention d'une solution transparente de couleur verdâtre (Figure 3.2c), signifiant la dissolution complète du sel CuCl dans le NMI.

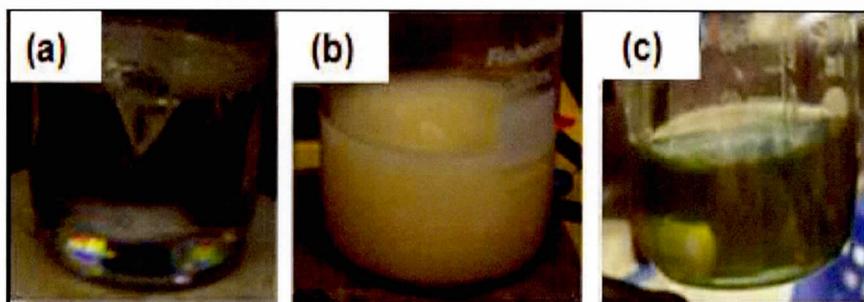
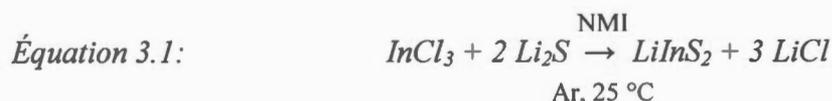


Figure 3.4 Mélanges de produits inorganiques dans le solvant *N*-méthylimidazole (NMI): (a) InCl_3/NMI , (b) $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$, et (c) CuCl/NMI .

3.2.2 Formation du précurseur LiInS_2

La préparation du précurseur de CuInS_2 consiste à rajouter graduellement, et sous agitation constante, la solution transparente de InCl_3/NMI à la suspension de $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$. Le mélange $\text{InCl}_3/\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$ obtenu subit par la suite un long cycle d'agitation magnétique, durant une à deux nuits complètes, jusqu'à l'obtention d'une solution totalement transparente de couleur jaunâtre légèrement brune (Figure 3.3b). L'Équation 3.1 traduit la réaction de formation du précurseur LiInS_2 , qui sera employé directement pour la prochaine étape de formation des particules de CuInS_2 :



3.2.3 Formation des particules de CuInS_2

Lors de l'ajout de la source de cuivre (chlorure de cuivre) au mélange contenant le précurseur, un changement de couleur, caractérisant l'évolution cinétique de la synthèse et la croissance des particules de CuInS_2 , a été observé. Cela suggère qu'il a y eu formation de la liaison Cu-S suite à la rupture de la liaison Cu-Cl. La différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre l'atome de soufre et de lithium est de 1,6; l'atome de soufre est donc chargé négativement. L'anion S^{2-} étant une base de Lewis molle, il a donc tendance à réagir avec les ions métalliques Cu^+ et In^{3+} , qui sont des acides mous.

La solution CuCl/NMI a été ajoutée graduellement au mélange contenant le précurseur de CuInS_2 tout en maintenant l'agitation constante. L'ajout se fait goutte à goutte (2 mL/min) afin de contrôler la croissance des particules colloïdales, soit (i) en employant une seringue de 20 à 50 mL et un chronomètre de laboratoire pour contrôler le temps d'écoulement de la goutte, tout en maintenant la main sur le piston de la seringue, (ii) à l'aide d'un système de contrôle de goutte à goutte, tel que

présenté à la Figure 3.3a, où l'écoulement se fait de façon automatique après avoir fixé le débit d'écoulement à 2 mL/min. La solution contenant le précurseur (LiInS_2) perd sa transparence et change de couleur progressivement : jaune/brun transparent, jaune/orange quasi-transparent, puis orange/brun opaque (Figures 3.3b, 3.3c et 3.3d). Suite à un traitement thermique à 100 °C pendant 8 h (protocole modifié), le mélange devient brun foncé, puis noir (Figure 3.3e), et les particules précipitent. Cela traduit la réaction de formation de CuInS_2 :

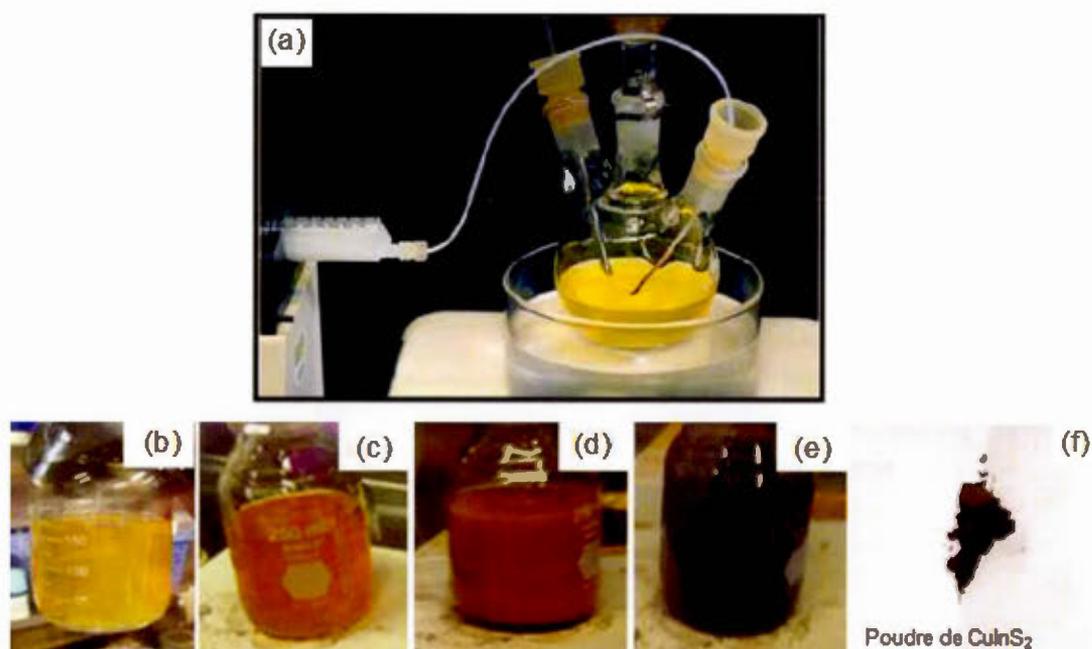


Figure 3.5 (a) Système de contrôle de goutte à goutte lié à une seringue; changement de couleur se produisant au cours de la réaction de formation de CuInS_2 : (b) précurseur de CuInS_2 (LiInS_2) avant l'addition de CuCl , (c) précurseur de CuInS_2 avec l'addition de quelques gouttes de CuCl , (d) précurseur de CuInS_2 avec la fin de l'addition de CuCl puis par précipitation de particules, (e) à la fin de la réaction thermique (100 °C, 8 h) et la formation de particules CuInS_2 , et (f) particules de CuInS_2 après les étapes de filtration et de séchage.

Le mélange issu de la synthèse réactionnelle de CuInS_2 (Fig. 3.3e) est alors refroidi à température ambiante et les particules sont filtrées à l'aide d'un bûchner sous vide, puis lavées en continu avec de l'acétonitrile (CH_3CN , Sigma-Aldrich, 98,0 %). Le solide est par la suite récupéré sur le filtre constitué d'une membrane en nylon, de diamètre 47 mm avec une taille des pores de 0,45 μm . Le produit est alors séché et broyé au mortier, repris dans un vial contenant un certain volume d'acétonitrile, puis traité sous bain ultrasons et filtré à nouveau. Cette étape permet de laver le produit et de se débarrasser des résidus de solvant NMI et de produits secondaires, notamment le chlorure de lithium (*Équation 3.2*). L'étape finale consiste à réaliser un recuit entre 300 °C et 600 °C pendant 3 h (Tableau 3.1), dans un four sous vide (100 mTorr), avec une rampe de température de 5 °C/minute. Le produit obtenu après recuit est finement broyé (Fig. 3.3f) et préservé dans un dessiccateur pour analyses structurales, physicochimiques et électrochimiques ultérieures.

3.3 Synthèse colloïdale de CuInS_2 en fonction du ratio atomique In/Cu "Méthode modifiée"

Tel qu'il a été décrit précédemment, l'obtention des particules de CuInS_2 nécessite trois étapes principales: la préparation des solutions ou suspension des produits inorganiques de départ dans le solvant *N*-méthylimidazole (NMI), la formation du précurseur d'indium et de lithium (LiInS_2), et la formation des particules de CuInS_2 . Chacune de ces étapes doit être réalisée avec beaucoup d'attention et de précaution, afin d'obtenir la stœchiométrie désirée du composé préparé, tout en évitant les risques d'oxydation et de contamination (manipulation dans la boîte à gants).

Afin d'étudier l'influence du ratio atomique In/Cu sur les propriétés cristallines, physico-chimiques et électrochimiques de CuInS_2 , plusieurs synthèses colloïdales

(méthode modifiée) ont été réalisées, dans un premier temps, avec un excès d'indium par rapport au cuivre : $\text{In/Cu} = 1 ; 1,025 ; 1,05 ; 1,075 ; 1,1$ et $1,125$ (Tableau 3.1). Cet excès d'indium devrait mener à un semi-conducteur de type- n , une propriété extrinsèque du matériau qui sera vérifiée au chapitre V, à travers les mesures d'impédances électrochimiques.

En deuxième lieu, un excès de cuivre a été introduit dans la composition de CuInS_2 ($\text{Cu/In} = 1,00 ; 1,10$ et $1,20$) (Tableau 3.1), afin de vérifier la faisabilité de la méthode de synthèse de CuInS_2 de type- p . Les mêmes étapes de synthèse ont été préservées suivant le protocole modifié; le mélange $\text{LiInS}_2/\text{CuCl}/\text{NMI}$, formé par l'ajout graduel (2 mL/min) de la solution de CuCl/NMI au précurseur $\text{LiInS}_2/\text{NMI}$, avait une coloration légèrement plus orangée comparativement à celle obtenue pour le CuInS_2 de type- n . À la fin du traitement thermique (100 °C, 8 h), le mélange devient noir et les particules précipitent. La synthèse semble avoir fonctionné (après quelques tests de vérification structurale); il faudrait par la suite étudier les propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques de CuInS_2 en fonction du taux de Cu dans la structure. Ces prochains résultats seront extrêmement intéressants, dans la mesure où la méthode de synthèse colloïdale de CuInS_2 développée au laboratoire permet à la fois de synthétiser un matériau semi-conducteur de type n et de type p (éventuelles applications comme jonction p-n).

3.4 Synthèse colloïdale des particules de CuInS_2 captées par TOPO/DT "Méthode-A"

Les solutions colloïdales de particules inorganiques sont formées d'une suspension de colloïdes qui sont thermodynamiquement instables et ont tendance à l'aggrégation, c'est pourquoi chaque nanoparticule devrait être stabilisée par un ligand organique pour empêcher ce phénomène. La méthode employée dans ce travail pour contrôler l'agglomération des particules colloïdales de CuInS_2 repose sur une

stratégie d'ajout de molécules de ligands organiques juste après l'étape de formation du précurseur de CuInS_2 (LiInS_2). Dans le cadre de cette étude, il a été proposé d'employer, pour la première fois à travers cette méthode de synthèse colloïdale, un mélange mixte de tensioactifs composé d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et de dodécane-thiol (DT). L'ajout de TOPO/DT se fait selon différents équivalents molaires (Tableau 3.2). TOPO et DT sont deux produits provenant de la compagnie Sigma-Aldrich, de pureté respective de 99 % et ≥ 98 % ; leur structure chimique est représentée à la Figure 3.4. La TOPO est un composé organophosphoré (de formule brute $\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$) comportant un atome de phosphore lié à un atome d'oxygène via une double liaison ($\text{P}=\text{O}$) et trois groupements octyle (Figure 3.4a). TOPO est souvent employée dans la synthèse de nanoparticules inorganiques comme un ligand organique et agit comme un agent stabilisant, en raison de sa nature hydrophobique. Quant au dodécane-thiol, qui possède une fonction thiol à son extrémité ($-\text{SH}$) appelée aussi groupement sulfhydryle (Figure 3.4b), il est souvent employé avec la TOPO pour contrôler l'agrégation des nanoparticules inorganiques [102, 103]. La TOPO et le DT comportent à leurs extrémités des atomes d'oxygène et de soufre ayant, respectivement, des valeurs d'électronégativité élevées (3,44 et 2,58), ce qui explique leur tendance à former des liaisons avec les métaux. La Figure 3.5a illustre comment la TOPO et le DT viennent s'adsorber à la surface de la nanoparticule de CuInS_2 via des forces de type van der Waals. La force de liaison qui existe entre les nanoparticules inorganiques et les molécules tensioactives, ainsi que l'effet stérique de ces dernières, sont deux paramètres qui influencent le taux de croissance des particules et qui permettent de les maintenir bien séparées (Figure 3.5b).

Pour ce qui est de la synthèse de CuInS_2 /TOPO/DT, plusieurs équivalents molaires de TOPO/DT ont été préparés, en maintenant celui du précurseur LiInS_2 constant, afin de contrôler la croissance et l'agglomération des nanoparticules de CuInS_2 . Le protocole de synthèse de CuInS_2 /TOPO/DT est le même que celui décrit pour le CuInS_2 seul, à l'exception de l'ajout de la TOPO/DT lors de l'étape de formation du

précurseur LiInS_2 totalement soluble dans la phase organique et les conditions de traitement thermique et de recuit (Tableau 3.2). Plusieurs synthèses ont été réalisées, en variant le nombre d'équivalents molaires de TOPO/DT. Le Tableau 3.2 décrit les différentes synthèses effectuées et leurs paramètres de traitement thermique et de recuit. L'ajout de TOPO et de DT au précurseur de CuInS_2 a été réalisé à température ambiante et sous agitation constante. La solution de CuCl/NMI a été ajoutée goutte à goutte (2 mL/min) au mélange contenant $\text{LiInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$ tout en maintenant l'agitation constante. Le précurseur perd graduellement sa transparence et les particules précipitent. Le mélange obtenu a été chauffé à deux différentes températures, 150 °C et 175 °C, durant 8 h, sous une atmosphère d'argon ou d'azote. Les particules solides ont été séparées de la phase organique par une étape de filtration (ou par décantation du produit à travers un processus de centrifugation à 3000 rpm durant 60 min, et séparation du sédiment de la phase liquide), suivie d'un lavage dans l'acétonitrile puis d'un séchage dans une étuve sous vide (à 40 °C) pendant une nuit complète. Finalement, une étape de recuit a été réalisée à 200 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr) pour améliorer la cristallinité du matériau. En raison des points d'ébullition de la TOPO (284 °C-291 °C) et de DT (266 °C-283 °C), le recuit a été fixé à 200 °C pour prévenir l'évaporation de ces molécules organiques.

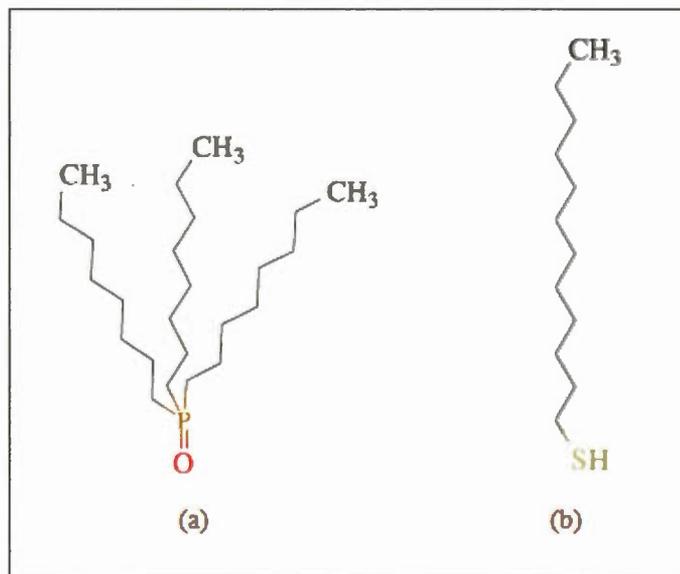


Figure 3.6 Structure chimique (a) de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), et (b) du dodécane-thiol.

Tableau 3.2 : Paramètres de synthèse colloïdale des particules de CuInS₂ avec TOPO et/ou DT.

Synthèses	Ratios précurseur/TOPO/DT (eq. molaire)	Traitement thermique & recuit
S1	1/12,5/12,5	<ul style="list-style-type: none"> • 150 °C à 175 °C, 8 h
S2	1/25/25	
S3	1/50/50	
S4	1/0/100	
S5	1/50/150	<ul style="list-style-type: none"> • 250 °C, 3 h
S6	1/50/300	
S7	1/50/0	
S8	1/50/25	

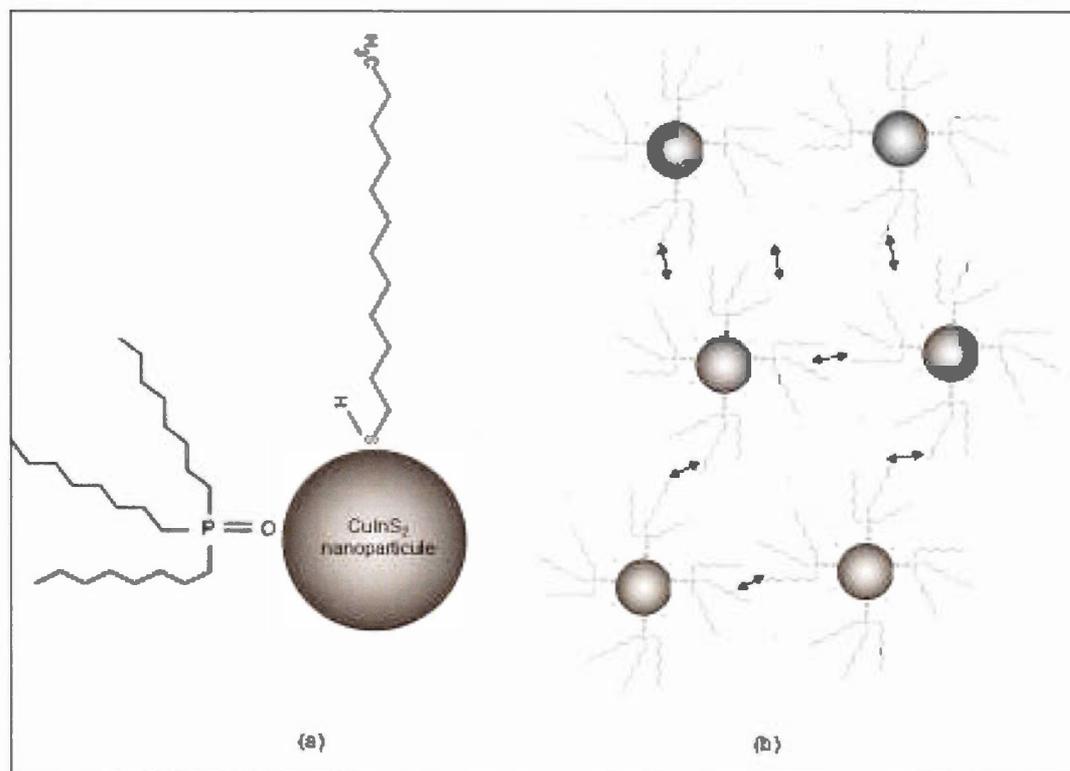


Figure 3.7 (a) Illustration des ligands organiques TOPO et DT captés sur la surface d'une nanoparticule de CuInS_2 ; (b) nanoparticules de CuInS_2 maintenues séparées sous l'effet des tensioactifs TOPO/DT. Les doubles flèches indiquent les interactions de type van der Waals associant les chaînes hydrocarbonées.

3.5 Synthèse d'un nouveau système composite CuInS_2 /graphène

Dans le cadre de ce travail, pour la première fois, un système composite CuInS_2 /oxyde de graphène réduit ($\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$) a été développé, en vue d'une application photovoltaïque électrochimique [82] et [104]. Deux approches ont été adoptées pour réaliser ce nouveau système hybride : (i) synthèse de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ avec oxyde de graphène (OGr) non-fonctionnalisé, et (ii) synthèse de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ avec oxyde de graphène fonctionnalisé par oléylamine (OLA). La première approche consiste à synthétiser séparément, et par voie chimique, les particules de CuInS_2 selon

la méthode colloïdale modifiée, et le précurseur de graphène en employant la méthode de Hummer-modifiée [60], puis à procéder à leur mélange selon différents pourcentages massiques. Le mélange composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr}$ subit alors des traitements d'ultrasons et d'agitation magnétique prolongés pour assurer une bonne répartition des nanoparticules sur les feuillets d'oxyde de graphène et une meilleure séparation des feuillets d'OGr-réd chargés par ces nanoparticules, suivi d'un recuit à haute température pour faire réduire OGr. Le précurseur de graphène, soit l'oxyde de graphène, a été employé avec les particules de CuInS_2 , soit à l'état solide sous forme de flocons ou en solution dans un solvant polaire.

Pour ce qui est de la deuxième approche, il s'agit de synthétiser, à la fois et par voie chimique, les particules colloïdales de CuInS_2 adsorbées sur des feuillets d'oxyde de graphène préalablement fonctionnalisés par oléylamine (OLA) [*Nouvelle méthode de synthèse colloïdale de particules de CuInS_2 adsorbées sur du graphène fonctionnalisé*] en employant le précurseur de CuInS_2 (précurseur transparent) et l'oxyde de graphène fonctionnalisé par OLA (ligand organique), dans un milieu organique contenant le NMI comme solvant et le toluène comme co-solvant. Une étape de traitement thermique suivie d'un recuit à haute température sont nécessaires pour compléter la formation du système composite. Les propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques de $\text{CuInS}_2/\text{OGr}$ -réd avec et sans l'addition d'OLA sont décrites dans les chapitres IV et V.

3.5.1 Synthèse chimique de l'oxyde de graphène (*Méthode de Hummer-modifiée*)

Pour le présent projet, le choix pour la préparation du graphène (Gr) s'est porté sur la méthode dite de Hummer-modifiée [60], méthode chimique qui permet en premier lieu d'obtenir l'oxyde de graphite suite à une réaction d'oxydation du graphite en employant un oxydant puissant. Ensuite, plusieurs étapes de traitement

sous ultrasons et de centrifugation permettent d'exfolier les différents feuillets d'oxyde de graphène. Une étape de réduction chimique et/ou thermique est nécessaire pour réduire l'oxyde de graphène en graphène.

La structure de l'oxyde de graphite est similaire à celle du graphite à l'exception de la présence d'atomes d'oxygène insérés dans la structure, constituée d'un empilement de couches de graphène contenant des fonctionnalités oxygénées (Figure 3.6b et 3.6c), où la distance entre les couches intermédiaires est d'environ deux fois plus importante que celle du graphite (des valeurs de 0,71 nm versus 0,34 nm, respectivement [105]). En effet, l'étape d'oxydation du graphite permet d'augmenter la distance entre les différentes couches de graphène, par insertion d'atomes d'oxygène sur la surface et les extrémités des feuillets de graphène. Par conséquent, il faudra fournir moins d'énergie pour séparer ces feuillets d'oxyde de graphène, par exemple par un simple processus d'exfoliation mécanique. Le processus de réduction chimique et thermique permet de réduire l'oxyde de graphène pour former le graphène. Par ailleurs, le graphène et son précurseur (l'oxyde de graphène) sont souvent caractérisés par des techniques microscopiques et spectroscopiques, telles que la microscopie électronique à transmission, la microscopie à force atomique, la spectroscopie Raman, la **spectroscopie du photoélectron X (XPS) et la spectroscopie infrarouge, pour** vérifier si le graphène a réellement été formé à partir de son oxyde et confirmer ainsi la réussite de la méthode d'exfoliation chimique (visualiser les feuillets de graphène, déterminer les bandes Raman caractéristiques et les énergies de liaison correspondantes, etc.).

Initialement, 1 g de poudre de graphite a été oxydé en ajoutant du nitrate de sodium (NaNO_3 ; Sigma-Aldrich ; $\geq 99,0\%$; 0,75 g), de l'acide sulfurique (H_2SO_4 ; Sigma-Aldrich ; $\geq 99,5\%$; 75 mL) et du permanganate de potassium (KMnO_4 ; Sigma-Aldrich ; $\geq 99,0\%$; 4,5 g). Ce mélange a été maintenu sous agitation constante pendant cinq jours, puis 140 mL d'une solution de faible concentration de

H_2SO_4 (0,5 %) ont été additionnés lentement au mélange, suivi d'un ajout de 3 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 ; Sigma-Aldrich ; 30 % H_2O_2), tout en maintenant l'agitation pendant 20 min. Ensuite, la solution d'oxyde de graphite a été transférée dans des tubes de 50 mL pour subir un processus de centrifugation à 3000 rpm pendant 1 heure. Le sédiment formé est alors séparé du surnageant puis dispersé à nouveau dans un mélange contenant H_2SO_4 (3 %), H_2O_2 (0,5 %) et de l'eau désionisée, suivi d'une centrifugation à 3000 rpm pendant 60 min. Cette étape de purification de l'oxyde de graphite a été répétée 15 fois. Par la suite, la solution d'oxyde de graphite a été centrifugée, puis rincée à l'eau désionisée à deux reprises. L'oxyde de graphite purifié a été séché dans une étuve sous vide ; le sédiment obtenu est de couleur brun foncé.

Pour former une suspension soluble d'oxyde de graphène, une quantité de sédiment d'oxyde de graphite (~ 20 mg) a été transférée dans un volume (20 mL) de solvant (l'eau désionisée ou le toluène), suivi d'un traitement dans un bain ultrasons pendant 1 heure, puis un cycle d'ultracentrifugation à 15 000 rpm pendant 1 heure. Le surnageant est alors retiré à l'aide d'une pipette "Pasteur" ; la solution d'oxyde de graphène formée est transparente et de couleur brun-clair (Figure 3.6a). Le sédiment formé est séché dans une étuve durant une nuit complète. Le produit final est constitué de flocons d'oxyde de graphène; il a été conservé dans un vial bien fermé pour caractérisations structurales et chimiques. Finalement, pour obtenir le graphène, il faudra réaliser une étape de réduction chimique et/ou thermique. Dans le cadre de ce projet, il a été choisi de faire réduire les échantillons d'oxyde via le processus de réduction thermique, dans un four sous vide (100 mTorr) à haute température (à 500 °C, 3 h), pour éviter la contamination des particules de CuInS_2 par l'hydrazine. La réduction chimique n'a pas été utilisée pour éviter la contamination des particules de CuInS_2 par l'hydrazine.

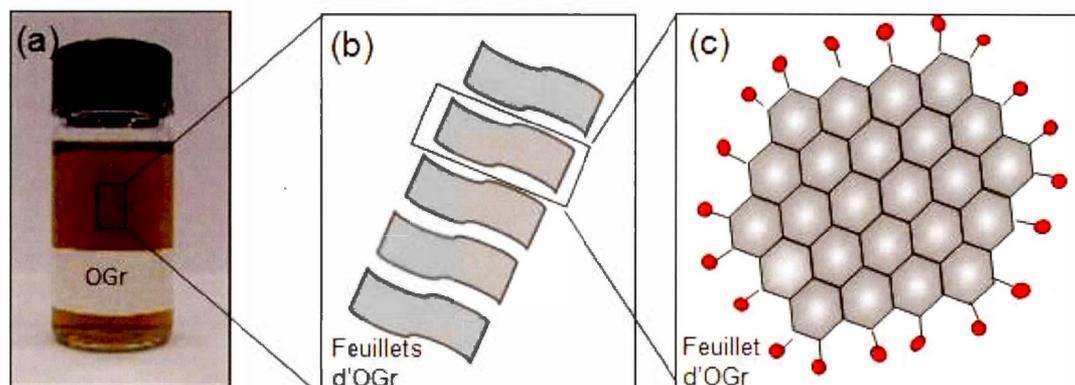


Figure 3.8 (a) Solution aqueuse d'oxyde de graphène, (b) illustration de plusieurs feuillets d'oxyde de graphène (OGr) "empilés" et (c) un feuillet d'oxyde de graphène avec des atomes d'oxygène (cercles pleins rouges).

La structure et les propriétés de l'oxyde de graphène dépendent essentiellement de la méthode employée pour sa préparation, ainsi que de son degré d'oxydation. Il existe en effet plusieurs modèles dans la littérature, permettant ainsi de décrire la structure chimique de l'oxyde de graphène. Parmi ceux-ci, le modèle de Lerf-Klinowski décrit l'oxyde de graphène comme étant constitué d'une monocouche de graphène avec des régions aromatiques réparties de façon aléatoire (domaine sp^2) et des régions aliphatiques oxygénées (domaine sp^3) contenant un groupe hydroxyle, époxy, carbonyle et carboxyle [106, 107]. Les groupes époxy et hydroxyle se situent au-dessus et au-dessous de chacune des couches de graphène, et les groupes carboxyles se trouvent habituellement sur les bords et les extrémités des couches (Fig. 3.7). La présence de ces groupements d'oxygène sur la surface du graphène fournit un caractère hydrophile avec une réactivité chimique remarquable. Les feuillets d'oxyde de graphène ont tendance à s'agréger à travers l'empilement π - π .

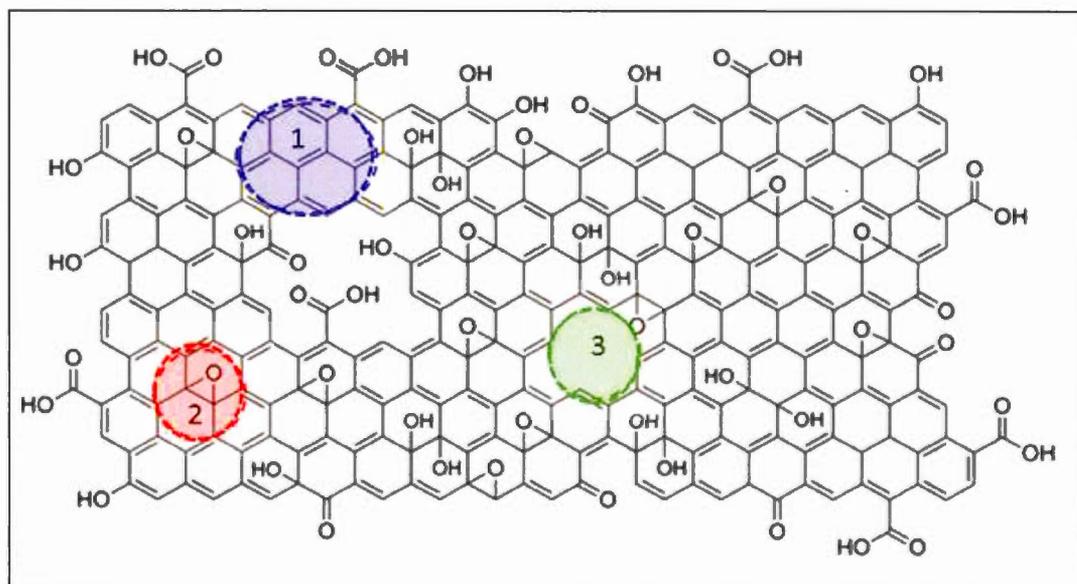


Figure 3.7 Structure chimique de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski, avec (1) domaine sp^2 , (2) domaine sp^3 et (3) défauts [106].

3.5.2 Synthèse du système composite $CuInS_2$ /graphène à partir du graphène non-fonctionnalisé "Méthode-B"

La formation du système composite $CuInS_2$ /OGr-réd via le procédé de physisorption [108] nécessite, dans un premier temps, la préparation séparée des particules de $CuInS_2$ (Figure 3.8a) à travers la méthode de synthèse colloïdale modifiée (*décrite à la section 3.2*), et d'une solution d'oxyde de graphène en milieu organique, tel que le toluène (Figure 3.8b).

Le mélange composite $CuInS_2$ /OGr (Figure 3.8c) est formé par transfert d'une quantité de poudre de $CuInS_2$ (~ 500 mg) finement broyée dans un volume de 2 mL d'une solution d'oxyde de graphène (0,5 mg/mL), préalablement préparée dans le toluène (différentes proportions, Tableau 3.3) et obtenue par exfoliation chimique du graphite à travers la méthode de Hummer-modifiée. Le mélange $CuInS_2$ /OGr/toluène

(Fig. 3.8c) est homogénéisé à travers un cycle de 30 min de bain à ultrasons, suivi d'un cycle d'agitation magnétique de 24 h. Cela permet d'assurer une bonne dispersion des feuillets d'oxyde de graphène, sur lesquels les nanoparticules de CuInS_2 seront adsorbées. Le sédiment composite est séparé de la phase liquide par une étape de centrifugation à 4000 rpm pendant 30 min, puis séché à 40 °C durant une nuit complète. Finalement, un recuit sous vide (100 mTorr) à 500 °C pendant 3 heures a été réalisé pour réduire l'oxyde de graphène en graphène. Plusieurs caractérisations structurales et physico-chimiques ont été réalisées sur le système composite afin de vérifier la réussite de la méthode de préparation.

Dans cette étude, la formation du système composite implique un phénomène de physisorption, qui est un phénomène grâce auquel les nanoparticules de CuInS_2 vont être adsorbées à la surface des feuillets de graphène ou encore le graphène va être adsorbé à leur surface. Le graphène est connu dans la littérature comme étant un excellent adsorbant, grâce à sa structure en feuillets. Les liaisons mises en jeu entre les nanoparticules et le graphène sont de type van der Waals.

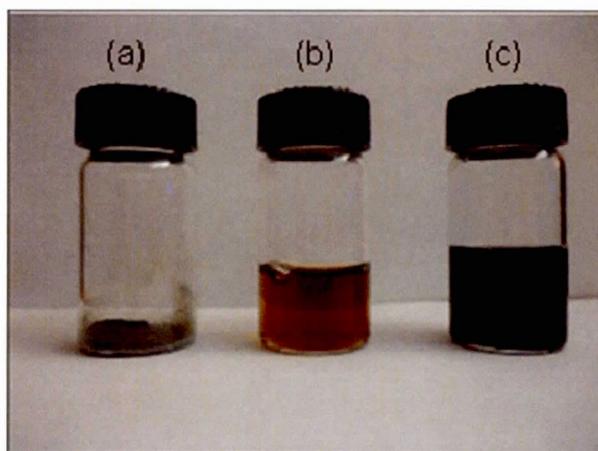


Figure 3.8 (a) Poudre de CuInS_2 (In/Cu=1,05, 100 °C, 8 h) recuite sous vide à 500 °C durant 3 h ; (b) solution d'oxyde de graphène (OGr) dans le toluène ; (c) suspension du composite CuInS_2 /OGr dans le toluène (après un cycle d'ultrasons de 30 min, suivi d'un cycle d'agitation magnétique (24 h)).

Tableau 3.3: Les différentes proportions préparées pour le système composite CuInS₂/graphène (avec ou sans fonctionnalisation de graphène).

CuInS₂/graphène		
Synthèses	% graphène	% CuInS₂
1	0,2	99,8
2	0,5	99,5
3	1	99,0
4	2	98,0
5	5	95,0
6	10	90,0

Le chargement des feuillets de graphène par les nanoparticules dépend principalement du ratio CuInS₂/OGr employé, et la capacité de dispersion des nanoparticules sur les feuillets de graphène dépend de la concentration du graphène, de la nature du solvant utilisé et de la durée d'agitation magnétique employée pour former une suspension composite et stable de particules de CuInS₂ et d'oxyde de graphène.

3.5.3 Fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène par OLA

L'oxyde de graphène présente un caractère hydrophile, ce qui traduit son affinité avec les solvants polaires. En effet, la surface de l'oxyde de graphène est riche en groupements d'oxygène (tels que: époxy, hydroxyle et carboxyle) et est rapidement hydratée en milieu aqueux, ce qui entraîne la formation de liaisons d'hydrogène avec les molécules de H₂O. La dissolution totale de l'oxyde de graphène en milieu aqueux peut être expliquée par le phénomène de répulsion électrostatique, résultant de l'ionisation des groupements carboxyles et hydroxyles (qui sont

fortement chargés négativement). L'oxyde de graphène peut être aussi soluble dans des solvants organiques, comme le *N*-méthylimidazole (NMI) employé lors de la synthèse colloïdale de CuInS_2 ; cela nécessitera alors l'emploi d'un agent tensioactif comme l'oléylamine (OLA), appelé aussi 1-amino-9-octadécène, qui comporte une fonction amine à son extrémité (tête polaire et queue hydrophobe). OLA possède un point d'ébullition élevé, d'une valeur de 364 °C, ce qui permet son utilisation dans les synthèses chimiques qui nécessitent un traitement thermique ≥ 100 °C.

L'étude actuelle consiste à utiliser l'oxyde de graphène (OGr) chimiquement transformé par OLA, afin de maintenir les différentes monocouches d'OGr bien séparées les unes des autres et de favoriser ainsi des liens d'ancrage et de fixation des nanoparticules de CuInS_2 (Figure 3.9). Pour ce faire, une quantité d'environ 20 mg de flocons d'oxyde de graphène (Figures 3.10a et 3.10b) a été transférée dans un vial contenant 5 mL d'oléylamine (Sigma-Aldrich, 70 %) et 15 mL de toluène (Sigma-Aldrich, 99.8%). Le mélange a ensuite subi un traitement aux ultrasons pendant 30 min jusqu'à ce que l'oxyde de graphène soit totalement solubilisé dans le toluène (Figure 3.10c). Par la suite, la solution d'OGr-OLA/toluène a été transférée dans des tubes de centrifugation (50 mL) pour une étape de décantation à 4000 rpm pendant 30 min afin de récolter le sédiment d'OGr-OLA qui sera séparé de la solution. Le sédiment a été dispersé à nouveau dans 40 mL d'OLA, et la solution obtenue a été conservée comme solution stock.

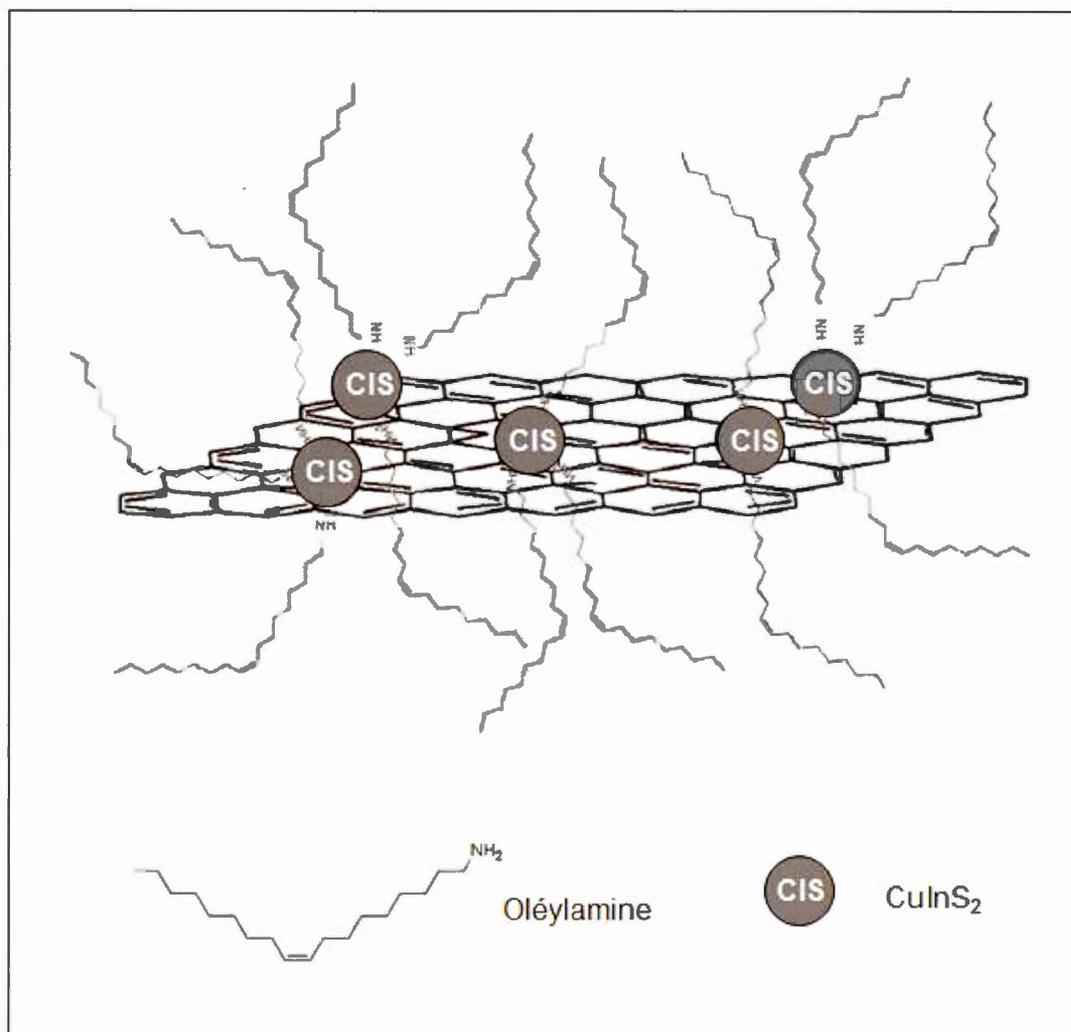


Figure 3.9 Illustration schématique des nanoparticules de CuInS₂ adsorbées sur monofeuillet de graphène comportant des molécules OLA.

3.5.4 Synthèse colloïdale de CuInS₂ sur du graphène fonctionnalisé par OLA, "Méthode-C"

Le système composite CuInS₂/OGr-réd a été aussi obtenu par voie de synthèse chimique (nouvelle méthode) [109]. Cette nouvelle méthodologie permet de synthétiser des nanoparticules de CuInS₂ adsorbées sur des feuillets de graphène

fonctionnalisés, à partir du précurseur de CuInS_2 et de l'oxyde de graphène fonctionnalisé par oléylamine dans le *N*-méthylimidazole (NMI) comme solvant et le toluène comme co-solvant. Pour pouvoir synthétiser efficacement ces nanosystèmes hybrides de CuInS_2 /OGr-réd, il est nécessaire d'activer la surface du précurseur de graphène, soit l'oxyde de graphène, par la fonction oléylamine (OLA). OLA peut fonctionner à la fois comme solvant pour le mélange réactionnel et à titre d'agent de coordination pour stabiliser la surface des feuillets de graphène. Dans une étude réalisée par Li *et al.* [110], l'introduction de molécules d'OLA (par des interactions non-covalentes) a été employée avec des nanotubes de carbone monoparois pour attacher efficacement des nanoparticules de CdS, et ce grâce aux groupements amines.

Dans cette nouvelle approche, il y a deux facteurs à considérer, la densité de chargement des feuillets de graphène par les nanoparticules et le degré de dispersion des feuillets de graphène. OLA va permettre, entre autres, de créer des sites d'ancrage sur les feuillets de graphène à travers un lien non-covalent [111], où les nanoparticules iront s'attacher, mais aussi de contrôler de façon uniforme l'attachement de ces nanoparticules sur les feuillets de graphène. Le NMI est le solvant utilisé pour la synthèse des particules de CuInS_2 ; dans cette nouvelle méthode de synthèse, le toluène a été employé avec le NMI comme co-solvant en raison de son rôle pour le maintien de la dispersion des feuillets d'OGr en solution. La Figure 3.9 illustre l'attachement des nanoparticules de CuInS_2 (CIS) à la surface d'une monocouche de graphène fonctionnalisé par l'oléylamine. La terminaison amine de la fonction OLA serait adsorbée chimiquement sur les fractions d'oxygène présentes sur les feuillets d'oxyde de graphène, avec les longues chaînes hydrophobes pointées vers l'extérieur, ce qui permet d'assurer une bonne dispersion de l'oxyde de graphène dans des solvants organiques [111].

La préparation du système hybride CuInS_2/Gr a été réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, à partir du précurseur de CuInS_2 et d'oxyde de graphène fonctionnalisé par OLA dans le mélange de solvants NMI/toluène (80/20 V/V), le pourcentage massique de graphène (OGr-réd) a été varié de 0,2 % à 10 % (Tableau 3.3). Par la suite, la solution de CuCl/NMI a été ajoutée au précurseur $\text{LiInS}_2/\text{OGr}/\text{OLA}$, suivi d'un traitement thermique à 100 °C pendant 8 h. L'ordre d'addition est important dans ce type de synthèse ; comme le cuivre est très réactif avec le soufre, et afin de prévenir l'agglomération des nanoparticules de CuInS_2 , il est important de faire réagir d'abord le précurseur avec la solution contenant la dispersion d'OGr-OLA, pour établir les sites d'ancrage et de fixation pour les nanoparticules, puis rajouter la source de cuivre (2 mL/min, CuCl/NMI) suivi du traitement thermique (100 °C, 8 h) pour former les nanoparticules de CuInS_2 .

Dans un premier temps, il faudra conditionner le mélange OGr-OLA dans le solvant employé pour la synthèse de CuInS_2 , soit le *N*-méthylimidazole. Pour ce faire, un volume de 5 mL de la solution OGr-OLA (2,5 mL/mg solution mère) a été ajouté à 20 mL de NMI, puis le mélange a été laissé sous ultrasons pour environ 1 heure suivi d'une centrifugation à 4000 rpm pendant 30 min afin de recueillir le sédiment OGr-OLA. Le sédiment a été à nouveau transféré dans un volume de 20 mL de NMI et laissé sous agitation constante durant une nuit complète.

Ensuite, la solution OGr-OLA/NMI (selon différentes proportions, Tableau 3.3) a été ajoutée goutte à goutte au précurseur LiInS_2 (Figure 3.10d) préalablement préparé selon la méthode de synthèse modifiée (*Section 3.2.2*), tout en maintenant l'agitation magnétique. À la fin de l'addition, le précurseur perd légèrement sa transparence et sa couleur ; il devient ainsi jaunâtre/gris. Le mélange $\text{LiInS}_2/\text{OGr-OLA}/\text{NMI}$ est alors laissé sous agitation constante pour une nuit complète afin d'amener une meilleure dispersion des feuillets d'oxyde de graphène fonctionnalisés par OLA. Par la suite, la solution de chlorure de cuivre préalablement préparée dans

le NMI (section 3.2.1), a été ajoutée au mélange $\text{LiInS}_2/\text{OGr-OLA/NMI}$ tout en maintenant l'agitation constante. L'ajout se fait comme précédemment, goutte à goutte (2 mL/min), afin de contrôler la croissance des nanoparticules qui vont se former sur les feuillets d'oxyde de graphène via la fonction oléylamine. Le mélange final $\text{LiInS}_2/\text{CuCl}/\text{OGr-OLA/NMI}$ devient opaque et de coloration brun/orange/gris; un traitement thermique à 100 °C est ensuite réalisé sur le produit de réaction pendant 8 h. Le mélange change de couleur et devient noir opaque, ce qui suggère la formation des particules de CuInS_2 , comme pour la synthèse de CuInS_2 seul (sans l'ajout du précurseur de graphène).

Le solide hybride $\text{CuInS}_2\text{-OGr-OLA}$ a été récupéré par une étape de centrifugation et de séparation de la phase organique suivie d'un lavage à l'acétonitrile, puis d'un séchage sous vide (Figure 3.10e et 3.10f). Un recuit à 500 °C pendant 3 h permet d'amener une cristallinité à la phase CuInS_2 et de réduire l'oxyde de graphène en graphène. Le produit final, $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd-OLA}$, a été conservé dans un vial placé à l'intérieur d'un dessiccateur pour une caractérisation cristalline, physico-chimique et électrochimique plus poussée.

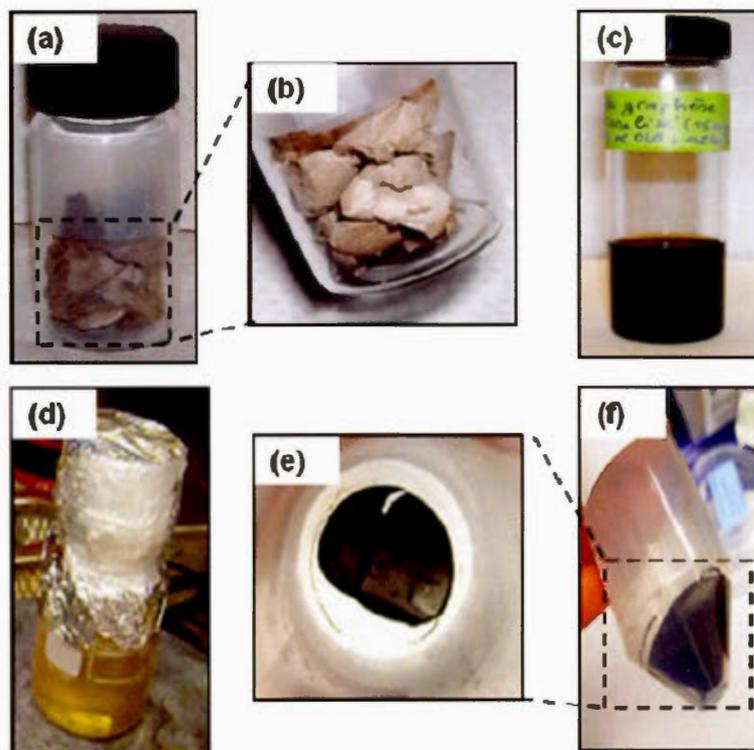


Figure 3.10 (a) et (b) Oxyde de graphène sous forme de flocons (OGr), (c) solution d'oxyde de graphène fonctionnalisé par oléylamine (OGr/OLA) dans le toluène, (d) précurseur de CuInS_2 dans N-méthylimidazole ($\text{LiInS}_2/\text{NMI}$), et (e) et (f) sédiment composite de $\text{CuInS}_2/\text{OGr}/\text{OLA}$ après traitement thermique ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) et séparation de la phase organique.

3.6 Préparation de films de CuInS_2 , d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$

Le CuInS_2 préalablement obtenu par voie de synthèse colloïdale est employé comme électrode de travail dans une cellule électrochimique, où il est en contact direct avec le milieu électrolytique contenant T^+/T_2 comme couple redox. Pour cela, le CuInS_2 est préparé sous forme de film mince ou épais ayant une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, voire quelques dizaines de micromètres. Cela dépend de la méthode de dépôt ou d'impression utilisée, à savoir le dépôt direct

par étalement (*Drop casting*), le dépôt à la tournette (*Spin coating*) et l'impression par Jet-Aérosol (*Aerosol Jet*). Les films de CuInS_2 , d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) et de CuInS_2 /OGr-réd (avec et sans OLA) sont déposés sur des substrats conducteurs composés de verre recouvert d'une couche ultrafine d'ITO, *oxyde d'indium dopé à l'étain* (Sigma-Aldrich, 100 nm, $15 \Omega/\square$ [ohm/carré], transparence > 80% dans le domaine du visible) servant de support et de contact ohmique.

L'homogénéité des films de CuInS_2 , d'OGr-réd et de CuInS_2 /OGr-réd dépend essentiellement de la façon avec laquelle la suspension colloïdale de particules de CuInS_2 avec et sans graphène dans le solvant NMP (1-méthyle-2-pyrrolidinone, Sigma-Aldrich, 99 %) a été préparée. Il est important d'avoir une suspension homogène et stable, composée de particules bien dispersées dans le solvant. Initialement, des cycles alternés de traitement sous ultrasons, suivi d'un cycle d'agitation dans un mélangeur à rotation (800 rpm) pendant une dizaine de minutes, ont été employés. Dans ce travail, quelques ajustements au niveau du procédé de préparation de la suspension colloïdale à base de CuInS_2 ont été proposés. Ces ajustements consistent à réaliser une longue agitation magnétique (2 à 3 jours) constante sur le mélange CuInS_2 /NMP avec ou sans l'ajout de liant organique PVdF (poly(fluorure de vinylidène), Sigma-Aldrich, 99 %). À la fin du cycle d'agitation, la suspension a l'apparence d'une encre fine; elle est assez homogène et stable en fonction du temps (pas de décantation).

Dans le cadre de cette étude, le procédé de dépôt direct par étalement a été choisi pour réaliser les films de CuInS_2 , d'OGr-réd et de CuInS_2 /OGr-réd. Ce procédé est simple, rapide et essentiellement efficace. Par ailleurs, d'autres méthodes de déposition ont été testées, telles que la tournette et l'impression par Jet-Aérosol.

3.6.1 Méthode de dépôt direct par étalement

Dans un premier temps, l'étape de nettoyage des substrats d'ITO/verre, qui est une étape importante pour la qualité de l'interface formée entre ces lamelles conductrices et les films semi-conducteurs de CuInS_2 , a été réalisée. En effet, les performances des électrodes dépendent aussi de cette étape de nettoyage. La procédure de nettoyage consiste à placer les lamelles d'ITO/verre dans des bains d'ultrasons successifs : solution de nettoyage commerciale (afin d'éliminer les résidus de graisse ou de poussière), acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99,9 %), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, ACS, 99,8 %), puis eau désionisée, durant 15 à 20 minutes pour chacun des traitements. Les substrats ont ensuite été séchés dans une étuve durant une nuit complète à 40 °C. Pour les tests de micro-fabrication de dispositifs photovoltaïques électrochimiques, il est recommandé d'ajouter, à cette étape de nettoyage, le traitement dans un four à plasma d'oxygène qui améliore la surface de l'ITO et permet d'avoir un travail d'extraction important [112].

En deuxième lieu, le procédé de dépôt par simple étalement a été employé pour former des films de CuInS_2 , d'OGr-réd et de CuInS_2 /OGr-réd. Initialement, pour former une suspension colloïdale standard de CuInS_2 , une quantité de poudre de CuInS_2 (200 mg) a d'abord été transférée dans un volume de 400 μL d'une solution de 0,5 % (m/m) de PVdF dans le solvant NMP. Le mélange a été homogénéisé par trois cycles successifs de 15 min de bain à ultrasons, suivi d'un cycle de 5 min de mélangeur à rotation à 800 rpm (Conditioning mixer AR-100, Thinky Cooperation), afin de former une suspension colloïdale composite (Figure 3.11a). Ensuite, un volume d'environ 100 μL à 200 μL de CuInS_2 /PVdF/NMP a été déposé uniformément par étalement direct sur un substrat d'ITO/verre à l'aide d'une pipette automatique ou micropipette (Figure 3.11b). L'étape suivante consistait à réaliser un séchage dans une étuve à 40 °C pendant une nuit complète, afin d'obtenir un film bien sec (Figure 3.11c). L'épaisseur des films CuInS_2 /PVdF a été mesurée à l'aide

d'un profilomètre (Bruker, DektakXT); l'épaisseur du film dépend aussi bien de la concentration de la suspension colloïdale que du volume déposé.

L'ajout de polymère PVdF à la composition du film sert à améliorer l'adhésion mécanique du film au substrat, en raison de ses excellentes propriétés mécaniques (polymère thermoplastique). De plus, le PVdF est stable aux mesures électrochimiques et forme une solution transparente dans le solvant NMP. Néanmoins, il possède des propriétés diélectriques, ce qui le destine d'ailleurs pour des applications comme isolant pour les fils électriques. Dans notre cas, le PVdF a été employé en faible pourcentage (0,5 % à 2 % par rapport à la proportion massique de CuInS_2), pour ne pas entraîner une trop grande résistivité des films. Dans le cadre de ce travail, nous avons optimisé la qualité des films de CuInS_2 obtenus selon le processus de déposition directe, par des petites modifications apportées au niveau de la préparation de la suspension colloïdale standard. Les modifications consistent à utiliser un cycle d'agitation magnétique prolongé de 2 à 3 jours, ce qui permet d'obtenir une suspension colloïdale fine de particules de CuInS_2 dans le solvant NMP contenant 0,5% PVdF, et surtout stable en fonction du temps (pas de phénomène de décantation).



Figure 3.11 (a) Suspension colloïdale de CuInS_2 dans le solvant *N*-méthylpyrrolidone (NMP), (b) dépôt par étalement d'une suspension de CuInS_2 sur du verre/ITO, (c) film de CuInS_2 sur ITO/verre.

Les films obtenus à travers ce processus sont beaucoup plus fins et homogènes que les films standards.

Les films de graphène ont été obtenus à partir de son précurseur, soit l'oxyde de graphène préalablement préparé selon la méthode d'exfoliation chimique du graphite. Principalement, il existe deux méthodes pour former des films de graphène (ou encore d'oxyde de graphène réduit) à partir de son oxyde. La première méthode consiste à utiliser la technique de déposition à la tournette pour former une couche d'oxyde de graphène sur un substrat préalablement nettoyé contenant déjà une couche d'adhésion (di-chlorobenzène). La seconde approche implique l'emploi de la technique de filtration de la solution d'oxyde de graphène, à travers un filtre microporeux de cellulose, puis le film est transféré sur un substrat de verre, de quartz ou d'oxyde de silicium (SiO_2). La technique de filtration est contrôlable et transférable sur divers types de substrat, alors que la technique de "spin coating" (tournette) implique un traitement d'adhésion préalable du substrat. De plus, il est difficile de contrôler l'épaisseur de la couche déposée; il faudrait tenir en considération le volume de la solution déposé et le nombre de tours par minute de la tournette. Les films de graphène sont généralement obtenus suite à la réaction de réduction chimique par l'hydrazine et thermique dans un four.

La formation des films d'OGr via le dépôt direct (autre méthode) est plus appropriée que celle obtenue par filtration sur une membrane de cellulose impliquant l'utilisation d'agents acides, suivi des étapes de transfert sur substrat. Dans le cadre de ce travail, cette procédure plus simple et surtout plus efficace a donc été employée (dépôt direct sur substrats de verre/ITO). Ces électrodes d'OGr-réd sont quasi transparentes et conductrices, et vont éventuellement servir comme contre-électrode dans les cellules photovoltaïques électrochimiques. Toutes les propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques de ces électrodes sont exploitées dans les Chapitres IV et V.

Les films d'OGr-réd ont été formés à partir du processus de dépôt par étalement, qui consiste à déposer un certain volume (~ 200 à $400 \mu\text{L}$) d'une solution d'oxyde de graphène (préparée dans un solvant organique tel que le toluène), à l'aide d'une micropipette, sur un substrat d'ITO préalablement nettoyé et séché dans une étuve (Figure 3.12a). Le dépôt d'un micro-volume de solution d'OGr se fait uniformément de façon à recouvrir toute la superficie du substrat d'ITO. Le dépôt est alors placé dans une étuve sous vide à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durant une nuit complète pour une étape de séchage; le film d'oxyde de graphène obtenu a une apparence brun clair (Figure 3.12b). Une étape de recuit est réalisée dans un four à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h sous vide (100 mTorr). Ce traitement thermique permet de réduire l'oxyde de graphène en graphène; le film change de couleur, il devient gris/noir quasi transparent (Figure 3.12c). Cela suggère la réussite du processus de réduction thermique et de formation du film d'oxyde de graphène réduit. La réduction du taux d'oxygène sera vérifié à travers l'analyse par XPS pour les échantillons d'OGr et d'OGr-réd. Rappelons qu'au cours de cette étude, le processus de réduction chimique par l'hydrazine n'a pas été utilisé.

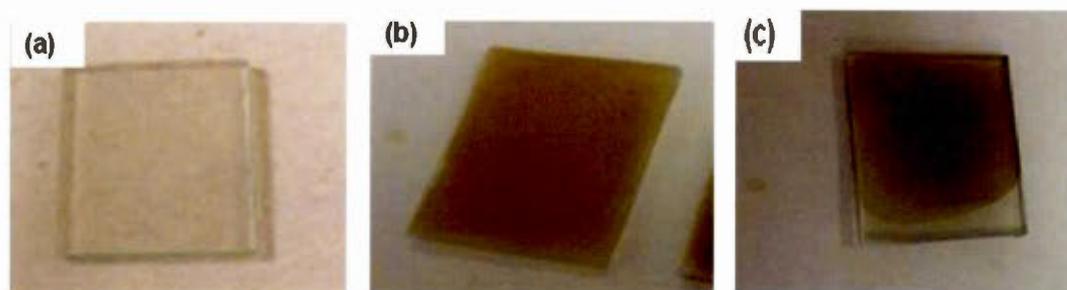


Figure 3.12 (a) Substrat ITO-verre, (b) film d'oxyde de graphène (OGr) séché sur ITO/verre, et (c) film d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) sur ITO/verre.

3.6.2 Méthode de déposition à la tournette

La déposition des films de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$ et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}/\text{PVdF}$ à l'aide de la tournette consiste à étaler une encre composite de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}/\text{NMP}$ avec et sans OGr-réd sur la surface d'un substrat d'ITO/verre, posé et maintenu sous un vide sur le plateau de la tournette (Figure 3.13a). Une vitesse de rotation appropriée (1500 rpm à 2000 rpm), et une durée de rotation de 30 s ont été employées. Un film est alors déposé uniformément sur le substrat (Figures 3.13b et 3.13c), dont l'épaisseur dépend de la vitesse de rotation, du temps d'étalement de la suspension colloïdale et du volume de la suspension déposé.

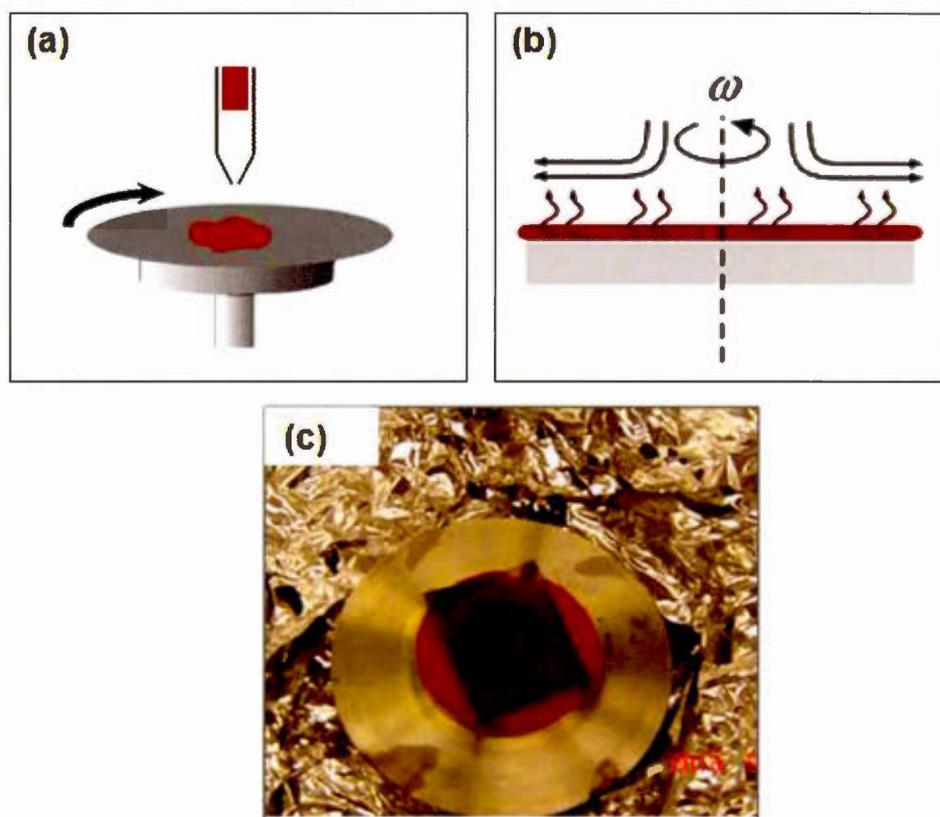


Figure 3.13 (a) Dépôt à la tournette (spin coating), (b) processus d'étalement, et (c) film de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}/\text{PVdF}$ sur ITO/verre à la fin du processus d'étalement.

La concentration de la suspension composite et la viscosité du solvant employé affectent également l'épaisseur du film. Les films formés sont ensuite séchés sur une plaque chauffante à 100 °C pendant 5 min afin d'évaporer le solvant.

Les films de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}/\text{PVdF}$ ont une coloration gris foncé, contrairement à ceux obtenus pour $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$ (Figure 3.14) qui sont plutôt bruns; ceci est dû principalement à la présence du graphène dans la composition du film. Les performances électrochimiques des électrodes $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}/\text{ITO}$ et $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}/\text{PVdF}/\text{ITO}$ seront présentées dans le chapitre V. Il faut mentionner que la déposition à la tournette permet de former des films beaucoup plus minces que ceux obtenus par dépôt par étalement; des valeurs d'épaisseur variant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres (1 à 2 μm) ont été obtenues par profilométrie.

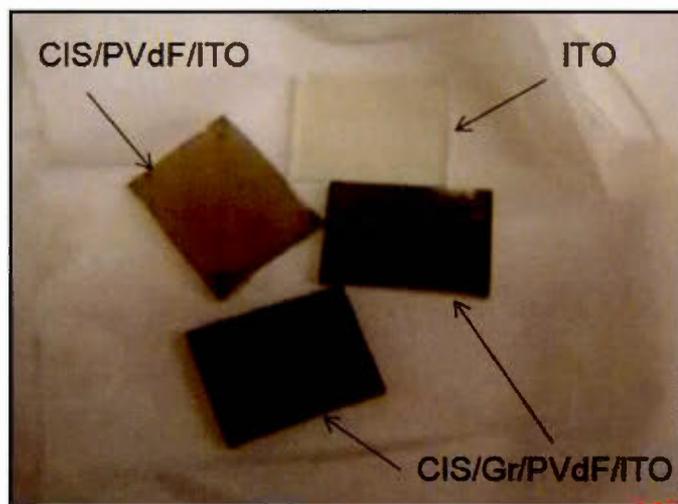


Figure 3.14 Films composites de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$ et de $\text{CuInS}_2/\text{graphène}/\text{PVdF}$ sur substrat conducteur d'ITO/verre, obtenus par déposition à la tournette. CIS: CuInS_2 .

3.6.3 Impression par Jet-Aérosol

Des films de CuInS_2 extrêmement minces et homogènes sont obtenus en employant une méthode d'impression contrôlable, appelée Jet-Aérosol (Figure 3.15a). À travers cette méthode d'impression, nous sommes en mesure d'obtenir des surfaces imprimées de CuInS_2 sur une variété de substrats (verre, ITO, SiO_2 , etc.) avec des épaisseurs contrôlées de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. La Figure 3.15b montre un film de CuInS_2 imprimé sur un substrat de verre/ITO, à partir d'une encre composite préalablement préparée par addition de 250 mg de CuInS_2 dans un volume de 1 mL de NMP; la suspension colloïdale CuInS_2 /NMP est homogénéisée par un cycle d'agitation magnétique prolongé de 2 à 3 jours. Le processus commence avec un générateur d'aérosol qui atomise un matériau source, puis les particules résultantes dans le flux d'aérosol sont condensées pour former un flux de particules qui est concentré sur le substrat à l'aide d'une tête de dépôt [113]. Le système de Jet-Aérosol a la capacité d'imprimer plusieurs types de matériaux, entre autres les matériaux semi-conducteurs, sur n'importe quel type de substrat (ITO/verre par exemple). Dans ce travail, une passe d'impression donne environ 500 nm d'épaisseur. Les Figures 3.15b et 3.15c montrent un film de CuInS_2 imprimé d'une épaisseur de 500 nm et 1000 nm (1 μm) d'épaisseur, correspondant à une et deux passes d'impression, respectivement. L'épaisseur du film imprimé dépend aussi bien du nombre de couches à imprimer, que de la nature du matériau, de la concentration de l'encre composite et de la nature du solvant employé.

La Figure 3.16 donne un récapitulatif des différents films préparés, et caractérisés ultérieurement (caractérisations structurales, physi-cochimiques, électrochimiques et électriques), dans le cadre de ce projet de thèse de doctorat, à savoir les films de CuInS_2 , de graphène, ou plus précisément d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd), et de CuInS_2 /OGr-réd à partir de différents procédés de déposition et d'impression.

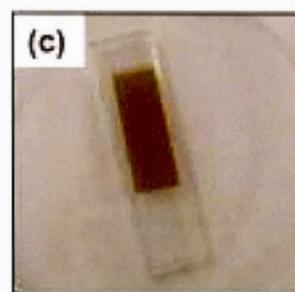
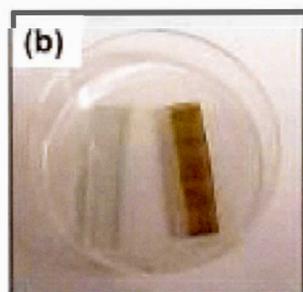
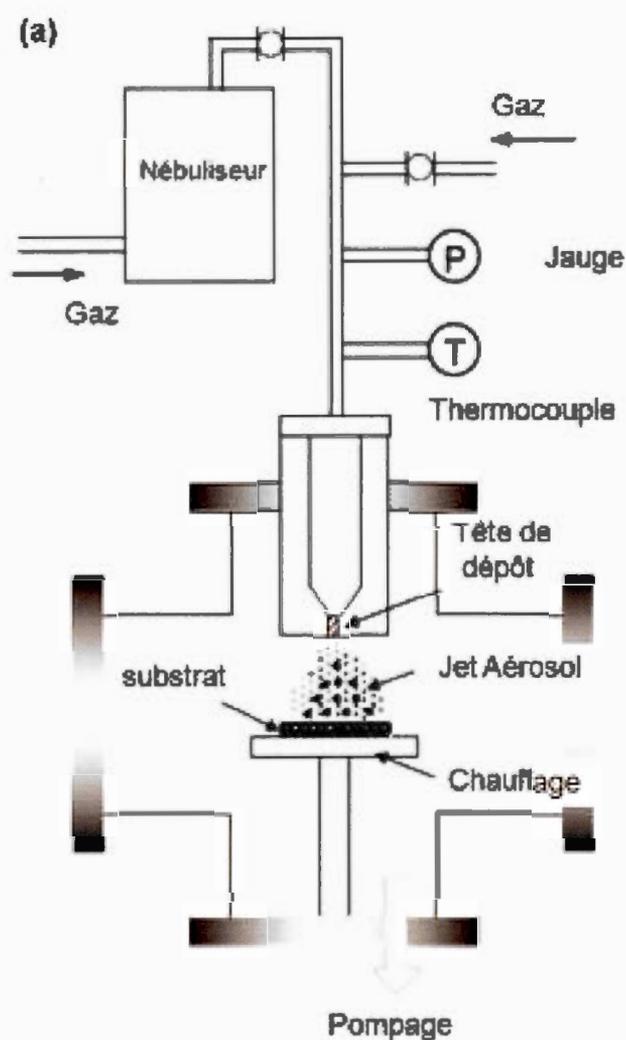


Figure 3.15 (a) Procédé par Jet-Aérosol [113]: formation d'un aérosol suite à l'atomisation d'une suspension composite de $\text{CuInS}_2/\text{NMP}$, (b) film de CuInS_2 -500 nm et (c) film de CuInS_2 -1000 nm, déposés sur substrat de ITO.

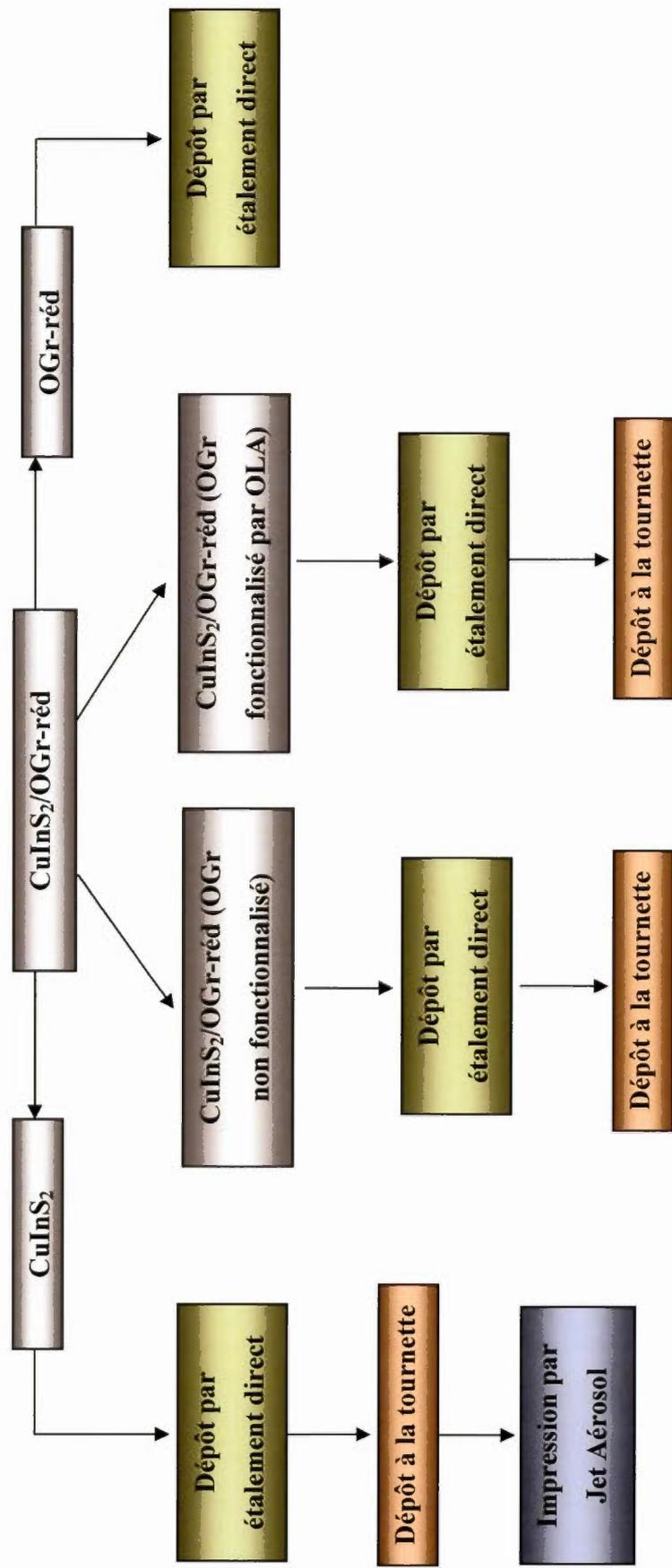


Figure 3.16 Récapitulatif de la formation des films composites de CuInS_2 , d' OGr-réd et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ à partir de différentes méthodes de déposition et d'impression.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES, CRISTALLINES, MORPHOLOGIQUES ET CHIMIQUES DE CuInS_2 , $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$, GRAPHÈNE & $\text{CuInS}_2/\text{GRAPHÈNE}$

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, toutes les propriétés cristallines, structurales et chimiques de CuInS_2 , de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$, de graphène et de son oxyde, et de $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ avec et sans oléylamine (OLA) [*nouveau matériau hybride développé dans le cadre de ce projet*] ont été étudiées. Dans un premier temps, les propriétés thermiques de CuInS_2 ont été examinées via l'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle pour évaluer la stabilité du matériau semi-conducteur en fonction de la température, et de fixer ainsi les paramètres de synthèse et de recuit optimaux. Ensuite, l'influence des paramètres de synthèse et de recuit, du ratio atomique In/Cu, du nombre d'équivalents molaires de TOPO/DT et de l'ajout de graphène (avec et sans OLA) sur les propriétés cristallines et morphologiques de CuInS_2 a été principalement étudiée à travers l'analyse par diffraction des rayons X, la diffraction électronique, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission.

Par la suite, la composition chimique (en volume et en surface) des particules de CuInS_2 seules, des particules de CuInS_2 enrobées d'un mélange mixte de ligands organiques de TOPO/DT et des particules de CuInS_2 adsorbées sur des feuillets de graphène (avec et sans fonctionnalisation chimique par OLA) a été déterminée en

employant une série de techniques spectroscopiques : spectroscopie à dispersion d'énergie X, spectroscopie d'émission atomique à la flamme, spectroscopie du photoélectron X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Par ailleurs, les propriétés cristallines, structurales et chimiques du graphène seul (sans CuInS_2) et de son oxyde ont été étudiées et comparées par rapport à celles du système composite.

Finalement, les paramètres « optimaux » de la méthode de synthèse colloïdale modifiée de CuInS_2 ont été sélectionnés en fonction de la cristallinité de la phase de CuInS_2 (*pour favoriser les propriétés photovoltaïques*), de la dimension des nanoparticules formées (*pour un meilleur attachement des nanoparticules sur les feuillets de graphène*), de la pureté du matériau CuInS_2 (*pour réduire la formation indésirable des impuretés de type oxyde*) et du ratio In/Cu (*pour entraîner un excès d'indium dans la composition de CuInS_2 et favoriser une semi-conductivité de type n*). Il sera aussi question d'étudier l'influence de l'ajout du graphène sur le contrôle de l'agglomération des particules de CuInS_2 formées lors de l'étape de synthèse et durant le recuit thermique, et d'établir une comparaison avec les particules de CuInS_2 captées par un mélange de ligands organiques TOPO/DT (*afin de réduire la formation de joints de grains, souvent sites de recombinaison des porteurs de charge*).

4.2 Étude des propriétés thermiques de CuInS_2 par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

Pour pouvoir réaliser adéquatement l'étape de recuit des particules de CuInS_2 issues de la synthèse colloïdale modifiée, il est important d'étudier les propriétés thermiques de ce matériau et d'examiner ainsi les pertes de masse, dégradation de produits de synthèse et éventuelles transitions de phase lorsque le matériau est

chauffé de la température ambiante jusqu'à 1000 °C. Pour cela, l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD) a été employée pour déterminer simultanément la perte de masse et le flux de chaleur en fonction de la température de chauffage de CuInS_2 .

La Figure 4.1 montre les thermogrammes ATG (courbe bleue) et ATD (courbe noire) des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$) issues de la synthèse colloïdale modifiée ($T_{\text{syn.}}=100$ °C et $t_{\text{syn.}}=8$ h) sans l'étape de recuit. On distingue principalement quatre régions sur le thermogramme ATG (Fig. 4.1-courbe bleue), soient les régions (A), (B), (C) et (D) selon des valeurs croissantes de la température. Dans la gamme de température de 25 °C à 100 °C "région-A", il y a une faible perte de masse d'environ 2 % qui correspond à la perte d'eau sous forme d'humidité provenant de l'échantillon. La perte de masse calculée pour le CuInS_2 dans la région (B) est considérable (environ 11 %); cette perte de poids pourrait être le résultat de la décomposition et évaporation des restes de solvant organique employé lors de la synthèse colloïdale de CuInS_2 . Il s'agit du *N*-méthylimidazole (NMI), qui a un point d'ébullition de 198 °C. Le NMI est séparé des particules de CuInS_2 lors de l'étape de filtration sous vide et de lavage dans l'acétonitrile. Aussi, il pourrait s'agir d'une décomposition d'une impureté de type oxyde formée à la surface des particules.

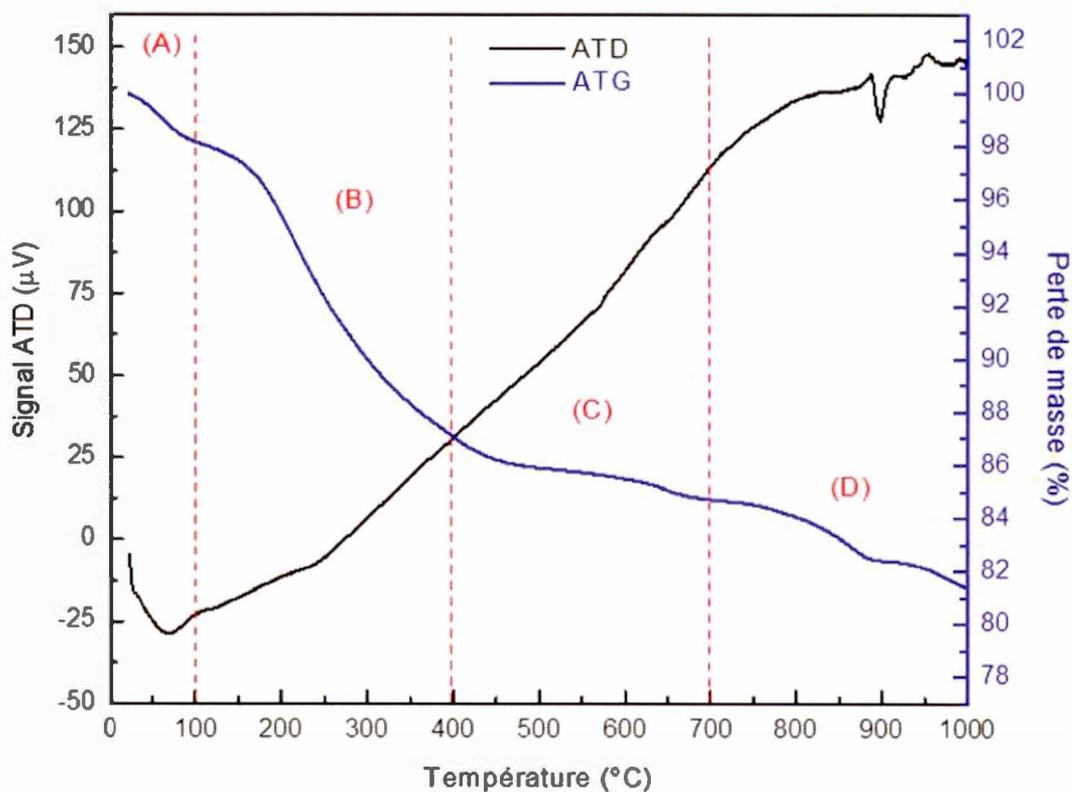


Figure 4.1 Thermogrammes ATD (courbe noire) et ATG (courbe bleue) de particules de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$; $T_{\text{Synth.}}=100\text{ °C}$ et $t_{\text{Synth.}}=8\text{ h}$) effectués sous azote. La température est augmentée à une vitesse de $5\text{ °C}/\text{min}$.

Dans la région (C), entre 400 °C et 700 °C , la perte de masse calculée de 2% pourrait toujours être liée à la décomposition d'impuretés de type oxyde (In_2O_3 , LiInO_2 , sulfates, etc.). Rappelons que les étapes de synthèse thermique, de filtration et de lavage de produit sont réalisées à l'extérieur de la boîte à gants, et le produit synthétisé est très sensible aux risques d'oxydation (même en faible proportion). Pour des températures de chauffage encore plus élevées, "région-D" ($700\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$), la perte de masse calculée est de l'ordre de 4% . Il pourrait s'agir d'un

phénomène de transformation thermique et de réarrangement de la phase cristalline Cu-Au en phase chalcopirite, ou d'une éventuelle transition de phase de CuInS_2 . À partir de ces résultats, il semble que la perte de poids la plus importante pour le CuInS_2 correspond aux régions (B) et (D).

La Figure 4.1-ATD (courbe noire) montre la variation du signal ATD en μV , qui mesure et amplifie le courant lié à la différence de température entre l'échantillon de CuInS_2 et la référence composée d'alumine (Al_2O_3), entre la température ambiante et $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Un pic endothermique de faible intensité, enregistré à $898\text{ }^\circ\text{C}$, pourrait correspondre soit à la décomposition d'une impureté de type oxyde (telle que In_2O_3 , LiInSO_2 , SO_4^- , etc.) présente à la surface des particules, soit à une transition de phase entraînant un changement dans la structure de CuInS_2 . Selon la littérature, le CuInS_2 possède une structure chalcopirite-tétraogonale, de la température ambiante jusqu'à $980\text{ }^\circ\text{C}$ [40-41]. Au-delà de $980\text{ }^\circ\text{C}$, le CuInS_2 forme plutôt une phase cubique de structure zinc-blende, ou encore subit une transformation thermique de la phase Cu-Au à la phase chalcopirite.

À la lumière de ces résultats d'ATG-ATD, il semble possible de réaliser des recuits jusqu'à des températures $\leq 600\text{ }^\circ\text{C}$ sans engendrer de changement de phase dans la structure de CuInS_2 ; néanmoins, il y a des risques de contamination et d'oxydation et/ou de pertes de masse considérables. Dans cette gamme de température sélectionnée, il semble que le CuInS_2 soit stable et que les seules pertes de poids mesurées correspondent à la décomposition et/ou l'évaporation de solvant et d'impuretés. Néanmoins, il sera question d'étudier la structure de la phase majoritaire formée dans cette gamme de température de recuit choisie et aussi de vérifier la présence d'impuretés et/ou d'éventuelles phases secondaires, à travers l'analyse par diffraction des rayons X, diffraction électronique et spectroscopie Raman.

4.3 Étude des propriétés cristallines de CuInS₂, CuInS₂/TOPO/DT, graphène et CuInS₂/graphène (avec et sans OLA) par diffraction des rayons X, diffraction électronique & spectroscopie Raman

La diffraction des rayons X, la diffraction électronique et la spectroscopie Raman ont été employées pour déterminer la structure cristalline des phases présentes dans le matériau synthétisé de CuInS₂, évaluer la cristallinité de la phase majoritaire, contrôler la pureté du matériau formé, estimer la taille des cristallites et étudier l'influence des paramètres de synthèse, des paramètres de recuit et de la variation du ratio atomique In/Cu sur les propriétés cristallines de CuInS₂. Aussi, il est question de vérifier si le matériau semi-conducteur conserve la même structure cristalline (chalcopyrite) lorsqu'il se trouve enrobé par un mélange de ligands organiques (TOPO/DT), ou adsorbé sur des feuillets de graphène avec et sans modification chimique par oléylamine (OLA). L'analyse des différents diffractogrammes et des données de diffraction électronique permet de comparer les valeurs des distances inter-réticulaires, des angles de Bragg et des intensités relatives des pics enregistrés avec les valeurs des standards tirées de la banque de données *JCPDS-ICDD*. L'interprétation des spectres Raman est plutôt basée sur la comparaison des bandes de vibration enregistrées pour chaque liaison avec les valeurs de nombre d'onde des standards.

Par ailleurs, il est important d'étudier la structure cristalline de la phase CuInS₂-chalcopyrite avec tous ses paramètres cristallographiques, et d'examiner ainsi la distribution des atomes de cuivre, d'indium et de soufre dans la structure, en raison de sa stabilité thermodynamique et du fait qu'il s'agit phase très prometteuse pour des applications photovoltaïques. La maille élémentaire de CuInS₂-chalcopyrite est tétragonale (quadratique), composée de deux mailles cubiques telles que représentées par les Figures 4.2a et 4.2b. Les atomes de cuivre et d'indium forment une maille

cubique à face centrée "C.F.C." (Fig. 4.2b), et les atomes de soufre occupent la moitié des sites tétrahydriques de la maille cubique (c'est-à-dire 4 parmi 8 positions tétrahydriques par maille cubique, Figure 4.2b). Pour définir le motif de base de la structure CuInS_2 -chalcopyrite, il faut considérer la maille tétragonale composée de deux mailles cubiques, où le nombre de motifs "Z" est égal à quatre [114, 115]. Le Tableau 4.1 résume quelques paramètres cristallographiques de CuInS_2 tirés de la fiche de données 00-027-0159 [114]. Le CuInS_2 est caractérisé par sa maille quadratique, où les paramètres linéaires a et b sont égaux et différents de c ($a=b \neq c$), et les paramètres angulaires sont droits ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Le volume de la maille élémentaire "V" est donné en fonction des paramètres a, b et c, tel que $V= a^2 c$. Il serait intéressant d'examiner l'évolution du volume de la maille quadratique en fonction de la cristallinité de la phase CuInS_2 .

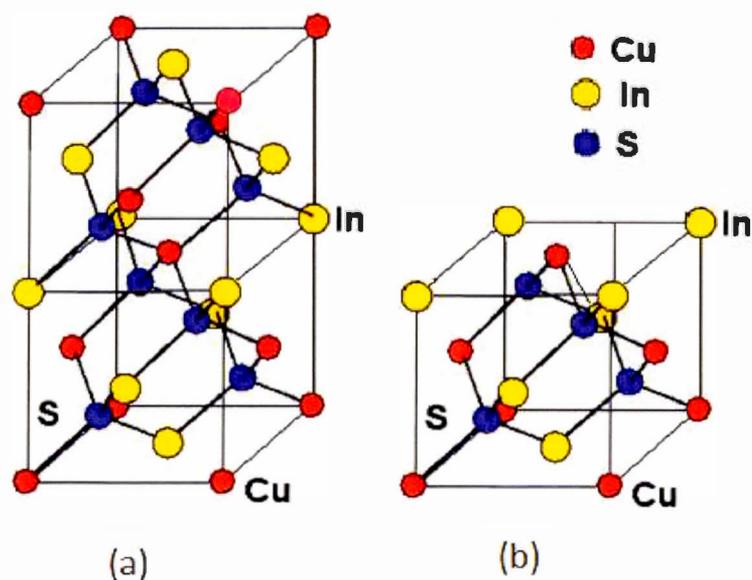


Figure 4.2 (a) Maille élémentaire chalcopyrite-tétragonale de CuInS_2 , composée de deux mailles cubiques (b) [115]

Tableau 4.1 Données cristallographiques du disulfure de cuivre et d'indium (CuInS_2 , MM = 242,49) avec la structure chalcopyrite tétragonale (données tirées de la fiche 00-027-0159 de la base de données *JCPDS-ICDD*) [114, 115].

Paramètres cristallographiques de CuInS_2-chalcopyrite	
Système cristallin	Tétragonale
Groupe d'espace	I- 42d
a = b (Å)	5,52
c (Å)	11,12
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	338,83

MM : masse moléculaire

4.3.1 Étude de la structure cristalline de CuInS_2 (*Méthode colloïdale modifiée*)

Dans un premier temps, l'influence de la variation de la température de synthèse réactionnelle, du recuit, de la température de recuit et du ratio In/Cu sur les propriétés cristallines de CuInS_2 (déterminer la phase cristalline, le pourcentage de cristallinité, la pureté de la phase et la taille des cristallites) a été étudiée à travers l'analyse par diffraction des rayons-X. Par la suite, la spectroscopie Raman a été employée pour déterminer la phase majoritairement formée et vérifier ainsi la coexistence d'éventuelles phases secondaires.

4.3.1.1 Effet de la température de synthèse

Afin d'évaluer l'influence de la température de synthèse réactionnelle sur la cristallinité du matériau CuInS_2 brut, deux synthèses colloïdales de CuInS_2 ont été

réalisées à différentes températures, soit 80 °C et 100 °C pour la même durée (8 h) ; le ratio atomique In/Cu a été fixé dans un premier temps égal à 1,05. La Figure 4.3 présente les spectres de diffraction des rayons X des particules de CuInS_2 issues de la synthèse colloïdale à ces deux températures : 80 °C (spectre en bleu) et 100 °C (spectre en noir). Ces diffractogrammes laissent apparaître quatre principaux pics, dont trois sont des doublets : (112), (004)/(200), (204)/(220) et (116)/(312). Les positions de ces pics concordent assez bien avec les positions de CuInS_2 standard tirées de la fiche de données 00-027-0159 [114].

Le plan (112), situé à un angle $2\theta = 32,4^\circ$, constitue le plan le plus intense. Le doublet (004)/(200), situé à environ $2\theta = 37,52^\circ$, est beaucoup moins intense que les autres pics. Deux doublets situés à des angles de diffraction aux alentours de $2\theta = 54,64^\circ$ et $2\theta = 65,18^\circ$ correspondent, respectivement, aux plans de diffraction (204)/(220) et (116)/(312). L'ensemble de ces pics identifiés conviennent parfaitement à la phase CuInS_2 -chalcopyrite de structure tétragonale, ce qui signifie que la phase CuInS_2 est déjà formée lors de l'étape de synthèse thermique. Les pics principaux de l'échantillon CuInS_2 -100 °C sont plus intenses que ceux enregistrés pour CuInS_2 -80 °C, ce qui laisse fortement croire que la cristallinité de la phase obtenue suite au traitement réalisé à 100 °C est plus grande que celle effectuée à 80 °C, d'où l'intérêt d'augmenter la température de synthèse. Bien que ces pics soient assez visibles, ils apparaissent tout de même larges et peu intenses, suggérant que la phase CuInS_2 possède une composante amorphe importante, d'où la nécessité de réaliser un recuit.

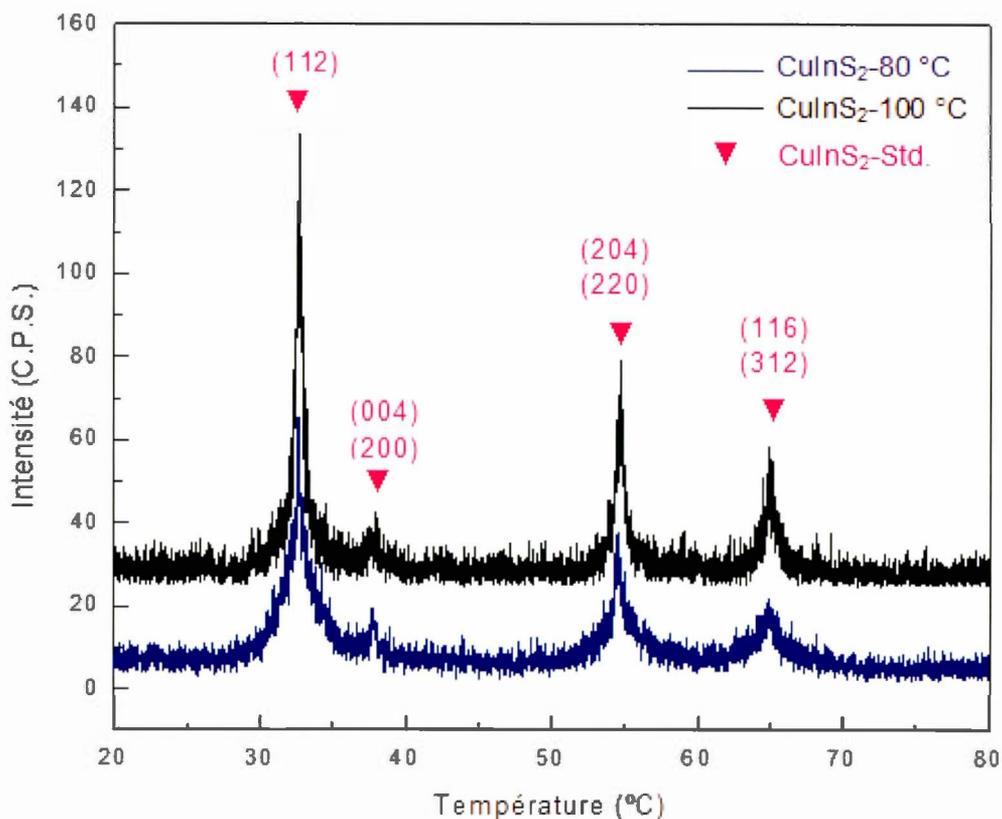


Figure 4.3 Spectres DRX de particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$) issues de la synthèse réactionnelle à 80 °C (courbe bleue) et 100 °C (courbe noire), pendant 8 h, avant l'étape de recuit.

Le calcul de la taille des cristallites a été réalisé seulement pour l'échantillon de CuInS_2 -100 °C, en raison de l'intensité des pics enregistrés par rapport à ceux obtenus pour CuInS_2 -80 °C. La taille moyenne des cristallites, déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (LHM) des trois principaux pics enregistrés, en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [87] (Équation 2.3), donne une valeur de 3,5 nm. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue en utilisant la méthode de Courtel *et*

al.) [81], d'où l'intérêt de réaliser une étape de recuit pour amener plus de cristallinité à la phase CuInS_2 .

4.3.1.2 Effet du recuit

La Figure 4.4 montre les spectres DRX des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) avec et sans recuit. Les deux spectres révèlent la présence de la phase CuInS_2 chalcopyrite comme phase majoritaire, et cela à partir de la signature des pics principaux de CuInS_2 : (112), (004)/(200), (204)/(220) et (116)/(312). Les positions de ces pics sont en bon accord avec celles tirées de la fiche standard JCPDS-00-027-0159 [114]. La phase CuInS_2 est nettement plus cristalline pour l'échantillon recuit à $300\text{ }^\circ\text{C}$ que celui sans l'étape de recuit, favorisant ainsi la formation de larges domaines cristallins, ce qui permettrait d'améliorer le contact entre les différents cristallites, et par conséquent l'efficacité de conversion énergétique des cellules solaires.

Un matériau semi-amorphe/semi-cristallin est caractérisé par un ordre seulement local entre les atomes et un désordre à moyenne et grande distance; ceci se traduit par la présence de pics larges et moins intenses sur les spectres de diffraction X enregistrés. Une matière cristalline, quant à elle, présente un ordre à courte et longue distance entre les atomes, ce qui donne lieu à des raies discrètes et fines caractéristiques de la phase analysée[116]. Les valeurs des angles de Bragg, des distances inter-réticulaires et des intensités relatives des pics enregistrés pour CuInS_2 recuit à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h, et pour le CuInS_2 standard, sont données au Tableau 4.2. À l'exception du pic principal (112) identifié sur le diffractogramme enregistré, et qui apparaît avec la même intensité relative (100 %) que celle du CuInS_2 standard, les autres pics enregistrés présentent des intensités supérieures à celles du composé standard. Ceci

peut être lié à l'orientation préférentielle de ces plans de diffraction. Pour ce qui est des distances inter-réticulaires, les valeurs enregistrées sont assez proches de celles du standard. Pour les angles de Bragg, il y a pour l'ensemble un léger déplacement des pics principaux de la phase CuInS_2 observée, vers des valeurs de 2θ supérieures par rapport aux positions standards. Cela pourrait être expliqué par le fait que l'échantillon n'est pas parfaitement plan, ce qui influence les angles pour lesquels les rayons X sont diffractés.

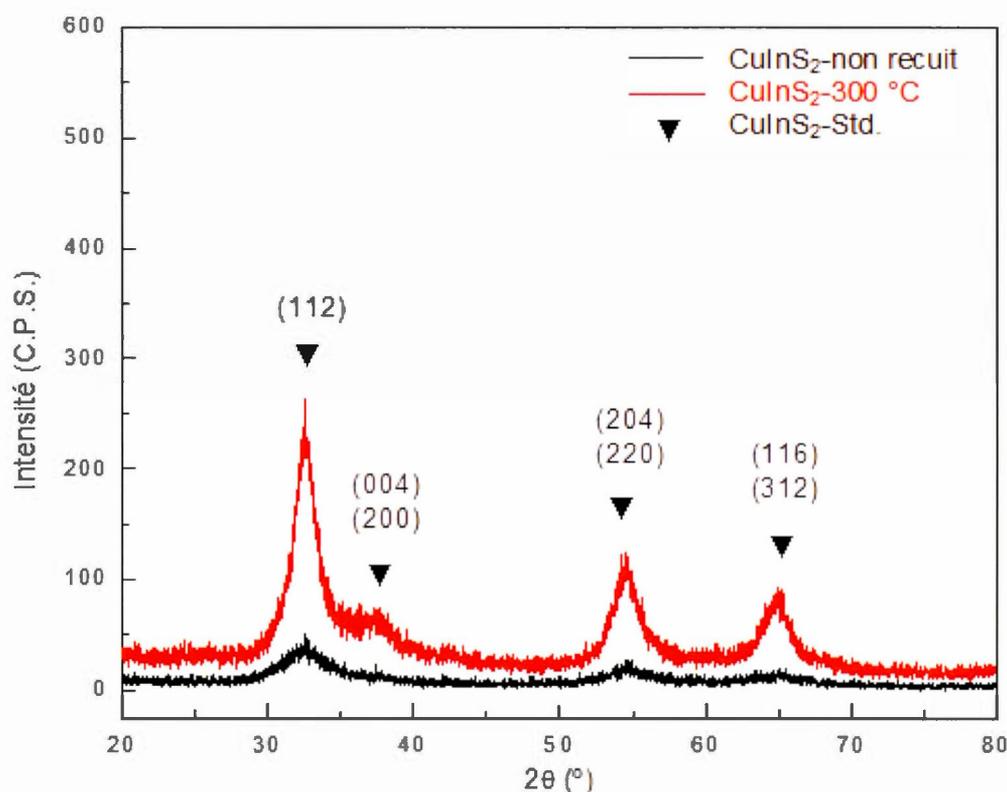


Figure 4.4 Spectres DRX des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{sunt.}}=8$ h) non recuites (spectre noir) et recuites (spectre rouge) à 300 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr).

Tableau 4.2 Paramètres DRX de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) recuit à 300 °C pendant 3 h sous vide et de CuInS_2 standard*, source de cobalt ($\lambda_{\text{Co}}=1,7890$ Å).

(hkl)	2 θ observé (°)	d_{hkl} observée (Å)	Intensités relatives observées (%)	2 θ standard* (°)	d_{hkl} standard* (Å)	Intensités relatives standards* (%)
(112)	32,43	3,20	100	32,40	3,19	100
(004)/	37,27	2,80	28	37,44	2,78	6
(200)	37,78	2,76	27	37,77	2,76	8
(204)/	54,52	1,95	46,8	54,24	1,96	25
(220)	54,73	1,94	44,5	54,54	1,95	10
(116)/	64,96	1,66	36	64,45	1,67	6
(312)	65,36	1,65	32,4	64,96	1,66	12

* Fiche 00-027-0159 de la base de données *JCPDS-ICDD*) [114]

Le Tableau 4.3 donne quelques paramètres cristallographique déterminés pour les trois pics principaux (112), (204)/(200) et (316)/(312) : la taille moyenne des cristallites, les paramètres linéaires ($a=b$ et c) et le volume ($v=a^2 \times c$) de la maille élémentaire tétragonale de l'échantillon de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, 100 °C, 8 h) sans et avec l'étape de recuit à 300 °C durant 3 h. Il y a une augmentation de la taille des cristallites lorsque l'échantillon est recuit, ce qui laisse croire que le matériau recuit est plus cristallin, tel que mentionné précédemment. Par ailleurs, les paramètres de maille "a" et "c" calculés à partir des diffractogrammes enregistrés ne varient pas beaucoup avec le recuit, et sont proches des valeurs de la fiche standard [117]. Néanmoins, il a été relevé une très légère croissance du volume de la maille élémentaire de CuInS_2 lorsque ce dernier a été recuit.

Tableau 4.3 Paramètres cristallins des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) avec et sans recuit (recuit : $300\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) tirés des spectres de diffraction X enregistrés à 25°C .

Paramètres cristallins	CuInS_2 (sans recuit)	CuInS_2 (recuit à $300\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h)	Références [114, 116]
Taille (nm)*	3,5	5,0	-
Paramètre a (Å)	5,51	5,52	5,52
Paramètre c (Å)	11,11	11,08	11,12
Volume v (Å ³)	337,30	337,61	338,83

* : taille des cristallites

4.3.1.3 Effet de la température de recuit

L'étape de recuit semble nécessaire pour la cristallinité du matériau CuInS_2 , il faudra donc optimiser la température pour laquelle le recuit est réalisé. La Figure 4.5 illustre la superposition des diffractogrammes de poudre de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) avec recuit sous vide (100 mTorr) à différentes températures : $300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 heures. Les pics principaux du CuInS_2 standard ont été identifiés sur les spectres enregistrés, ce qui signifie la formation de la phase CuInS_2 -chalcopyrite pour l'ensemble des échantillons analysés. Ces pics observés deviennent de plus en plus fins et avec une intensité élevée lorsque la température de recuit augmente de $300\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à $600\text{ }^\circ\text{C}$. À partir de la largeur à mi-hauteur (LMH) de trois pics principaux, soit (112), (204)/(220) et (116)/(312), la taille moyenne des cristallites a été déterminée. Le Tableau 4.4 donne la variation de la taille des cristallites de CuInS_2 en fonction de la température de recuit; pour des températures allant de $300\text{ }^\circ\text{C}$ à $500\text{ }^\circ\text{C}$, la taille des cristallites varie de 5 à 12 nm. Lorsque la température de recuit atteint $600\text{ }^\circ\text{C}$, il y a une forte croissance de la

dimension des cristallites qui atteint la valeur de 45 nm, dimension d'environ quatre fois plus grande que celle obtenue à 500 °C.

Le taux de cristallinité de l'échantillon peut être estimé en employant le logiciel DIFFRAC AT, en divisant l'aire sous le diffractogramme total de l'échantillon analysé, où le bruit de fond a été déjà soustrait, par l'aire sous le diffractogramme incluant le bruit de fond. De la même manière, il est possible d'évaluer le pourcentage (%) de cristallinité de la phase majoritaire CuInS_2 de l'échantillon synthétisé, en divisant l'aire de trois pics principaux de CuInS_2 sans le bruit de fond sur l'aire des trois principaux pics incluant le bruit de fond. La cristallinité de la phase CuInS_2 a été estimée à 80 % et 85 %, respectivement, pour l'échantillon de CuInS_2 recuit à 500 °C et 600 °C.

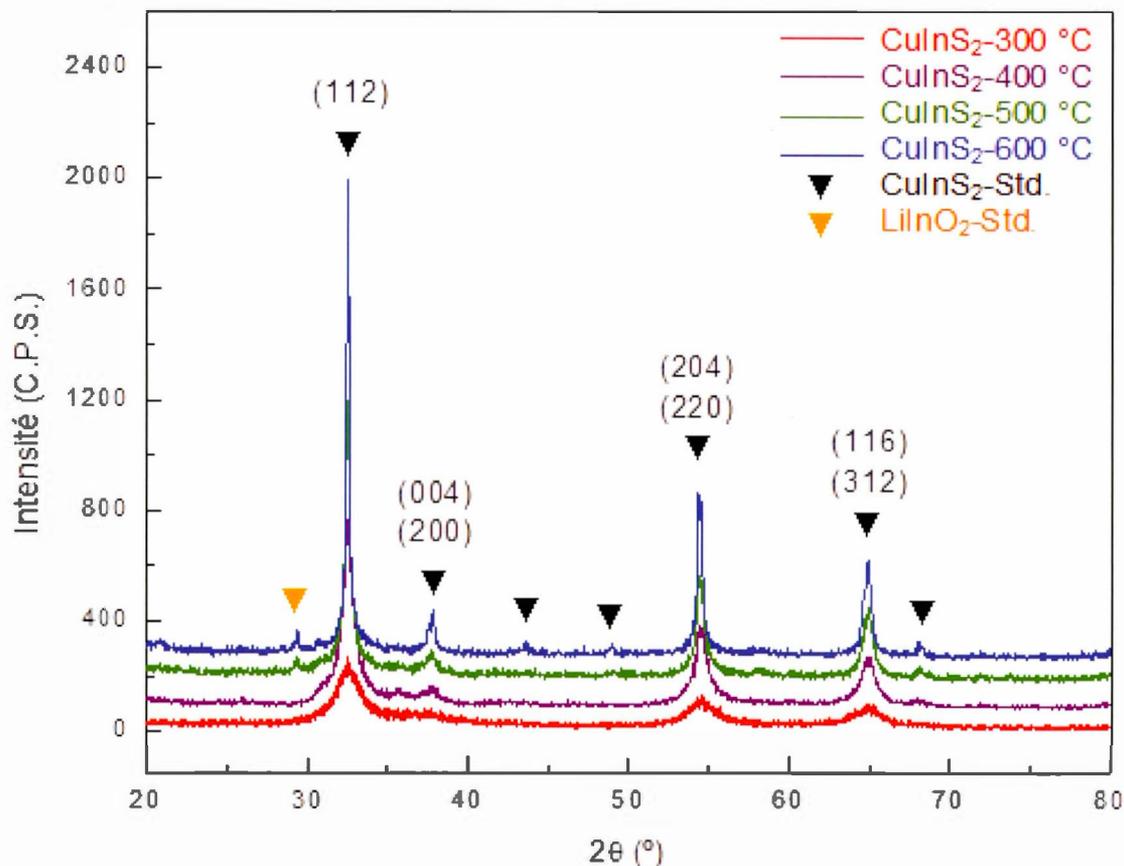


Figure 4.5 Spectres DRX de particules de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ °C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) recuites à différentes températures (300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C) pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).

Par ailleurs, pour des températures de recuit de 500 °C et 600 °C, il a été relevé sur les diffractogrammes enregistrés un seul pic de faible intensité associé à la formation indésirable d'une impureté de type oxyde, soit LiInO_2 (dioxyde de lithium et d'indium), situé à un angle de Bragg $2\theta = 29\text{ °}$, et cela principalement pour l'échantillon recuit à 600 °C ($\approx 1\%$). Cette impureté ne pourrait résulter que des

restes du précurseur de LiInS_2 n'ayant pas réagi avec le mélange CuCl/NMI pour former le produit CuInS_2 , suite à l'étape de synthèse thermique ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h).

Il apparaît, à partir de ces résultats, que l'échantillon recuit à $600\text{ }^\circ\text{C}$ présente le meilleur pourcentage de cristallinité de la phase, mais il faudra aussi considérer la présence de l'impureté de type LiInO_2 et la dimension estimée des cristallites qui est un peu élevée pour l'application visée. Il faudra donc établir un compromis entre la cristallinité de la phase CuInS_2 , la pureté de la phase et la dimension des cristallites. Le choix s'est porté plutôt sur la température de $500\text{ }^\circ\text{C}$, pour laquelle la cristallinité de la phase (80 %) et la taille des cristallites (12 nm) sont intéressantes, avec peu de contaminants de type LiInO_2 . Cette taille moyenne des cristallites sera vérifiée par MEB et MET au niveau des particules.

Tableau 4.4 Paramètres cristallins des échantillons de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) recuits à différentes températures ($300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$) pendant 3 h, tirés des spectres de diffraction X enregistrés à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Paramètres cristallins de CuInS_2				
Température	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
LHM (112)°	0,20	0,16	0,13	0,10
Taille (nm)	5 (2)	8 (1)	12 (3)	45 (5)

LHM: largeur à mi-hauteur du pic principal (112)

Dans ce travail, la spectroscopie Raman a été aussi employée pour identifier la structure cristalline du matériau synthétisé et sa qualité cristalline, et vérifier surtout la présence de phases secondaires. Rappelons qu'à température ambiante, le CuInS_2 présente, en plus de la structure chalcopyrite, deux autres phases à savoir la phase Cu-Au et Cu-Pt. Mentionnons ici que l'enthalpie de formation de la phase chalcopyrite est de $166 \text{ meV atome}^{-1}$ plus stable que celle associée à la phase Cu-Pt, alors que l'enthalpie de formation de la phase Cu-Au est seulement de 2 meV atome^{-1} moins stable que celle correspondant à la phase chalcopyrite [107]. Par conséquent, il sera question de vérifier la formation de ces deux dernières phases par spectroscopie Raman. En effet, cette technique est complémentaire à la diffraction des rayons X pour l'identification des phases cristallines à travers l'étude de la diffusion de la lumière produite de façon inélastique suite à l'interaction entre le champ électrique associé aux photons et la polarisabilité des atomes. Cette interaction se traduit sur les spectres Raman par la présence d'un certain nombre de bandes de vibration caractéristiques des atomes liés dans une molécule (molécules di- ou poly-atomiques). Dans le cas d'un matériau cristallin, le spectre sera composé de modes internes liés à l'édifice de la maille élémentaire du composé et aux modes externes en relation avec la symétrie du réseau cristallin. Dans cette section, les spectres Raman de particules de CuInS_2 recuites à différentes températures seront analysés afin d'examiner la possibilité de coexistence de phases secondaires, telle que la phase Cu-Au.

Il est connu dans la littérature que le matériau CuInS_2 de structure chalcopyrite ($\text{CuInS}_2\text{-CH}$) possède plusieurs modes de vibration (A_1 , $B_{2\text{TO}}$, $B_{2\text{LO}}$, E_{TO} et E_{LO}) qui contribuent à son spectre Raman. Le Tableau 4.5 donne ces différents modes avec leurs symétries et fréquences de vibration. Certaines de ces fréquences se trouvent chevauchées, ce qui rend parfois l'interprétation de leurs spectres Raman difficile.

Tableau 4.5: Modes de vibration des bandes de CuInS_2 chalcopyrite.

Mode de vibration	Fréquence (cm^{-1})	Bibliographie	Mode de vibration	Fréquence (cm^{-1})	Bibliographie
A_1	290, 292 et 294	[118-121]	E^4_{TO}	140	[120-121]
$B^1_{2\text{TO}}$	323 et 326	[118-121]	E^5_{TO}	88	[120-121]
$B^2_{2\text{TO}}$	234, 237 et 240	[118-121]	E^6_{TO}	67	[120-121]
$B^3_{2\text{TO}}$	79	[120-121]	E^1_{LO}	338, 339 et 341	[118-121]
$B^1_{2\text{LO}}$	344, 345 et 352	[118-121]	E^2_{LO}	314	[120-121]
$B^2_{2\text{LO}}$	259, 260 et 266	[118-121]	E^3_{LO}	259 et 260	[120-121]
$B^3_{2\text{LO}}$	79	[120-121]	E^4_{LO}	140	[120-121]
E^1_{TO}	321, 323 et 326	[118-121]	E^5_{LO}	88	[120-121]
E^2_{TO}	295	[120, 121]	E^6_{LO}	67	[120-121]
E^3_{TO}	240 et 244	[118-121]			

Cependant, le mode de symétrie A_1 donne lieu fréquemment à un pic caractéristique et intense situé dans la gamme de 290 cm^{-1} à 294 cm^{-1} dans les spectres de diffusion, ce qui fournit une empreinte digitale pour l'identification de la phase $\text{CuInS}_2\text{-CH}$ [122]. Ce mode de symétrie A_1 implique uniquement le déplacement des anions dans le réseau de $\text{CuInS}_2\text{-CH}$, selon des mouvements opposés suivant les directions cristallographiques X et Y de la maille élémentaire. Le déplacement des cations n'est pas compris dans ce mode vibratoire, les cations se trouvant plutôt au repos [121]. Pour ce qui est des autres modes de symétrie ($B_{2\text{TO}}$, $B_{2\text{LO}}$, E_{TO} et E_{LO}), ceux-ci comportent essentiellement des mouvements combinés des

cations et des anions dans des directions différentes [122]. La Figure 4.6 donne une illustration du déplacement des atomes de soufre entourés par des atomes d'indium et de cuivre dans une maille tétragonale, pour le mode vibrationnel A_1 correspondant à la structure $\text{CuInS}_2\text{-CH}$ [119].

La fréquence vibrationnelle de la bande A_1 dans les matériaux chalcopyrites de type I-III-VI₂, est à la fois sensible à la variation de la masse atomique de l'anion et à la force d'interaction des liaisons cation-anion impliquées. Dans le cas par exemple du matériau CuInSe_2 , la fréquence de la bande A_1 est de 173 cm^{-1} , valeur plus faible que celle obtenue pour CuInS_2 (290 cm^{-1}), en raison de la masse élevée des atomes de sélénium par rapport aux atomes de soufre [122]. Un autre exemple de matériau chalcopyrite comportant le même type d'anion, CuGaSe_2 , possède une fréquence de 183 cm^{-1} , plus élevée que celle déterminée pour CuInSe_2 (173 cm^{-1}). Cette différence a été liée à la constante de force de la liaison de Ga-Se qui est supérieure à celle de In-Se [121].

Dans cette section du travail, la spectroscopie Raman a été utilisée pour confirmer l'existence de la phase CuInS_2 -chalcopyrite, phase majoritaire déjà détectée par diffraction des rayons X, étudier comment évolue cette phase $\text{CuInS}_2\text{-CH}$ en fonction de la température de recuit, et surtout contrôler la possibilité de coexistence d'une phase secondaire de type Cu-Au ou de composés binaires.

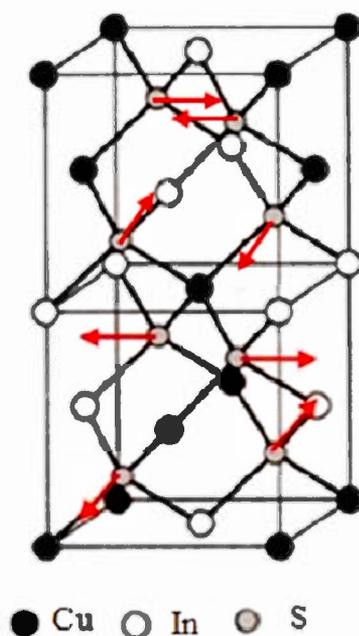


Figure 4.6 Mouvements des atomes de soufre selon le mode de vibration A_1 pour la structure de CuInS_2 de chalcopyrite [119].

La Figure 4.7 montre la superposition des spectres Raman de particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) recuites sous vide (100 mTorr) à différentes températures (400 °C, 500 °C et 600 °C) pendant 3 h dans la gamme de fréquences comprise entre 200 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Ces spectres laissent apparaître une bande principale située entre $289,8 \text{ cm}^{-1}$ et $291,2 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la température de recuit. Cette bande vibrationnelle possède une symétrie A_1 caractéristique de la phase CuInS_2 chalcopyrite. Il apparaît également sur les spectres Raman deux autres bandes assignées aux modes vibrationnels E^3_{LO} et E^1_{LO} , situées respectivement à environ 257 cm^{-1} et 339 cm^{-1} . Un léger épaulement de symétrie $B^1_{2\text{LO}}$ a été observé à

347,5 cm^{-1} et 348,3 cm^{-1} , respectivement, pour les spectres Raman de CuInS_2 -500°C et CuInS_2 -600°C. Tous ces modes vibrationnels correspondent parfaitement à la structure CuInS_2 chalcopyrite.

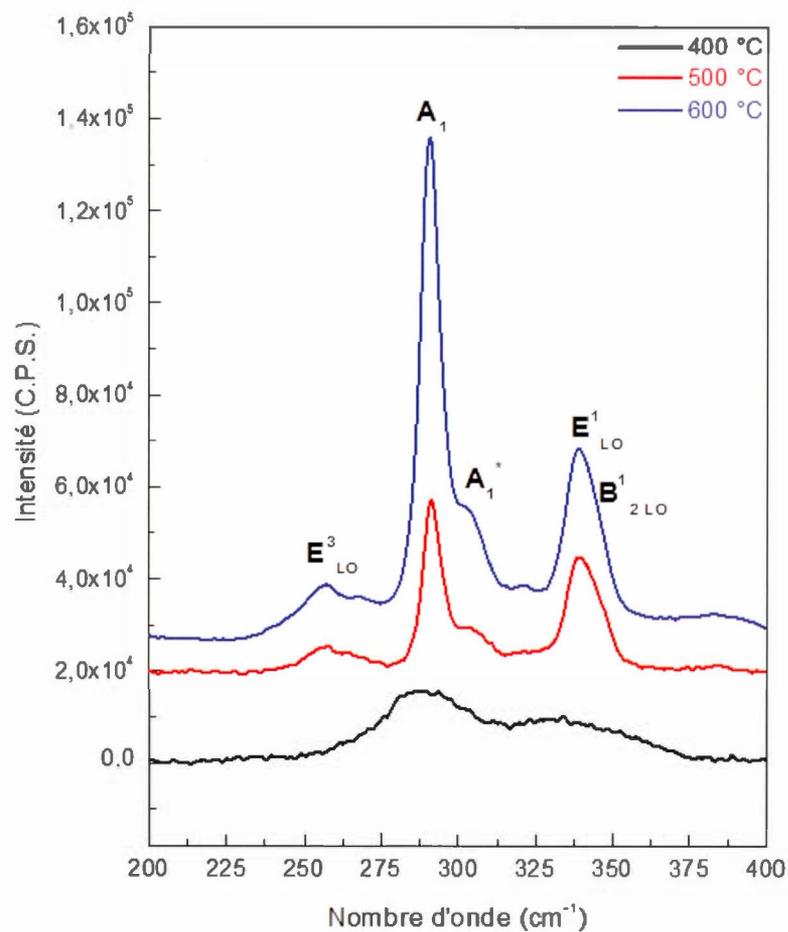


Figure 4.7 Spectres Raman enregistrés à 25 °C de particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) ayant subi un recuit sous vide (100 mTorr) durant 3 h à différentes températures (400 °C, 500 °C et 600 °C).

Le Tableau 4.6 donne ces différents modes de vibration enregistrés pour chacun des échantillons de CuInS_2 recuit à 400 °C, 500 °C et 600 °C durant 3 h. Ces résultats concordent assez bien avec ceux tirés de la littérature [121], [122]. Il est possible de constater, à partir de ces données Raman, que lorsque la température de recuit augmente, le pic A_1 devient de plus en plus fin et intense. Ceci favorise davantage la formation d'une phase CuInS_2 -chalcopyrite cristalline. L'importance de la qualité cristalline de la phase CuInS_2 sur les performances photovoltaïques a été rapportée par de nombreuses études. En effet, il existe une bonne corrélation entre la largeur à mi-hauteur (LHM) du pic A_1 et les performances des cellules solaires correspondantes, en particulier le rendement de conversion d'énergie de la cellule (η). Plus la valeur de LHM est petite, meilleure est l'efficacité de la cellule contenant le matériau absorbeur [121]. La spectroscopie Raman permet donc d'évaluer la qualité cristalline du matériau à travers la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic de référence A_1 . La valeur de LHM pour le pic A_1 varie de 8,0 cm^{-1} à 6,0 cm^{-1} lorsque la température de recuit de CuInS_2 augmente de 500°C à 600°C, ce qui suggère la formation d'une phase CuInS_2 plus cristalline. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

À 600 °C, un épaulement a été enregistré à environ 303 cm^{-1} , ce qui a été attribué au mode de vibration A_1^* ; le même épaulement a été observé sur le spectre Raman enregistré pour CuInS_2 recuit à 500 °C. À 400 °C, une large bande a été observée, qui pourrait englober à la fois les pics A_1 et A_1^* situés respectivement à 289,8 cm^{-1} et 301,0 cm^{-1} . Ces résultats suggèrent la possibilité de coexistence d'une phase secondaire moins performante de type Cu-Au. Dans la littérature, la caractéristique la plus distinctive de la phase Cu-Au est la présence d'une bande à environ 305 cm^{-1} sur les spectres Raman, correspondant au mode vibrationnel de symétrie A_1^* [121].

Tableau 4.6 Données Raman des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) recuites sous vide (100 mTorr) pendant 3 h, à différentes températures 400 °C, 500 °C et 600 °C.

Mode de vibration	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1})		
	400 °C	500 °C	600 °C
E^3_{LO}	-	257,4	257,2
A_1	289,8	291,2	291,0
A_1^*	301,0	303,2	303,1
E^1_{LO}	338,1	339,1	339,1
$B^1_{2\text{LO}}$	-	347,5	348,3
$I(A_1)/I(A_1^*)$	1,20	2,3	3,4
LHM (cm^{-1})	-	8,0	6,0

LHM: La largeur à mi-hauteur
 - : Valeur non déterminée

La détection de la phase Cu-Au n'est pas simple en ayant recours aux techniques structurales comme la diffraction des rayons X, en raison du fait que cette phase peut apparaître sous la forme de domaines de taille nanométrique. La spectroscopie Raman constitue donc un outil extrêmement sensible pour examiner ce type de phase. Le rapport d'intensité des pics A_1/A_1^* passe de 1,2 à 3,4 lorsque la température augmente de 400 °C à 600 °C. Ces résultats suggèrent que la phase Cu-Au est minoritaire par rapport à la phase chalcopyrite, et que l'augmentation de la température de recuit favorise davantage la formation de cette dernière phase. En d'autres termes, l'énergie thermique permet un réarrangement des nano-domaines de structure Cu-Au, qui se transforment en structure CuInS_2 -chalcopyrite, phase

favorable aux meilleures performances photovoltaïques. D'autre part, quelques études ont associé les pics E_{LO}^1 et B_{2LO}^1 à la phase $CuIn_5S_8$ [125]; cette dernière n'a cependant pas été observée par la DRX dans ce travail. De plus, aucun pic n'a été détecté aux alentours de 475 cm^{-1} , qui pourrait être associé à une phase de type Cu_xS . La seule phase majoritairement observée par spectroscopie Raman est la phase chalcopyrite, dont la cristallinité croît avec la température.

4.3.1.4 Effet du rapport atomique In/Cu

Dans cette section du travail, il a été envisagé d'étudier l'influence de la variation du taux In/Cu sur la cristallinité de la phase $CuInS_2$. L'excès d'indium introduit dans la structure de $CuInS_2$ caractérise un dopage de type n par un écart à la stœchiométrie. Cette dernière propriété sera examinée dans le Chapitre V, à travers les mesures électriques. Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des échantillons de poudre de $CuInS_2$ recuites à 500 °C et 600 °C pendant 3 h, avec différents ratios atomiques. La Figure 4.8 illustre les patrons de diffraction X pour les particules de $CuIn_yS_{2,1}$ ($y=1,000$; $1,025$; $1,050$; $1,075$; $1,100$ et $1,125$) recuites à 600 °C . Les pics principaux associés à la phase $CuInS_2$ chalcopyrite sont tous identifiés sur les diffractogrammes enregistrés. Ces spectres se ressemblent et ne se distinguent principalement que par l'intensité des pics enregistrés. Plus le rapport atomique In/Cu augmente, plus les pics associés à la phase $CuInS_2$ deviennent intenses et moins larges, ce qui favorise la formation d'une phase cristalline. Ces résultats laissent suggérer que le taux croissant d'indium dans la structure de $CuInS_2$ favorise davantage la formation de larges cristallites, impliquant moins de joints de grains, et par conséquent la possibilité d'avoir de meilleures performances photovoltaïques. Par ailleurs, il a été détecté la présence de faible niveau d'impureté de type oxyde, il s'agit de $LiInO_2$ originaire du précurseur qui n'a pas réagi avec le

CuCl/NMI pour former CuInS_2 , et aussi de In_2O_3 qui résulte du taux d'indium croissant qui n'a pas pu être inséré dans la structure.

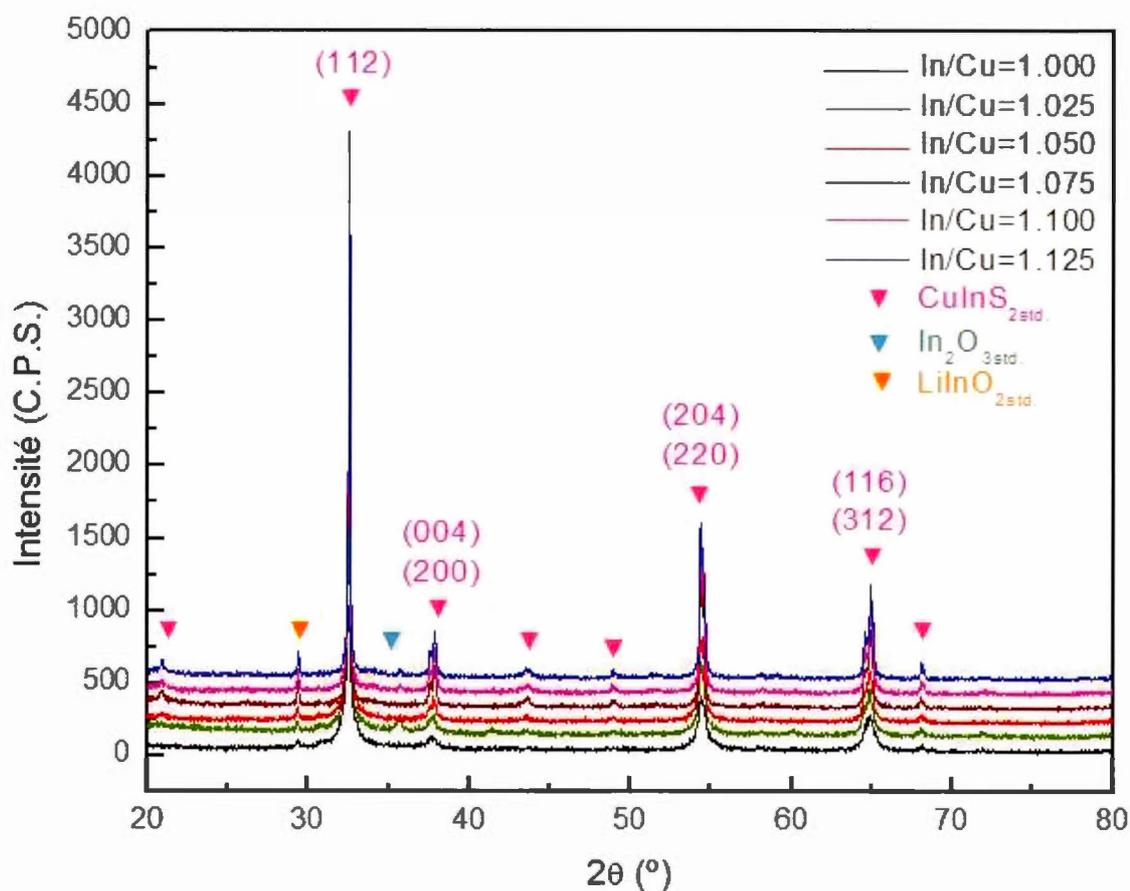


Figure 4.8 Spectres de diffraction des rayons X des particules de CuInS_2 ($T_{\text{syn.}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) obtenues à $600\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr) en fonction du rapport atomique In/Cu (In/Cu=1,000 ; 1,025 ; 1,050 ; 1,075 ; 1,100 ; 1,125).

En employant la relation de Debye-Scherrer [88], la taille moyenne des cristallites a été calculée à partir des trois pics les plus intenses; les valeurs obtenues sont présentées au Tableau 4.7. Ces résultats montrent que l'augmentation du rapport atomique In/Cu entraîne en général une croissance de la taille des cristallites, soit de 12 nm ($y=1,050$) jusqu'à 18 nm ($y=1,125$) pour le CuInS_2 recuit à 500 °C, et de 40 nm ($y=1,000$) à 55 nm ($y=1,125$) pour le matériau recuit à 600 °C.

Tableau 4.7 Taille moyenne des cristallites de $\text{Cu}_1\text{In}_y\text{S}_{2.1}$ ($T_{\text{syn.}}=100$ °C, 8 h) recuites à 500 °C et 600 °C pendant 3 h, en fonction du rapport atomique In/Cu.

Taille moyenne des cristallites (nm)		
Rapport In/Cu	500 °C	600 °C
1,000/1	15 (2)	40 (1)
1,025/1	14 (7)	41 (3)
1,050/1	12 (3)	42 (5)
1,075/1	13 (4)	52 (4)
1,100/1	15 (1)	53 (8)
1,125/1	18 (6)	55 (5)

Des mesures par spectroscopie Raman en phase solide ont été réalisées sur des échantillons de poudre de CuInS_2 ayant différents ratios atomiques In/Cu afin d'examiner l'évolution de la phase CuInS_2 -chalcopyrite en fonction de ce paramètre. Aussi, à travers cette analyse Raman, il sera question de contrôler la coexistence de la phase secondaire non désirée de type Cu-Au. La Figure 4.9 présente les spectres Raman de particules de CuInS_2 avec certains ratios atomiques In/Cu (1,000 ; 1,025 et 1,050), recuites sous vide à 500 °C pendant 3 h. Cinq modes vibrationnels situés entre 200 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ont été identifiés. Les modes de symétrie E^3_{LO} , A_1 , E^1_{LO} et $B^1_{2\text{LO}}$ appartiennent à la structure CuInS_2 -chalcopyrite et possèdent des valeurs de nombre d'onde en accord avec ceux de la littérature. Le pic A_1 apparaît entre 290 cm^{-1} et 291 cm^{-1} selon le ratio In/Cu. Il a été observé une croissance de l'intensité du pic A_1 lorsque le taux d'indium augmente dans la composition de CuInS_2 et une diminution de sa largeur à mi-hauteur. La valeur LHM varie ainsi de 10,3 cm^{-1} à 8,0 cm^{-1} lorsque le taux In/Cu augmente de 1,000 à 1,050. L'intensité des pics E^3_{LO} et E^1_{LO} (et $B^1_{2\text{LO}}$) est presque doublée lorsque le taux In/Cu passe de 1,025 à 1,050 ; ces pics caractérisent bien la phase CuInS_2 -chalcopyrite. Le Tableau 4.8 présente les valeurs de nombre d'onde des pics vibrationnels détectés pour CuInS_2 à différents ratios atomique In/Cu.

Dans une étude antérieure réalisée par Oja *et al.* sur la caractérisation structurale des films de CuInS_2 obtenus selon le procédé de pyrolyse par pulvérisation, il a été mentionné que les pics E^1_{LO} et $B^1_{2\text{LO}}$ pouvaient correspondre à une phase CuInS_2 riche en indium qui pouvait contenir une phase secondaire de type CuIn_5S_8 [125]. Dans ce travail, cette phase n'a pas été détectée par diffraction des rayons X, ce qui laisse croire que ces pics sont plutôt assignés à la phase CuInS_2 -CH comportant bien évidemment un excès d'indium par rapport au cuivre, et qui sera vérifié par analyse chimique. Par ailleurs, Oja *et al.* ont démontré que l'augmentation

du taux de cuivre dans ce type de film favorise la formation d'une phase chalcopyrite plus cristalline. Dans ce cas, il a été relevé que la croissance du taux In/Cu favorise la formation de la phase $\text{CuInS}_2\text{-CH}$ ayant des propriétés cristallines améliorées. Ce résultat est extrêmement important dans la mesure où il est désirable d'obtenir à la fois une phase cristalline et plus riche en indium pour favoriser un type n .

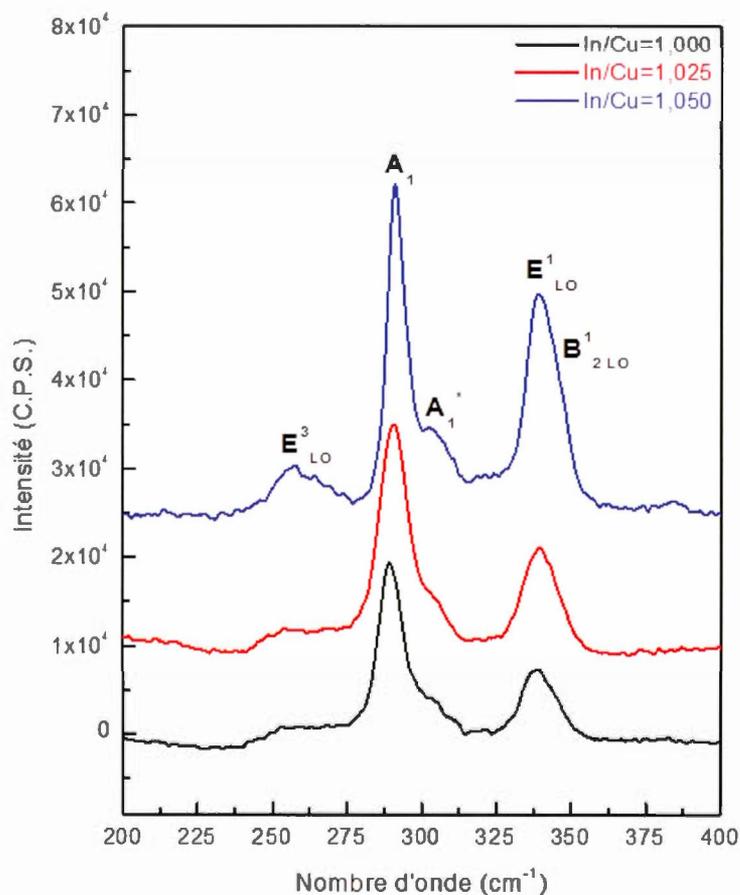


Figure 4.9 Spectres Raman enregistrés à 25 °C de particules de CuInS_2 ($T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) obtenues par recuit sous vide (100 mTorr) durant 3 h à 500 °C, pour différents rapports atomiques In/Cu (In/Cu=1,000 ; 1,025 et 1,050).

Tableau 4.8 Données Raman de particules de CuInS_2 ($T_{\text{syn.}} = 100$ °C, $t_{\text{syn.}} = 8$ h) recuites sous vide (100 mTorr) à 500 °C pendant 3 h, pour différents rapports atomiques In/Cu (In/Cu=1,000 ; 1,025 et 1,050).

Mode de vibration	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
	Rapport atomique (In/Cu)*		
	1,000	1,025	1,050
E^3_{LO}	256,9	257,1	257,4
A_1	289,9	290,6	291,2
A_1^*	302,8	303,3	303,2
E^1_{LO}	338,9	339,3	339,1
$B^1_{2\text{LO}}$	347,4	347,1	347,5
$I(A_1)/I(A_1^*)$	1,90	1,95	2,30
LHM (cm ⁻¹)	10,3	10,7	8,0

LHM: Largeur à mi-hauteur

* les rapports atomiques In/Cu=1,100 et 1,125 n'ont pas été analysés par Raman

Il apparaît également, sur les spectres Raman de la Figure 4.9, un épaulement situé à environ 303 cm⁻¹, sa position variant de 302,8 cm⁻¹ à 303,3 cm⁻¹ en fonction du rapport atomique In/Cu. Cet épaulement a été attribué à la présence de la phase Cu-Au. Rappelons que cette phase n'a pas été détectée par les analyses DRX en raison de sa faible cristallinité et/ou de sa faible proportion par rapport à la phase chalcopyrite. À travers cette technique Raman, il n'est pas possible de quantifier de façon précise la proportion de la phase Cu-Au par rapport à la phase chalcopyrite. Néanmoins, il est possible d'estimer de manière qualitative si la phase Cu-Au est en

faible ou en forte proportion comparativement à la phase chalcopyrite, cela à travers le rapport d'intensité des pics A_1/A_1^* . Ce rapport augmente légèrement avec le contenu en indium, passant de 1,90 à 2,30 lorsque le rapport In/Cu va de 1,000 à 1,050. Ces résultats démontrent que la phase Cu-Au est présente en faible proportion par rapport à la phase chalcopyrite.

4.3.2 Étude de la structure cristalline de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$ (Méthode A)

Le but de cette étude est de vérifier la réussite de la synthèse colloïdale de particules de CuInS_2 captées par un mélange mixte de deux ligands organiques, constitués par l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et le 1-dodecanethiol (DT), à travers l'analyse par diffraction électronique. Les quantités synthétisées d'échantillons de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$ n'étaient pas suffisantes pour réaliser des analyses DRX, et donc l'analyse par diffraction électronique a été sélectionnée, pour laquelle de très faibles quantités de produit sont nécessaires pour préparer les films minces transparents. Rappelons que cette approche originale apportée à la synthèse colloïdale avait pour but de contrôler l'agglomération des particules de CuInS_2 , et de réduire le nombre de joints de grains. Les analyses par diffraction électronique ont permis d'identifier la phase CuInS_2 -chalcopyrite « CH » comme la seule phase cristalline présente pour les échantillons de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$. La Figure 4.10 donne des images par diffraction électronique des échantillons de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$ synthétisés selon différents équivalents molaires de TOPO/DT, en maintenant celui du précurseur LiInS_2 constant.

Le rapport atomique indium/cuivre (In/Cu=1,05) a été maintenu constant pour l'ensemble des échantillons synthétisés, avec les mêmes paramètres de traitement de synthèse thermique (rappelons que pour ce type de synthèse $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$,

le traitement thermique a été réalisé à 175 °C pendant 8 h sous atmosphère d'azote). Les images de la Figure 4.10 montrent plusieurs anneaux de diffraction ayant des diamètres différents, et qui diffractent selon des intensités différentes. Pour chaque anneau de diffraction, il est possible de calculer la distance inter-réticulaire " d_{hkl} " de la famille de plans (hkl) en Å. Les principaux pics de la phase CuInS₂-chalcopyrite sont bien identifiés sur l'ensemble des échantillons analysés : (112), (204)/(220) et (116)/(312), avec le plan (112) qui diffracte avec une grande intensité par rapport aux deux autres. Cela permet de dire que l'ajout de TOPO/DT lors de la synthèse colloïdale de CuInS₂ n'affecte pas la structure CuInS₂-chalcopyrite. Néanmoins, la phase obtenue n'est pas très cristalline en raison de la température de recuit utilisée (250 ° C, Fig. 4.10). Il a été relevé que les échantillons de composition CuInS₂/25eq TOPO/25eq DT et CuInS₂/50eq TOPO/25eq DT sont ceux pour lesquels les plans (112), (204)/(220) et (116)/(312) diffractent avec une plus forte intensité, ce qui laisse croire que la phase CuInS₂ formée est plus cristalline pour ces deux échantillons.

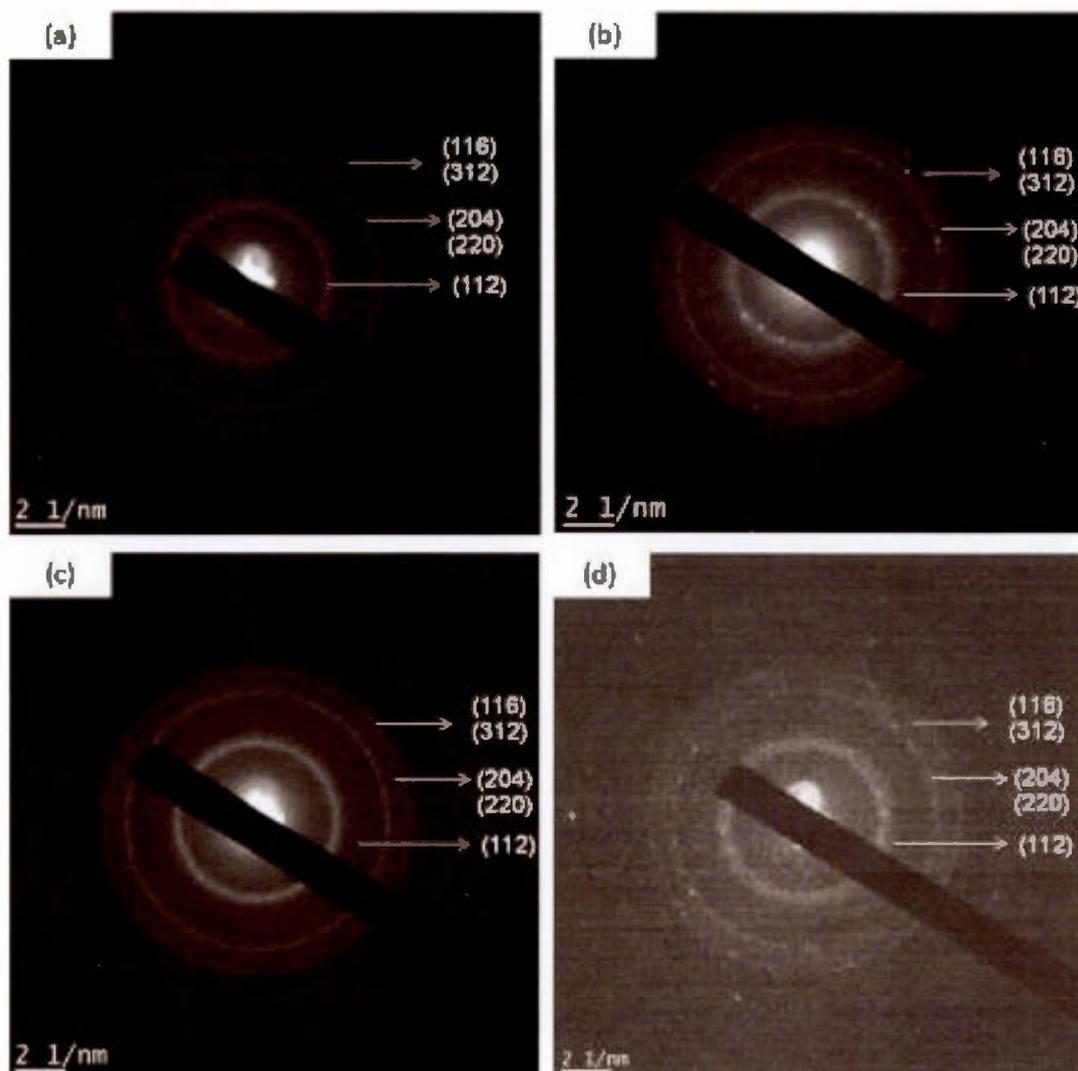


Figure 4.10 Images de diffraction électronique des échantillons de compositions : (a) $\text{CuInS}_2/50\text{eq TOPO}/0\text{eq DT}$, (b) $\text{CuInS}_2/50\text{eq TOPO}/25\text{eq DT}$, (c) $\text{CuInS}_2/25\text{eq TOPO}/25\text{eq DT}$ et (d) $\text{CuInS}_2/50\text{eq TOPO}/50\text{eq DT}$, obtenus avec un recuit à 250°C pendant 3 h, 100 mTorr. $\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=175^\circ\text{C}$ et $t_{\text{syn.}}=8\text{h}$.

4.3.3 Étude de la structure cristalline du graphène (*Méthode de Hummer*)

Cette étude vise à vérifier la réussite de la synthèse chimique de l'oxyde de graphène à partir de l'oxydation du graphite, à contrôler ainsi la formation du graphène obtenu par réduction thermique de son oxyde et à déterminer la structure cristalline du graphène. Pour ce faire, une analyse par diffraction des rayons X et diffraction électronique a été réalisée sur des échantillons d'oxyde de graphène réduit. La Figure 4.11a montre le diffractogramme enregistré à 25 °C pour un échantillon d'oxyde de graphène réduit à 500 °C, pendant 3 h sous vide. Ce diffractogramme laisse voir un pic principal à environ $2\theta = 30^\circ$, et un second pic large de faible intensité aux alentours de $2\theta = 16^\circ$; un troisième pic de diffraction se situe à un angle $2\theta = 50^\circ$. Selon la littérature, le graphite présente un pic intense bien résolu situé à un angle de diffraction de $2\theta = 30,1^\circ$ et qui correspond au plan (002) [112]. Lorsque le graphite est oxydé en oxyde de graphite, l'intensité de ce pic se trouve diminuée. Pour l'oxyde de graphite, un pic large relativement faible en intensité apparaît dans la gamme $2\theta = 10^\circ$ à $17,2^\circ$; ce pic a été attribué au plan de diffraction (001) [112], [106] et [126]. Par conséquent, la signature du spectre DRX du graphite est modifiée suite à son oxydation. Ce phénomène a été lié à l'incorporation des atomes d'oxygène dans la structure qui entraînent une augmentation de l'espacement entre les différentes couches de graphite lors de la réaction d'oxydation.

Le processus d'exfoliation de l'oxyde de graphite en feuillets d'oxyde de graphène diminue davantage l'intensité du pic (001). Lorsque l'oxyde de graphène est réduit, un autre pic apparaît à environ $2\theta = 48,4^\circ$ et qui est attribué au plan de diffraction (100) [127]. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec ces données bibliographiques. Une autre remarque qui peut aussi être relevée de ces diffractogrammes concerne l'élargissement et la diminution de l'intensité de ces pics

de diffraction qui sont causés principalement par la diminution de la taille des cristallites. D'après *Ciszewski et al.* [105], la taille des cristallites calculée selon la formule de Scherrer passe de 47 nm à 4,6 nm lorsque le graphite est oxydé en employant la méthode de Hummer. Généralement, la signature des spectres de diffraction des échantillons d'oxyde de graphène laisse apparaître un caractère amorphe.

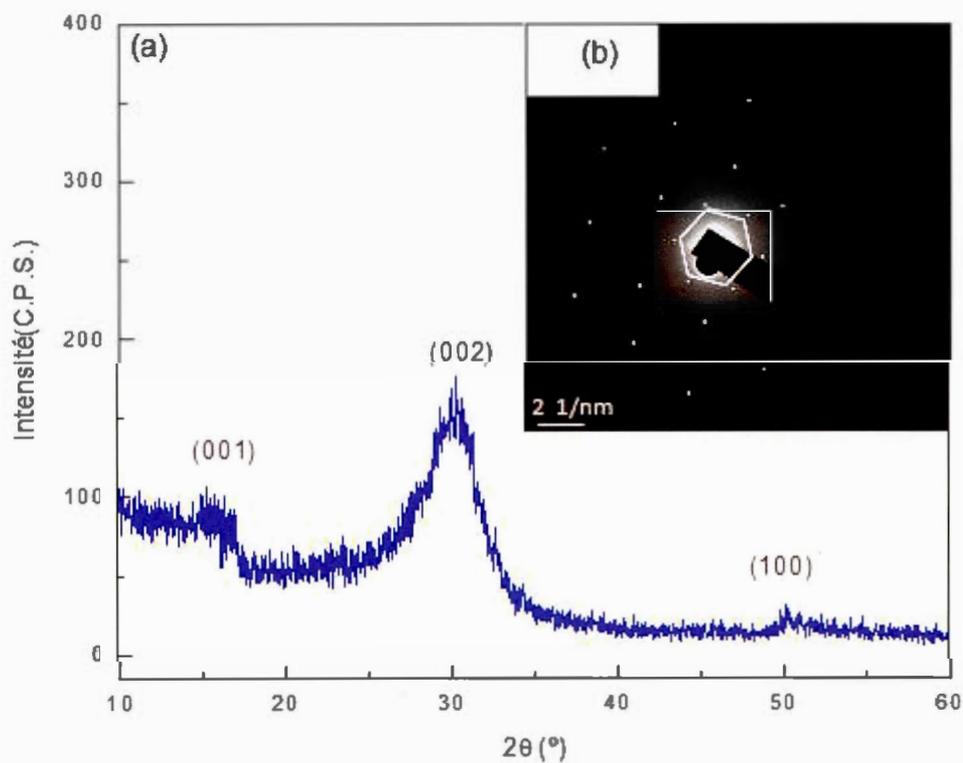


Figure 4.11 (a) Spectre de diffraction des rayons X et (b) image de diffraction électronique de l'oxyde de graphène réduit à 500 °C pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).

L'analyse par diffraction électronique sur une région sélectionnée du film d'OGr-réduit a donné le patron présenté à la Figure 4.11b, où apparaît clairement visible un motif de points de symétrie hexagonal correspondant à la symétrie du graphène où l'arrangement des atomes de carbone forme un réseau hexagonal avec une distance inter-réticulaire de 4,51 Å. Ce résultat permet de confirmer la réussite de l'exfoliation chimique du graphite pour produire des flocons d'oxyde de graphène, qui par réduction thermique forme des feuillets d'oxyde de graphène réduit.

La section suivante porte sur la caractérisation structurale par spectroscopie Raman des films d'oxyde graphène avec et sans réduction thermique (500 °C, 3 h et 100 mTorr). En effet, cette méthode constitue un outil précieux pour étudier les propriétés cristallines du graphène et de son précurseur, suite à une analyse réalisée à l'aide d'un laser puissant (514 nm) focalisé sur l'échantillon (le volume analysé est de l'ordre de quelques μm^3).

Une étude bibliographique, réalisée par Ferrari *et al.* [128] sur l'évolution des spectres Raman des structures de graphène monocouches, multicouches et de graphite (empilement de plusieurs feuillets de graphène), a été montré que le graphène présente trois principaux pics: le pic "D", le pic "G" et le pic "2D" situés respectivement à 1350 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} , avec l'intensité du pic "2D" plus élevée que celle du pic "G". Le graphite présente les mêmes pics à l'exception que le pic situé à 1600 cm^{-1} possède une intensité supérieure à celle du pic localisé à 2700 cm^{-1} . Par ailleurs, à chacun de ces pics correspond un mode de vibration bien déterminé. Le pic "D" a été attribué à la présence de désordres et de défauts de structure dans le réseau hexagonal du carbone, ce qui se traduit par un processus Raman du second ordre mettant en jeu une interaction de type phonon-défaut [129]. Généralement, ce pic est visualisé lorsque l'analyse Raman est prise à l'extrémité du

film de graphène avec son substrat, où les imperfections sont présentes et importantes. Par ailleurs, le rapport d'intensité I_D/I_G permet d'évaluer la densité de ces défauts et la nature cristalline de l'échantillon de graphène analysé [130]. Pour ce qui est du pic "G", un mode Raman du premier ordre lui a été associé impliquant un phonon doublement dégénéré au centre de la zone Brillouin du graphène (la zone "Brillouin" étant définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque) [131]. Finalement, le pic "2D", appelé aussi "D'", situé au double de la fréquence du pic "D", correspond au second ordre mettant en interaction deux phonons. L'analyse de ce pic donne l'information utile pour déterminer la nature monocouche, bicouches ou multicouches des échantillons. En effet, selon une étude bibliographique, la largeur à mi-hauteur "LHM" du pic "2D" s'accroît en passant du graphène monocouche ($\approx 30 \text{ cm}^{-1}$) à du graphène ayant plus de deux couches ($\approx 50 \text{ cm}^{-1}$) [130].

L'étude effectuée par *Ferrari et al.* [128], basée sur des structures de graphène obtenues selon des méthodes physiques (entre autres, dépôt chimique en phase vapeur "CVD"), ne comporte pas les propriétés structurales de l'oxyde de graphène ou d'autres structures de carbone oxygéné. Par ailleurs, il existe d'autres travaux bibliographiques qui ont exploité l'évolution de la structure électronique des feuillets de graphène obtenus par voie chimique, et les interactions électron-phonon. Les travaux de *Stankovich et al.* [132, 133] démontrent que le graphite change de structure après le processus d'oxydation chimique et de réduction des feuillets de graphène exfoliés. En effet, le graphite présente un pic principal "G" intense bien résolu à 1581 cm^{-1} , caractéristique de la diffusion du premier ordre (mode E_{2g}). Les feuillets d'oxyde de graphène, qui résultent de l'exfoliation chimique du graphite, manifestent une bande "G" élargie et légèrement décalée vers des valeurs de nombre d'onde élevées (1594 cm^{-1}), en plus de l'observation du pic "D" à 1363 cm^{-1} qui devient important en raison de la diminution de la taille dans les plans sp^2 de

graphène pendant le processus de réaction chimique. Le spectre Raman de l'oxyde de graphène réduit présente également les deux bandes "G" et "D"; il n'y a pas de décalage de fréquence important de ces deux bandes avant et après réduction, mais le rapport d'intensité I_D/I_G de l'oxyde de graphène réduit est légèrement supérieur à celui de l'oxyde de graphène. Ce changement indique une diminution de la taille moyenne des feuillets de graphène, en raison de leur agrégation et précipitation. Par ailleurs, ce processus de réduction thermique permet à la fois d'éliminer des groupements oxygénés présents sur la surface et extrémités des feuillets de graphène, et de restaurer la conjugaison électronique à l'intérieur des couches de graphène pour établir ainsi la conductivité électronique du matériau [134].

La Figure 4.12 montre la superposition des spectres Raman des échantillons d'oxyde de graphène (OGr, spectre en rouge) et d'oxyde de graphène réduit (OGr-réduit, spectre en noir) enregistrés dans la gamme de nombre d'onde de 500 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} . Les deux spectres sont semblables et ne se distinguent principalement que par l'intensité des pics enregistrés. Ces spectres Raman laissent apparaître deux principaux pics ("D" et "G") situés aux alentours de 1360 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} pour chacun des deux échantillons. Il n'a pas été relevé de décalage significatif des pics "D" et "G" entre les échantillons, les différences obtenues sont faibles de l'ordre de 0,4 % et 0,2 %, respectivement. Aussi, il a été enregistré une large bande entre 2500 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} avec un maximum d'intensité centré sur la valeur de nombre d'onde de 2934 cm^{-1} (OGr-red) et 2939 cm^{-1} (OGr) (Tableau 4.9). Cette bande présente deux épaulements B_1 (2700 cm^{-1}) et B_2 (3167 cm^{-1}) situés de part et d'autre du pic B. Le Tableau 4.9 donne les résultats Raman de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit, obtenus selon la méthode de Hummer modifiée.

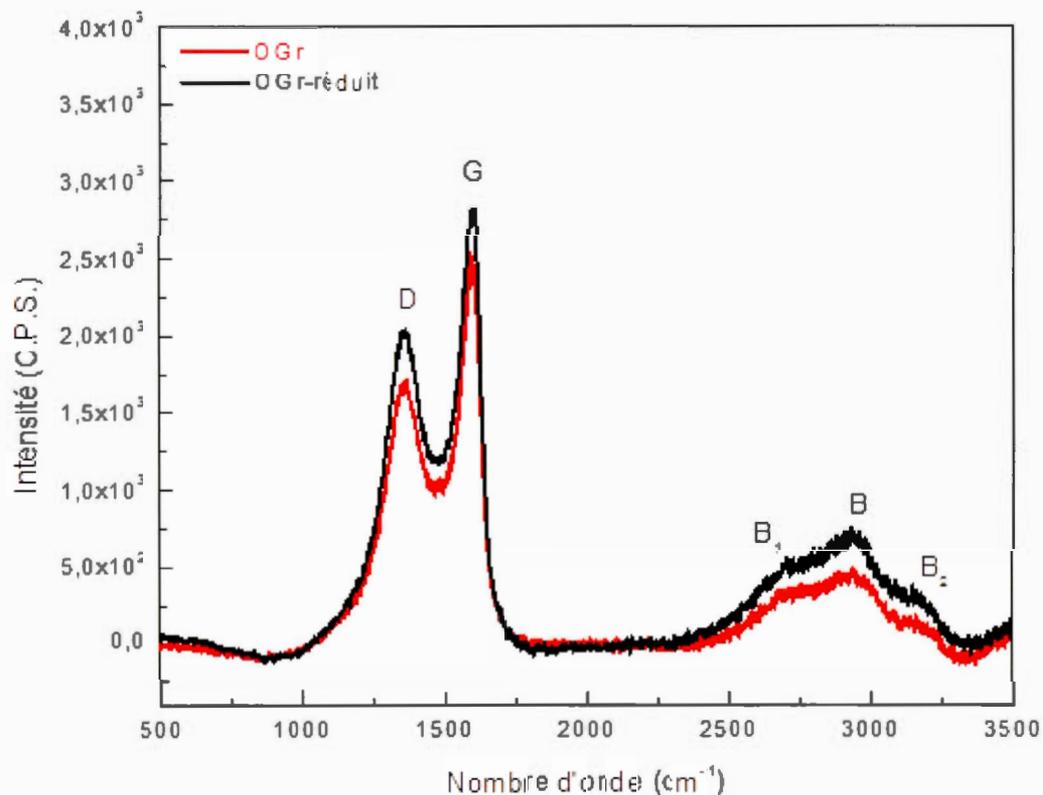


Figure 4.12 Spectres Raman d'un échantillon d'oxyde de graphène (spectre en rouge) et d'oxyde de graphène réduit (spectre en noir), à une longueur d'onde d'excitation laser de 514 nm. Mesures prises à 25 °C.

Tableau 4.9 : Données Raman du graphène et de son oxyde

	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	B ₁ (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	B ₂ (cm ⁻¹)	I _G /I _D
OGr	1363,0	1604,0	2711,0	2939,0	3167,0	0,6
OGr-red	1357,6	1601,0	2692,0	2934,2	3167,0	0,7

L'intensité du pic "D" est importante pour les deux échantillons de graphène, malgré que l'analyse ait été prise au centre du film et non pas sur son extrémité. Le

rapport d'intensité I_G/I_D pour l'oxyde de graphène réduit ($I_G/I_D = 1,42$) est légèrement supérieur à celui de l'oxyde de graphène ($I_G/I_D = 1,67$). Ceci suggère que les feuillets de graphène comportent des défauts de structure importants liés à la méthode chimique employée pour leur préparation et/ou à l'effet du recuit. En effet, l'oxydation excessive du graphite par voie chimique, suivie par les traitements d'exfoliation, mène à la production d'une multitude de feuillets d'oxyde de graphène de dimensions variables et petites, ce qui explique l'intensité élevée du pic "D" sur le spectre Raman [132-133]. Le processus de réduction thermique permet d'accentuer ces défauts et favorise ainsi l'agglomération des différents feuillets de graphène, ce qui se traduit par une intensité du pic "D" un peu plus accrue. La réduction du taux d'oxygène dans les échantillons d'oxyde de graphène réduit sera examinée par XPS dans la prochaine section (4.5.2) et les mesures de résistance électrique seront discutées dans le prochain chapitre.

Pour la bande B, il a été relevé une légère différence dans l'intensité de l'ordre de 6 % entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit, ce qui pourrait être lié à l'agrégation des feuillets de graphène. L'épaulement B_1 est situé à peu près au double de la fréquence du pic "D", à environ 2700 cm^{-1} ; cet épaulement a été attribué au pic Raman "2D". Il existe peu d'information dans la littérature concernant les pics Raman situés à des nombres d'onde élevés ($> 3000 \text{ cm}^{-1}$). Néanmoins, le pic B (2934 et 2939 cm^{-1}) et l'épaulement B_2 (3167 cm^{-1}) ont été attribués, respectivement, aux pics Raman "D+G" et "G' " avec "G' " situé au double de la fréquence du pic G [135]. La faible intensité du pic "2D" laisse croire qu'on a plutôt la formation du graphite au lieu du graphène. Ce phénomène a été attribué à la nature multicouche de nos films de graphène. Dans notre cas, il a été difficile de calculer la largeur à mi-hauteur "LHM" de l'épaulement B_1 afin d'estimer le nombre de couches de graphène. Néanmoins, nous avons réalisé des mesures d'épaisseur par microscopie à force

atomique "AFM" et profilométrie afin d'estimer la répartition de la taille et de l'épaisseur des différents feuillets de graphène formés (section 4.4.3). D'autre part, la présence de fonctionnalités oxygénées sur les feuillets de graphène peut manifester un signal dans le mode de vibration, rendant l'interprétation du spectre Raman un peu difficile. En effet, la structure de l'oxyde de graphène implique un réseau hexagonal de carbone en grande partie intact, avec la présence de groupements chimiques placés de façon aléatoire sur la surface et les bords des feuillets d'OGr, alors que la structure du graphite hautement ordonnée ne dispose que des bandes Raman fines et bien déterminées.

En résumé, à travers cette étude par spectroscopie Raman, il est possible de dire que la méthode de Hummer modifiée a permis de préparer des feuillets d'oxyde de graphène à partir d'exfoliation chimique du graphite. Ces feuillets d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit comportent des défauts de structure importants, liés à leurs faibles dimensions. L'analyse quantitative des principaux pics Raman d'OGr et d'OGr-réduit (intensité, position, forme du pic et largeur à mi-hauteur) est compatible avec un système de plusieurs couches de graphène (plus de deux couches).

4.3.4 Étude de la structure cristalline de CuInS₂/graphène (avec et sans fonctionnalisation du graphène) (Méthodes B & C)

La structure cristalline du système composite CuInS₂/OGr-réduit avec et sans modification chimique de l'oxyde de graphène par l'oléylamine (OLA) a été étudiée, en employant plusieurs techniques de caractérisations structurales : la diffraction des rayons X, la diffraction électronique et la spectroscopie Raman. La Figure 4.13a montre les spectres de diffraction des rayons X du système composite CuInS₂/oxyde

de graphène réduit (0,5 % et 1%), avec graphène fonctionnalisé par OLA. Ces échantillons ont été recuits à 500 °C durant 3 h sous vide (100 mTorr). Les spectres DRX du système composite laissent apparaître les pics principaux de la phase CuInS_2 chalcopyrite, qui est la phase majoritairement formée. Par ailleurs, on arrive à distinguer un pic de faible intensité situé à environ 30 ° en angle deux thêta et qui ne pourrait correspondre qu'au graphène inséré dans la composition de CuInS_2 en faible pourcentage (0,5 % et 1 % de graphène versus 99,5 % et 99 % de CuInS_2) par rapport à celui du CuInS_2 .

Pour réaliser une analyse par diffraction électronique, l'échantillon composite de CuInS_2 /OGr-réd/OLA (500 °C, 3 h, 100 mTorr) a été préparé sous forme de film mince transparent (sur une grille de Nickel de 300 mesh) pour le passage du faisceau d'électrons de haute énergie du MET. L'analyse par diffraction électronique a été réalisée sur une zone sélectionnée comportant plus de particules de CuInS_2 . La Figure 4.13b montre une image de diffraction électronique de CuInS_2 (In/Cu=1,05)/OGr-réd (avec OGr fonctionnalisé par OLA). Cette image laisse apparaître plusieurs anneaux de diffraction, avec leurs distances inter-réticulaires correspondantes. À l'aide d'un logiciel de recherche ICDD (*International Center for Diffraction Data*), qui regroupe une base de données permettant de visualiser des diagrammes de diffraction électronique des composés standards, ainsi que des tables des distances inter-réticulaires caractéristiques des plans (hkl), l'identification de ces anneaux de diffraction a été réalisée. Ces résultats concordent avec la structure de CuInS_2 chalcopyrite standard.

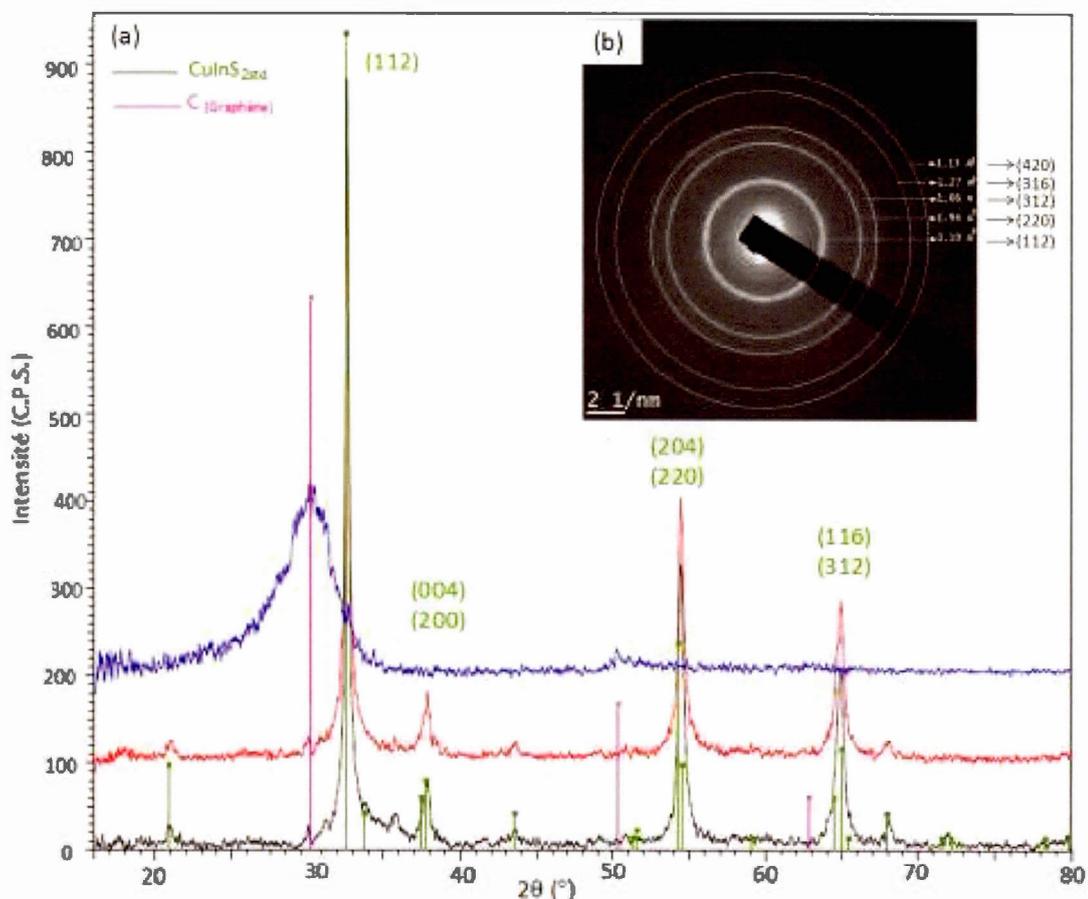


Figure 4.13 (a) Spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde de graphène réduit à 500 °C, pendant 3 h sous vide (100 mTorr) (spectre bleu), du système composite de CuInS₂(In/Cu=1,05, T_{syn.}=100 °C, t_{syn.}=8 h)/OGr(0,5 %)-réd/OLA (spectre rouge) et CuInS₂ (In/Cu=1,05)/OGr(1 %)-réd/OLA (spectre noir); et (b) image de diffraction électronique de CuInS₂(In/Cu=1,05)/OGr(0,5%)-réd/OLA. Les paramètres de recuit de CuInS₂/OGr-réd sont : 500 °C, pendant 3 h sous vide (100 mTorr). Fonctionnalisation chimique d'oxyde de graphène par OLA.

Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie Raman à l'état solide a été utilisée pour caractériser la structure cristalline du matériau composite de CuInS_2 /oxyde de graphène réduit, avec l'oxyde de graphène non-fonctionnalisé par OLA. La Figure 4.14c montre le spectre Raman du survol du système composite physisorbé de CuInS_2 /OGr-réd (sans OLA). L'analyse Raman a été réalisée sur un film composite de CuInS_2 /OGr-réd, recuit à 500 °C pendant 3 heures sous vide (100 mTorr). Entre 250 et 2000 cm^{-1} , le spectre montre plusieurs bandes de vibration. Les principales bandes de CuInS_2 apparaissent à 299,86 et 337,0 cm^{-1} (Figure 4.14c). Ces deux bandes caractérisent la structure de CuInS_2 chalcopyrite (CH)-quadratique, elles sont en bon accord avec celles obtenues pour CuInS_2 sans graphène (Figure 4.14a). Le pic situé à environ 300 cm^{-1} (Figure 4.14c) pourrait inclure à la fois les pics A_1 et A_1^* , ce qui laisse croire en la possibilité de coexistence de deux phases, à savoir la phase principale désirée CH-tétraogonale (chalcopyrite-tétraogonale) et la phase Cu-Au (cuivre-or) phase non appropriée pour les applications photovoltaïques.

Ce spectre Raman (Fig. 4.14c) montre aussi la présence de deux pics importants, situés à des valeurs de nombre d'onde élevées par rapport à ceux enregistrés pour CuInS_2 . Ces pics caractérisent le graphène présent dans la composition du film avec le CuInS_2 . Le premier pic intense est situé à 1550 cm^{-1} (pic G) et le second à 1335 cm^{-1} (pic D). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour le graphène seul sans CuInS_2 (Fig. 4.14b). Par ailleurs, une remarque importante est à signaler: lors de l'analyse de CuInS_2 seul, il n'a pas été relevé de bandes Raman au delà de 800 cm^{-1} jusqu'à 2000 cm^{-1} , et de même il n'a pas été enregistré de bandes Raman dans la gamme comprise entre 200 cm^{-1} et 400 cm^{-1} lors de l'analyse du graphène seul (sans CuInS_2). Par contre, lors de l'analyse du système composite, il a été détecté à la fois les bandes caractéristiques de CuInS_2 et du graphène dans les gammes correspondantes.

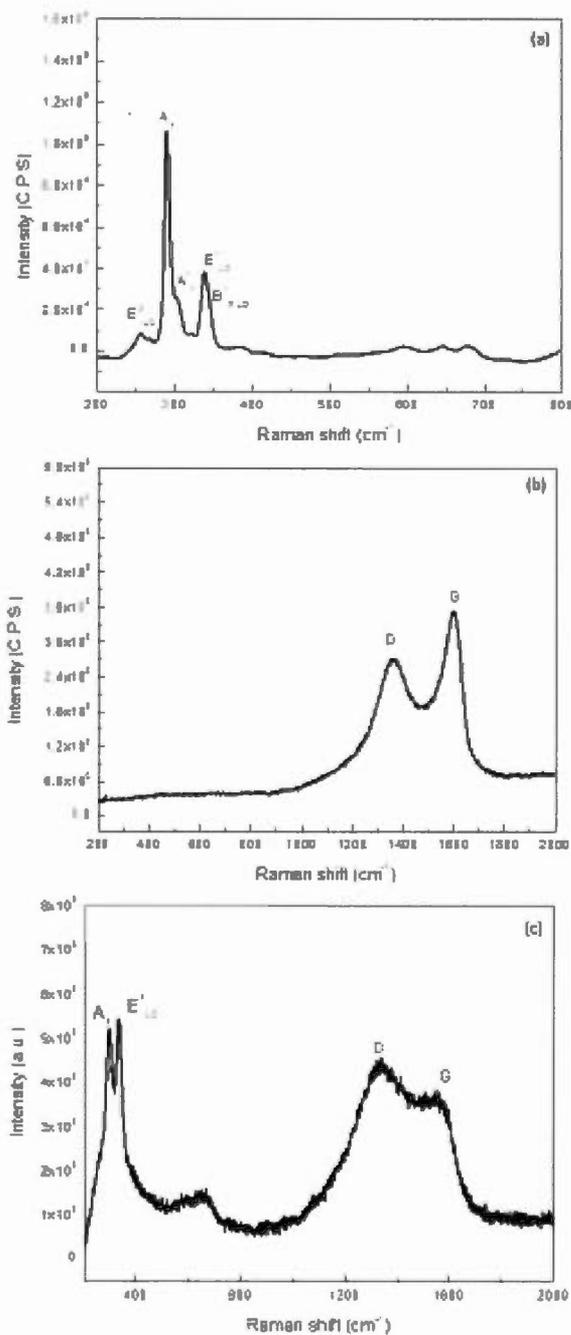


Figure 4.14 Spectres Raman : (a) de CuInS₂(In/Cu=1,05), (b) d'OGr-réd et (c) du système composite CuInS₂(In/Cu=1,05)/OGr-réd(sans OLA), obtenus par recuit à 500 °C durant 03 h sous vide (100 mTorr).

Ces résultats démontrent bien la présence de bandes caractéristiques à la fois du CuInS_2 et du graphène, avec un tout de même important décalage des fréquences vers des valeurs plus élevées pour les bandes du graphène. Ce décalage correspond à un échange d'énergie entre le faisceau lumineux et l'échantillon préparé de $\text{CuInS}_2/\text{OGr}$ -réd; la présence des nanoparticules CuInS_2 adsorbées sur les feuillets de graphène induit ce changement. En résumé, le système composite $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ a été créé avec succès à partir de particules de CuInS_2 et d'oxyde de graphène, suivi d'un traitement thermique.

4.4 Étude des propriétés morphologiques des nanoparticules de CuInS_2 avec et sans TOPO/DT, des feuillets de graphène et des nanosystèmes hybrides de $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ (avec et sans OLA)

Dans cette section du travail, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) ont été principalement employées pour : (i) étudier la forme et la taille des nanoparticules de CuInS_2 issues de la synthèse colloïdale modifiée; (ii) visualiser la morphologie des nanoparticules de CuInS_2 enrobées d'un mélange de ligands organiques de TOPO/DT; (iii) examiner la morphologie des feuillets d'oxyde de graphène avec et sans l'étape de réduction thermique; et (iv) analyser la morphologie des nanoparticules de CuInS_2 adsorbées sur la surface des feuillets de graphène avec et sans fonctionnalisation chimique par oléylamine (OLA).

4.4.1 Étude de la morphologie des particules de CuInS_2 seules

Les Figures 4.15a et 4.15b montrent des microstructures par électrons secondaires des particules de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$; $T_{\text{Syn}}=100$ °C et $t_{\text{Syn}}=8$ h) recuites à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr), obtenues à deux différents

grossissements, $\times 180\,000$ (échelle de 250 nm) et $\times 300\,000$ (échelle de 100 nm), respectivement. Ces photos laissent apparaître des particules semi-sphériques avec une morphologie assez homogène, et un diamètre nanométrique d'environ 20 nm. Ces nanoparticules se trouvent agglomérées les unes contre les autres. Cet effet est causé principalement par l'étape de recuit réalisé à haute température (500 °C). Cette dimension de nanoparticule est un peu supérieure à celle déterminée par DRX (cristallites) pour la même température. Cela pourrait être lié au phénomène d'agrégation de nanoparticules de CuInS_2 , qui pourrait favoriser la formation de grosses particules. Par la suite, des imageries MEB ont été prises avec un plus gros grossissement $\times 350\,000$ (échelle de 50 nm) afin de mieux visualiser la dimension de la nanoparticule la plus petite. Il s'est avéré alors que la résolution de l'image n'était pas meilleure, en raison de la limite de résolution de l'appareil MEB. En raison de cela, la microscopie électronique à transmission a été employée pour déterminer des dimensions jusqu'à des échelles de 5 nanomètres. L'observation a été réalisée sur un film transparent de CuInS_2 déposé sur une grille de Nickel (300 mesh) sur un support de carbone.

Les Figures 4.16a et 4.16b illustrent des images obtenues par MET des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) après une étape de recuit de 500 °C pendant 3 h, à deux différentes échelles nanométriques (50 nm et 5 nm). L'observation de ces microstructures révèle la présence de plusieurs agglomérats ou amas formés de nanoparticules de CuInS_2 . La taille de ces agrégats est d'environ 100 nm à 300 nm et leur forme est variable. Il a été difficile de déterminer la dimension de la nanoparticule seule à l'intérieur de l'agglomérat. Néanmoins, l'observation par MET a permis de visualiser la morphologie de quelques nanoparticules sur les extrémités de ces amas. La taille moyenne déterminée est de

l'ordre de 10 nm, cette valeur concorde assez bien avec celle déjà estimée à travers la diffraction des rayons X (cristallites), pour le même échantillon analysé (12 nm). À travers l'observation MET de haute résolution (échelle de 5 nm), il a été possible de visualiser la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl); la valeur déterminée est de 3,6 Å (Figure 4.16b-1'encart). Cette valeur est comparable à celle déjà déterminée par diffraction des rayons X (3,2 Å), qui correspond au plan (112).

Par conséquent, la méthode modifiée de synthèse colloïdale de CuInS_2 a permis de former des nanoparticules avec une morphologie appropriée (forme semi-sphérique et taille de 10 nm) pour leur attachement efficace sur des feuillets de graphène et pour leur application comme électrode dans une cellule photovoltaïque électrochimique. Néanmoins, ces nanoparticules se trouvent agglomérées, ce qui risque de favoriser davantage la formation des joints de grains qui sont souvent des sites de recombinaison des paires électrons/trous (e^-/h^+).

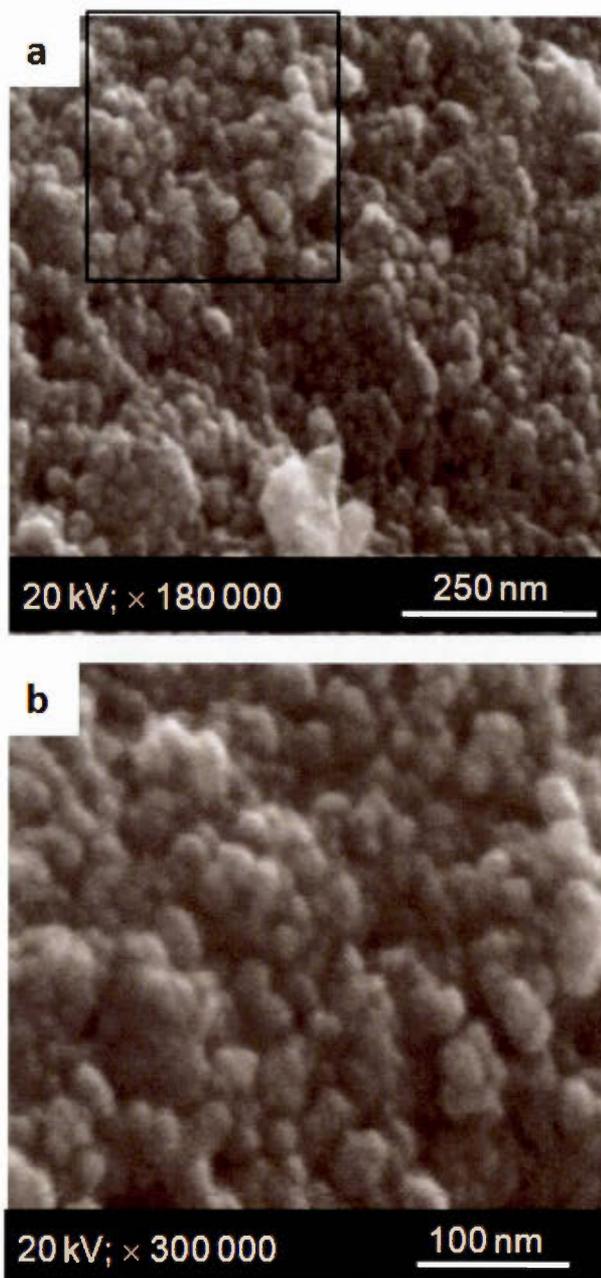


Figure 4.15 Images MEB de particules de CuInS₂ (In/Cu=1,05, T_{Synt.}=100 °C, t_{Synt.}=8 h) traitées à 500 °C pendant 3 heures sous vide (100 mTorr), à deux grossissements : (a) ×180 000 et (b) ×300 000.

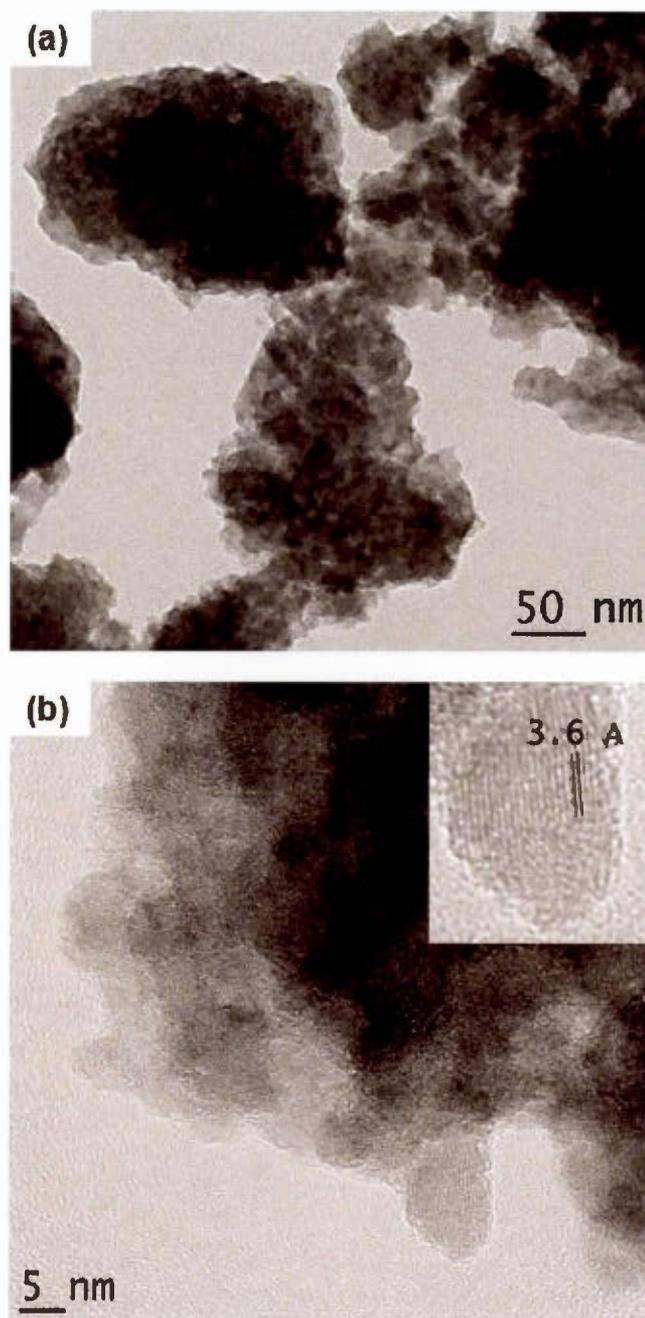


Figure 4.16 Images MET des particules de CuInS₂ (In/Cu=1,05, T_{Synt}=100 °C, t_{Synt}=8 h) traitées à 500 °C pendant 3 heures, sous vide (100 mTorr) : (a) échelle de 50 nm et (b) échelle de 5 nm.

4.4.2 Étude de la morphologie des particules de CuInS_2 enrobées d'un mélange de ligands organiques TOPO/DT

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour caractériser la morphologie des particules de CuInS_2 enrobées d'un mélange organique de TOPO/DT. En effet, l'ajout de TOPO/DT permet de contrôler leur agglomération lors de la synthèse colloïdale suivie d'une étape de recuit. La Figure 4.17 illustre la morphologie des échantillons de CuInS_2 sans et avec l'addition de TOPO/DT (50 eq/25 eq). La comparaison des deux microstructures permet d'évaluer principalement l'influence de TOPO/DT sur l'agrégation des nanoparticules, mais il faudrait aussi considérer l'influence des paramètres de synthèse et de recuit qui sont : ($T_{\text{syn.}} = 100$ °C, $t_{\text{syn.}} = 8$ h et $T_{\text{rec.}} = 500$ °C, $t_{\text{rec.}} = 3$ h) pour CuInS_2 et ($T_{\text{syn.}} = 175$ °C, $t_{\text{syn.}} = 8$ h et $T_{\text{rec.}} = 250$ °C, $t_{\text{rec.}} = 3$ h) pour le cas de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO/DT}$ (ce choix de température de recuit a été fixé pour prévenir la décomposition de TOPO et DT). En effet, les nanoparticules de CuInS_2 sans TOPO/DT, et sous l'effet du recuit, se trouvent agglomérées pour former de gros amas qui renferment des nanoparticules condensées (Figure 4.17a), alors qu'avec l'ajout de TOPO/DT et sous l'influence de températures de recuit inférieures à celles réalisées pour CuInS_2 , ces mêmes amas se trouvent moins compacts, enfermant des nanoparticules bien séparées (Fig. 4.17b). Donc, l'addition de TOPO/DT et l'emploi de températures de recuit pas trop élevées semblent avoir un impact sur l'agrégation des nanoparticules: ces dernières ont une forme semi-sphérique et leur taille varie de 5 nm à 10 nm.

La Figure 4.18 présente trois microstructures, obtenues à partir d'un microscope électronique à transmission à haute résolution (échelle de 5 nm), d'échantillons de CuInS_2 (500 °C, 3 h) et de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO/DT}$ (250 °C, 3 h) avec différents équivalents molaires de TOPO/DT (25eq/25eq et 50eq/25eq). Sans l'addition de TOPO/DT (Figure 4.18a), les nanoparticules semblent agglomérées, ce qui rend difficile leur visualisation dans le volume de l'agglomérat, hormis les contours des amas (absence de couche de ligand organique et effet de la température

de recuit). Avec l'ajout de TOPO/DT et l'emploi de températures de recuit moins élevées (Figures 4.18b et 4.18c), les nanoparticules apparaissent moins agglomérées, et leur séparation semble bien meilleure avec un taux croissant de TOPO (50eq versus 25eq). À la lumière de ces résultats, il semble que l'ajout de tensioactifs lors de l'étape de synthèse permet de contrôler l'agglomération des nanoparticules et que le taux croissant de TOPO permet de mieux capter la surface de la nanoparticule.

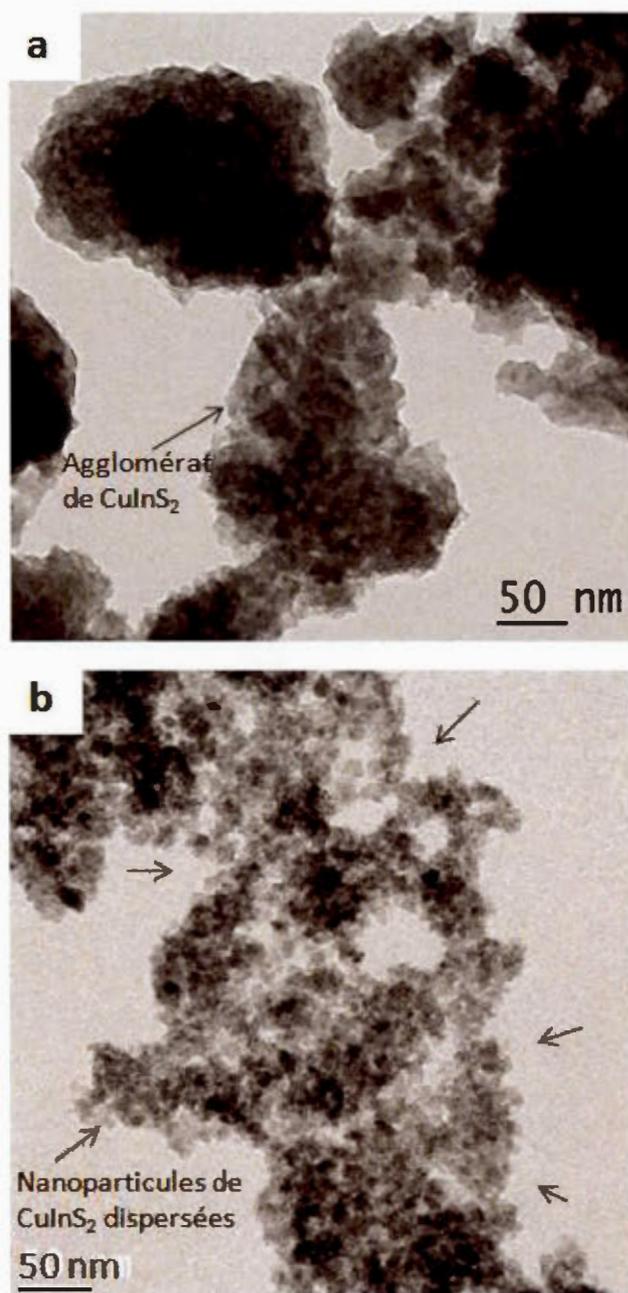


Figure 4.17 Images MET (échelle de 50 nm) de particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$) (a) sans et (b) avec TOPO/DT (50eq/25eq), respectivement, avec un recuit à 500 °C et 250 °C, pendant 3 heures.

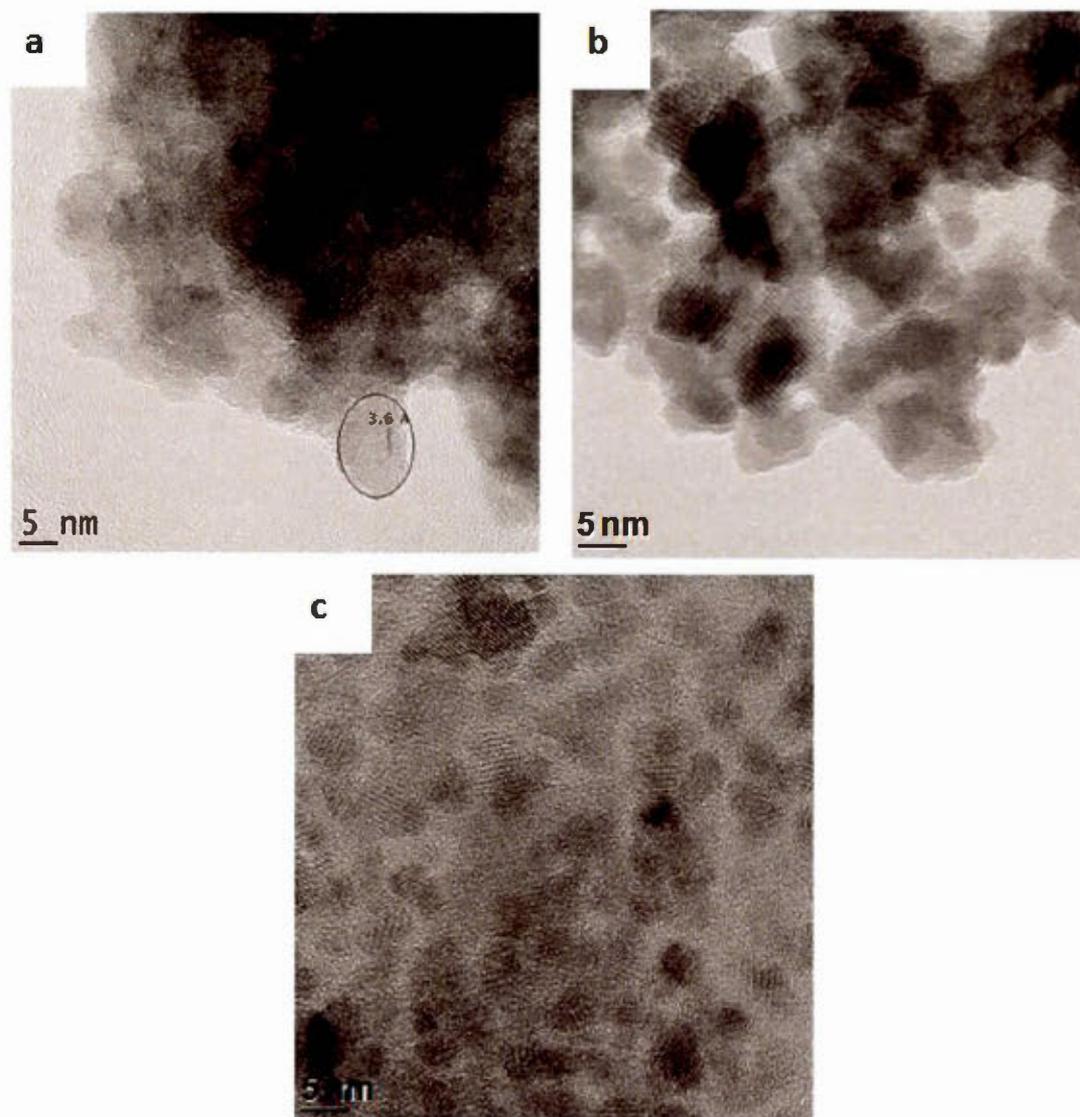


Figure 4.18 Images MET (échelle de 5 nm) de nanoparticules de CuInS₂ sans et avec TOPO/DT obtenues après un traitement thermique à 175 °C pendant 8 heures : (a) 0 eq/0 eq, (b) 25 eq/25 eq et (c) 50 eq/25 eq.

4.4.3 Étude de la morphologie du graphène seul

La microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) ont été employées pour visualiser la morphologie d'un film de graphène et de son oxyde, et de déterminer ainsi la présence d'éventuels défauts physiques dans la structure des films d'oxyde de graphène avant et après l'étape de réduction thermique. D'autre part, le profil d'épaisseur du film de graphène a été déterminé par microscopie à force atomique (AFM) et profilométrie.

Pour ce qui est de l'analyse par microscopie optique et l'analyse MEB, des films épais (de quelques μm) de graphène (appelé aussi oxyde de graphène réduit) ont été obtenus par dépôt par étalement direct d'une solution d'oxyde de graphène sur un substrat de SiO_2/Si et d'ITO/verre, respectivement, suivi d'une étape de séchage et de réduction thermique à haute température ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h et sous vide). La Figure 4.19 présente une image optique d'un film d'oxyde de graphène réduit sur substrat d'oxyde de silicium/silicium (SiO_2/Si). L'observation permet de visualiser un dépôt quasi-continu sur une échelle de $10\text{ }\mu\text{m}$ avec la présence de quelques défauts physiques à la surface du film. La flèche (1) indique l'extrémité du film avec le substrat, où des irrégularités du dépôt sont de plus en plus présentes; au centre du film, il y a quelques défauts qui se manifestent sous forme de rides (flèche 2) et de fissures (flèche 3). Ces défauts, présents dans la structure du film de graphène, sont issus, entre autres, des traitements thermiques réalisés sous pressions et température élevées. La Figure 4.19b montre une photographie du film de graphène formé sur un substrat de verre/ITO, où apparaît visible la limite entre le film d'OGr-réd de coloration gris foncé et le support transparent d'ITO.

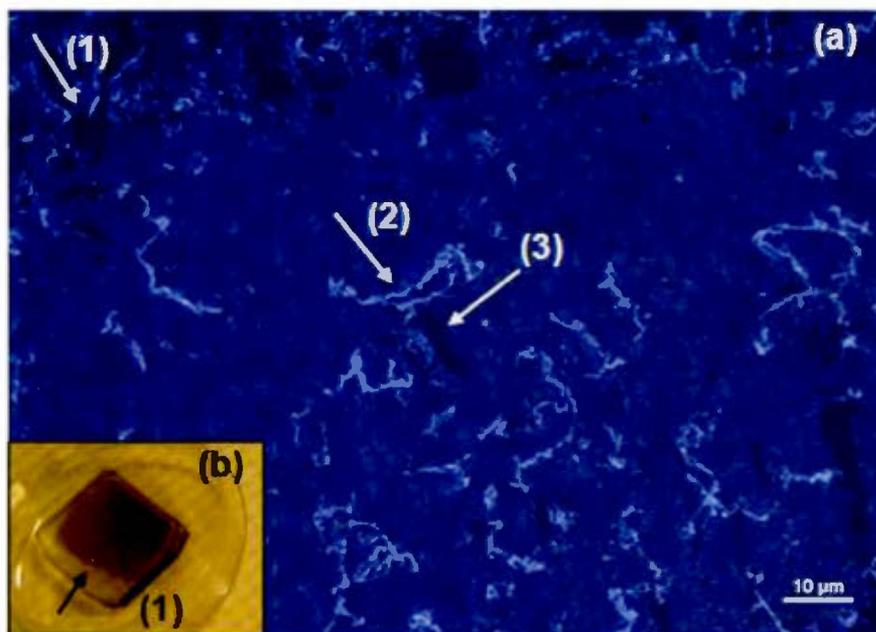


Figure 4.19 (a) Image en microscopie optique d'un film d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) sous vide (500 °C, 3 h) sur substrat SiO₂/Si, où (1), (2) et (3) représentent les positionnements des flèches indiquant la présence de défauts physiques à la surface du film; et l'encart (b) représente une photographie du même film d'oxyde de graphène réduit, sur substrat d'ITO/verre, où (1) représente l'extrémité du film OGr-réd.

Afin de bien sonder la morphologie du film d'oxyde de graphène réduit, une observation par MEB a été faite selon différents grossissements : $\times 4\,500$, $\times 9\,000$, $\times 15\,000$ et $\times 35\,000$. La Figure 4.20 montre des images MEB du film de graphène formé par dépôt direct sur substrat d'ITO. Ces micrographies laissent apparaître des images ayant des contrastes assez homogènes avec la présence d'une structure ridée sur certaines zones analysées du film de graphène (Fig. 4.20a et 4.20b). Un relief ondulé avec de petites hauteurs et de faibles dépressions à la surface est observé aux Figures 4.20c et 4.20d. Cet effet est causé principalement par l'étape de réduction

thermique (500 °C durant 3 h, sous vide) et par le processus d'exfoliation chimique de l'oxyde de graphite pour former l'oxyde de graphène. Ce phénomène concorde assez bien avec les résultats Raman préliminaires, qui démontrent en effet la présence d'un pic Raman "D" intense bien déterminé, situé à environ 1350 cm^{-1} . Rappelons que l'apparition de ce pic Raman a été attribuée à la coexistence de défauts de structure de carbone dans le réseau du graphène; ces défauts peuvent être de nature physique et/ou chimique. Un autre paramètre pourrait aussi être à l'origine de cette tendance des feuillets de graphène à se replier. Comme il est connu dans la littérature, les feuillets de graphène synthétisés seuls et par voie chimique, ayant de faibles dimensions (on parle de flocons), ont tendance à s'agréger et à former ainsi des plis et des couches interpénétrées entre elles. Dans le cas de la présence de nanoparticules inorganiques et/ou de ligands organiques adsorbées à leur surface, ces feuillets de graphène vont rester plutôt allongés et bien séparés [136], [137]. Ce phénomène sera examiné par la suite lors de la caractérisation structurale du nouveau système composite de nanoparticules de CuInS_2 /graphène.

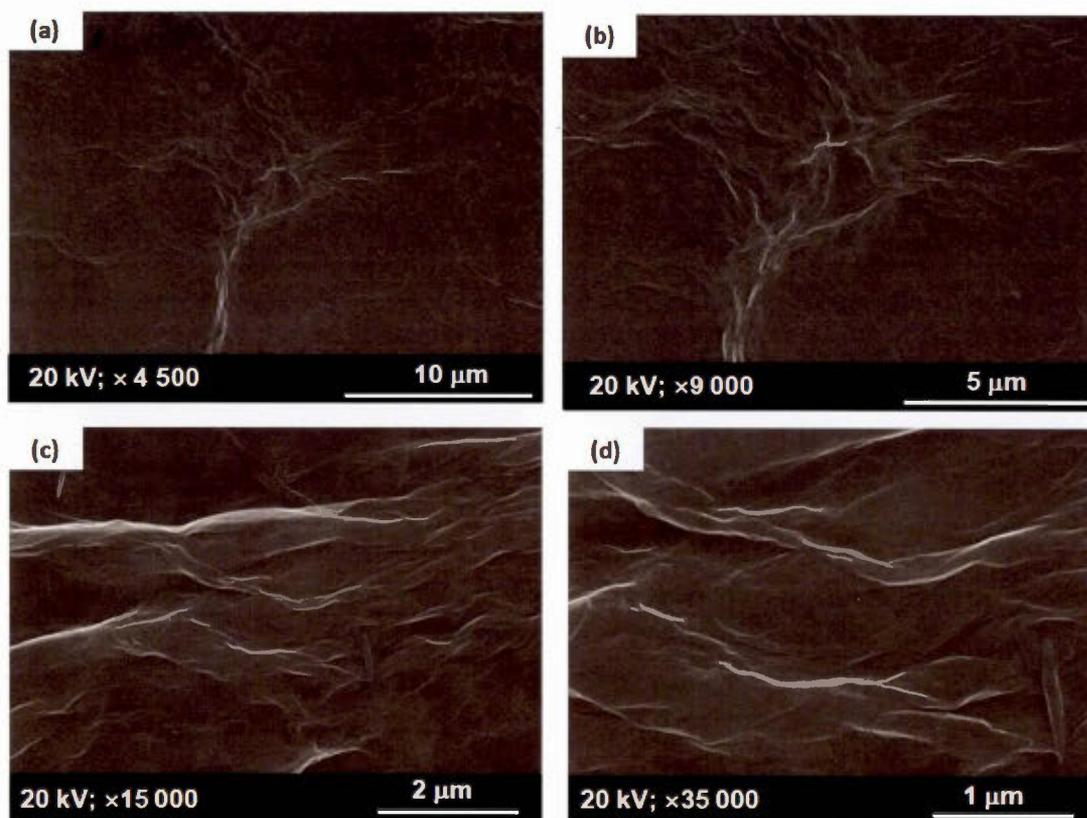


Figure 4.20 Images en microscopie électronique à balayage (MEB) de film d'oxyde de graphène réduit sur substrat d'ITO, selon le procédé de dépôt par étalement direct, à différents grossissements : (a) $\times 4\,500$; (b) $\times 9\,000$; (c) $\times 15\,000$ et (d) $\times 35\,000$.

Pour l'analyse MET, des films ultra-minces (quelques centaines de nanomètres) et transparents d'oxyde de graphène (OGr) et d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) ont été formés sur des grilles de Nickel (300 mesh), par simple trempage des grilles dans une solution d'OGr et d'OGr-réduit, suivie d'une étape de séchage. Les Figures 4.21a, 4.21b et 4.21c montrent des images MET du film d'oxyde de graphène à différents grossissements, soient $0,5\ \mu\text{m}$, $100\ \text{nm}$ (analyse prise au centre

du film) et 100 nm (analyse effectuée à l'extrémité du film), respectivement. Les images 4.21d, 4.21e et 4.21f représentent le film d'oxyde de graphène réduit sur une échelle de 0,5 μm , 200 nm et 100 nm, respectivement. Ces images laissent apparaître des feuillets d'oxyde de graphène quasi-transparents dans certaines régions; cela pourrait être attribué à la réussite du processus d'exfoliation chimique du graphite pour former l'oxyde de graphite, puis par la suite l'oxyde de graphène. Par ailleurs, les feuillets d'oxyde de graphène réduit sont moins transparents et présentent des surfaces ayant plus de rides et froissements que celles observées pour le cas d'OGr, ce qui pourrait être lié à l'effet du traitement thermique réalisé à haute température. Généralement, la réduction thermique ne modifie pas l'aspect du film, mais peut entraîner certains défauts physiques (comme la formation de fissures et rides sur les feuillets de graphène).

À partir de ces microstructures, il apparaît que les feuillets de graphène et de son oxyde présentent de faibles dimensions, inférieures à 1 μm (Fig. 4.21a et 4.21d), ce qui signifie que la méthode chimique employée dans ce travail permet la formation de petites surfaces de graphène; on parle souvent de "flocons de graphène". Sur certains feuillets, des fissures démarquent des trous à leur surface (Fig. 4.12a); ceci est dû principalement aux effets associés à l'oxydation chimique (des liens sp^2 sont brisés et des liens sp^3 sont générés). Aussi, tel que mentionné précédemment, les échantillons d'oxyde de graphène réduit (OGr-réduit) comptent plus de replis des feuillets que ceux observés pour l'oxyde de graphène (OGr). En effet, il semble que l'étape d'oxydation chimique introduit des défauts dans la structure du graphène, et lors de la réduction thermique, cela affectera le réseau de carbone. Néanmoins, l'analyse par diffraction électronique sur une région sélectionnée du film d'OGr-réduit permet de visualiser le patron de diffraction électronique présenté à la Figure 4.21g, où apparaît clairement visible un motif de points de symétrie hexagonale,

correspondant à la symétrie du graphène où l'arrangement des atomes de carbone forme un réseau hexagonal. Ce résultat suggère la réussite de l'exfoliation chimique du graphite pour produire des flocons d'oxyde de graphène, qui par réduction thermique forme des feuillets d'oxyde de graphène réduit.

La Figure 4.21h montre le profil d'épaisseur du film d'oxyde de graphène réduit obtenu à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM); la valeur obtenue est de l'ordre de 5 nm. Cette valeur est un peu supérieure à l'épaisseur obtenue pour une monocouche d'un film d'oxyde de graphène (1,3 nm) sur substrat de SiO₂ [138]. Ces résultats laissent imaginer des régions avec monocouches de graphène et d'autres avec plus d'une couche (deux ou trois couches). Il pourrait s'agir des régions où il y a chevauchement de feuillets d'OGr, liées à la méthode employée pour préparer le graphène.

Ces résultats concordent avec les résultats Raman qui démontrent, à partir de la forme, de la position et de la largeur à mi-hauteur des pics principaux (D, G et 2D), que le graphène obtenu par réduction thermique de son oxyde est de nature multicouches (LHM= 65 cm⁻¹, ce qui pourrait correspondre à deux ou trois couches de graphène; rappelons que la valeur de LHM pour une monocouche de graphène est de 35 cm⁻¹) [128-130].

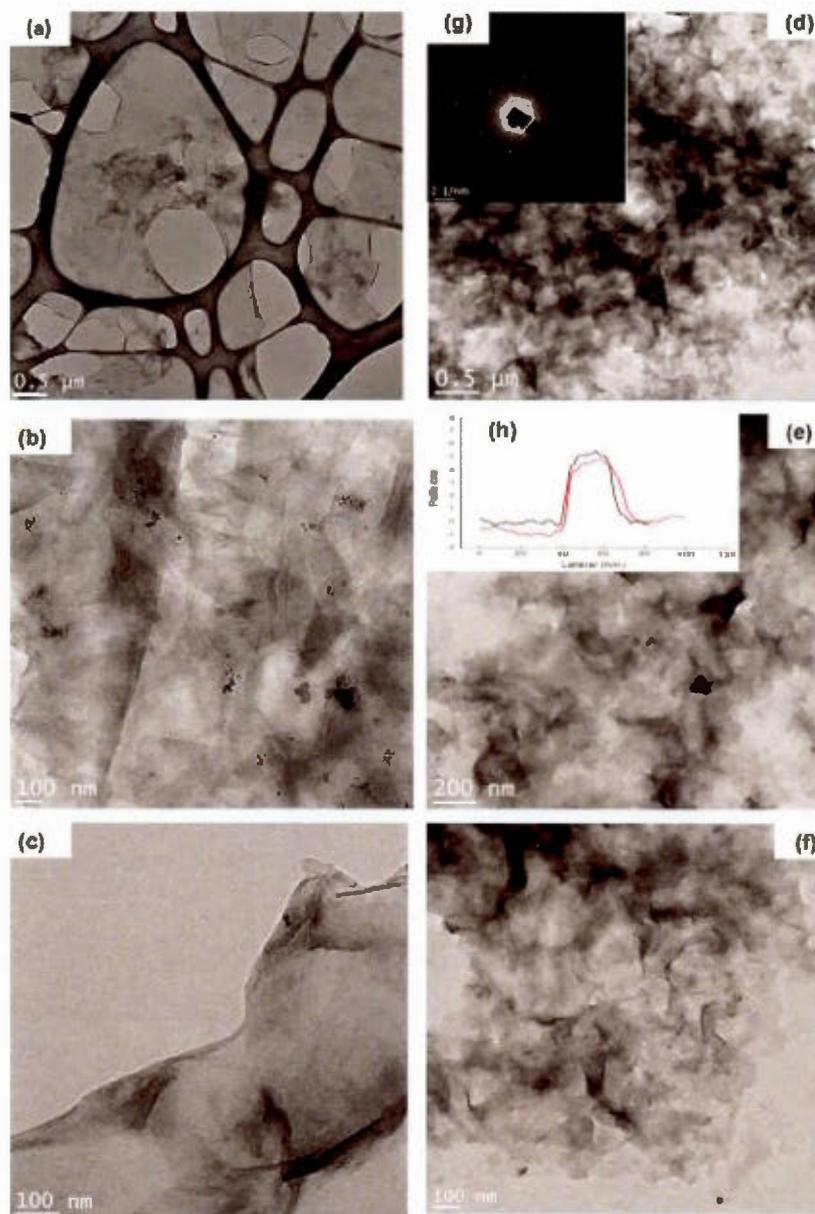


Figure 4.21 Images MET de feuillets d'oxyde de graphène : (a) 0,5 μm, (b) 100 nm au centre du feuillet d'OGr et (c) 100 nm sur l'extrémité du film d'OGr ; et d'oxyde de graphène réduit: (d) 0,5 μm, (e) 200 nm et (f) 100 nm; (g) image par diffraction électronique d'OGr-réd et (h) profil d'épaisseur du film d'OGr-réd obtenu par analyse par microscopie à force atomique (AFM).

4.4.4 Étude de la morphologie des particules de CuInS_2 adsorbées sur des feuillets de graphène, avec et sans fonctionnalisation par OLA (*Méthodes B et C*)

Les propriétés morphologiques du système composite CuInS_2 /graphène (avec et sans fonctionnalisation du graphène par OLA) ont été déterminées par microscopie électronique à transmission. La Figure 4.22 présente des images MET du système hybride CuInS_2 (In/Cu=1,05)/OGr-réd (sans OLA) recuit à 500 °C durant 3 h, à différents grossissements : 200 nm, 100 nm, 50 nm, 20 nm et 5 nm. L'observation de ces microstructures permet de visualiser des nanoparticules semi-sphériques de dimension d'environ 10 nm (Figures 4.22c, 4.22d, 4.22e et 4.22f). Ces nanoparticules de CuInS_2 (selon les résultats cristallins) semblent être plus au moins réparties (Fig. 4.22a et 4.22b) sur les feuillets de graphène. Il semble que la présence de feuillets de graphène permette un certain contrôle de l'agglomération des nanoparticules de CuInS_2 (cet effet est analogue à celui observé pour les nanoparticules de CuInS_2 captées par le mélange de TOPO/DT) et vice-versa, la présence des nanoparticules adsorbées sur les feuillets de graphène empêche ces feuillets de se replier. Par ailleurs, il apparaît, dans certaines régions, des feuillets de graphène densément recouverts par ces nanoparticules (Fig. 4.22b), ce qui laisse croire que les nanoparticules ne sont pas uniformément réparties sur les couches de graphène. Néanmoins, le système composite (CuInS_2 /OGr-réd) une fois formé semble être stable: il peut résister à des traitements comme les traitements sous ultrasons et les traitements thermiques réalisés dans un four sous vide à haute température (500 °C, 3 h, 100 mTorr). Il n'y a pas eu de phénomène de désorption de nanoparticules de CuInS_2 des feuillets d'OGr-réd.

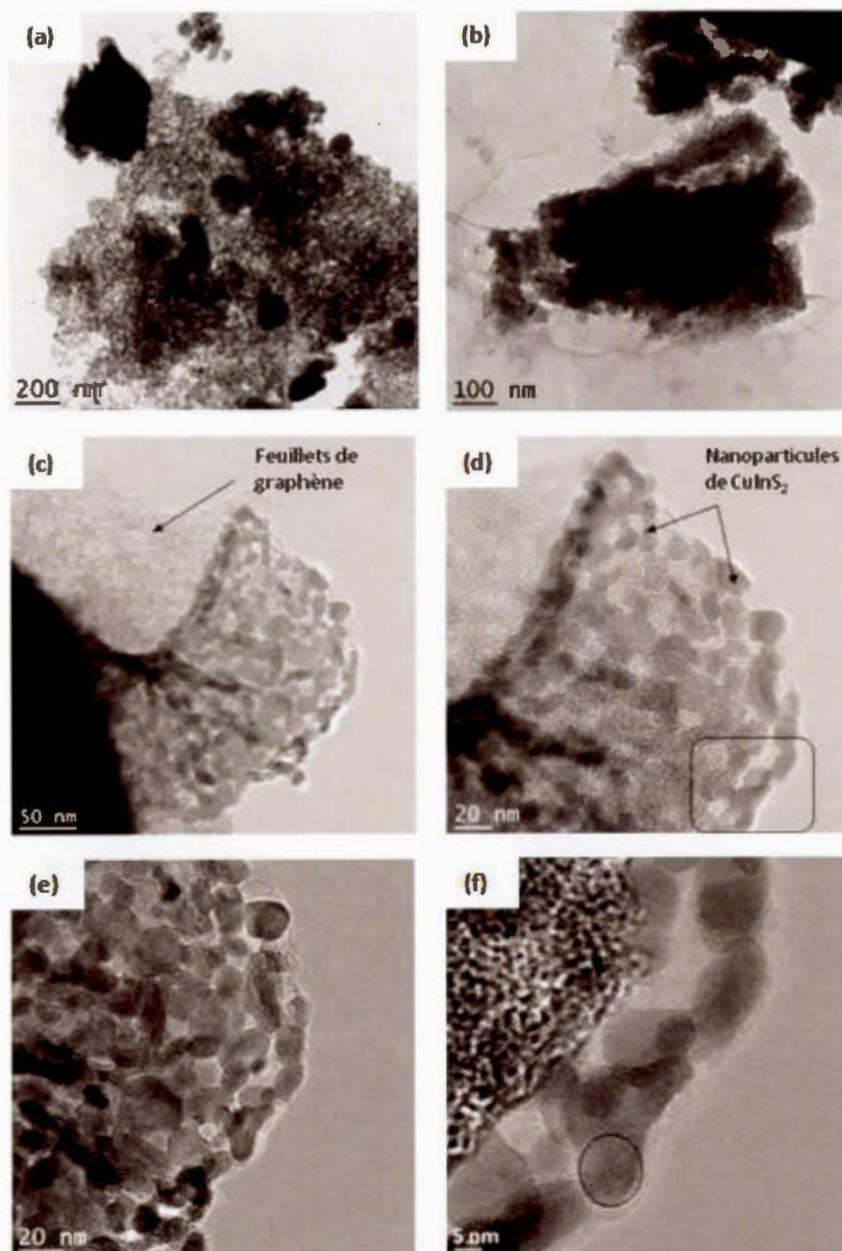


Figure 4.22 Images MET du système composite CuInS₂ (In/Cu=1,05)/OGr-réd (sans OLA), recuit à 500 °C durant 3 h sous vide, à différentes échelles : (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm, (d) et (e) 20 nm, et (f) 5 nm.

La Figure 4.23 montre des images MET du système hybride CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$)/OGr-réd (avec l'oxyde de graphène fonctionnalisé par OLA) recuit à 500 °C pendant 3 h. L'analyse MET a été réalisée sur film mince transparent formé sur des grilles de Nickel (300 mesh), selon différentes échelles : 5 nm, 20 nm, 50 nm et 100 nm. Le système composite est formé à partir du précurseur de CuInS_2 et de l'oxyde de graphène fonctionnalisé par OLA dans le *N*-méthylimidazole comme solvant et le toluène comme co-solvant. Ces images MET laissent apparaître des feuillets de graphène qui semblent quasi-transparents, uniformément chargés par des nanoparticules semi-sphériques de CuInS_2 . Ces feuillets de graphène sont bien allongés, il n'y pas été relevé de rides ou de froissement important des feuillets. Par ailleurs, les nanoparticules se trouvent nettement séparées et réparties sur les feuillets de graphène (Figure 4.23c et 4.23d). En effet, on arrive facilement à distinguer la forme et la taille d'une nanoparticule seule isolée (Figures 4.23a et 4.23b). Ces résultats sont extrêmement intéressants, ils démontrent la capacité du graphène (fonctionnalisé par OLA) à contrôler de façon assez efficace le phénomène d'agglomération des nanoparticules, nettement meilleur que celui d'un mélange de ligands organiques (TOPO/DT) qui captent la surface de la nanoparticule, ou même que celui du graphène sans la fonction OLA. Il y a donc un grand intérêt à employer le graphène comme matrice pour ces nanoparticules semi-conductrices, et surtout le graphène fonctionnalisé par oléylamine (OLA). Par ailleurs, les feuillets de graphène ne semblent pas agrégés mais plutôt étendus et quasi-transparents; ils ne portent pas de rides ou de froissements, ce qui laisse croire à la formation d'une monocouche ou bicouches de graphène. Il semble donc que les nanoparticules de CuInS_2 soient uniformément dispersées lorsqu'il s'agit du système CuInS_2 /OGr-réd-OLA. Ce résultat pourrait être lié à la présence des fonctions amines adsorbées à la surface de l'oxyde de graphène, qui vont servir à créer des sites de fixation des nanoparticules à la surface du graphène.

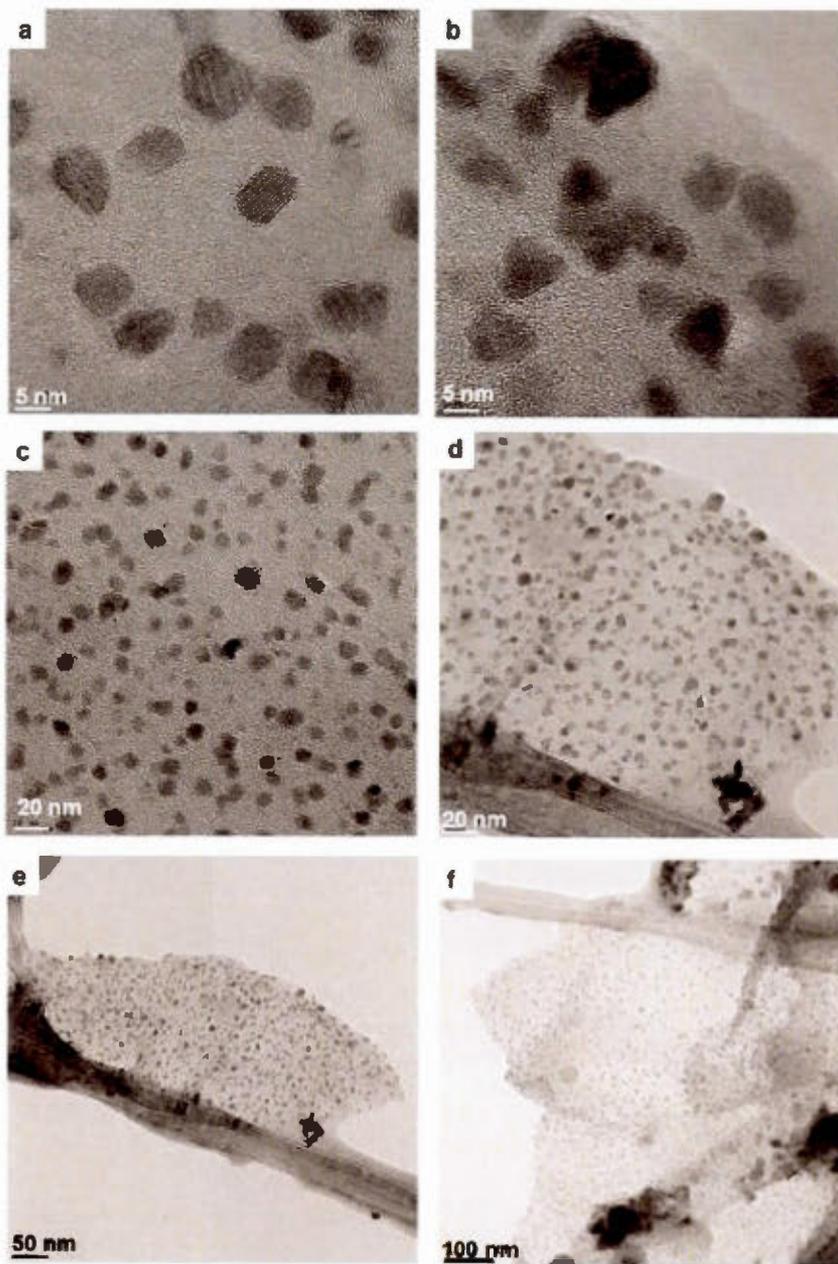


Figure 4.23 Images MET du système composite de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$)/OGr-réd (avec OLA) recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ durant 3 h, à différentes échelles : (a) et (b) 5 nm, (c) et (d) 20 nm, (e) 50 nm et (f) 100 nm.

4.5 Étude des propriétés chimiques de CuInS_2 , de $\text{CuInS}_2/\text{TOPO}/\text{DT}$, de graphène et de son oxyde, et de système composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA)

Cette section du travail vise à déterminer la composition chimique des particules de CuInS_2 en volume et en surface, la composition des particules de CuInS_2 entourées d'un mélange mixte de ligands organiques TOPO/DT, la composition chimique du graphène et de son oxyde, et la composition des particules de CuInS_2 adsorbées sur feuillet d'oxyde de graphène réduit (graphène) avec et sans OLA. Pour ce faire, plusieurs méthodes spectroscopiques ont été employées, entre autres, la spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX), la spectroscopie d'émission atomique à la flamme (AES), la spectroscopie du photoélectron X (XPS) et la spectroscopie infrarouge.

4.5.1 Composition chimique des particules de CuInS_2 avec et sans TOPO/DT

L'analyse par EDX permet de déterminer la composition chimique en volume des particules de CuInS_2 et cela de manière semi-quantitative. Les espèces détectées sont constituées principalement par le cuivre, l'indium et le soufre. Pour déterminer les rapports atomiques In/Cu/S, il a été choisi de fixer arbitrairement le cuivre à 1 et de quantifier l'indium et le soufre par rapport à celui-ci. Le Tableau 4.10 présente ces rapports atomiques pour les particules de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100\text{ °C}$ et $t_{\text{syn.}}=8\text{ h}$) sans et avec l'étape de recuit à différentes températures (300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C) pendant 3 h sous vide (100 mTorr). Les ratios In/Cu et S/Cu ne semblent pas être très affectés par la température de recuit employée, notamment pour les températures allant de 300 °C à 500 °C. À 600 °C, il a été relevé un certain déficit qui touche essentiellement le soufre; cela laisse suggérer qu'il y a eu une perte de soufre sous l'effet de la température élevée employée lors du recuit. Ce résultat est supporté, du moins en partie, par la perte de masse (2 %) déterminée par ATG entre 400 °C et

700 °C. Néanmoins, pour l'ensemble des résultats EDX obtenus, un excès d'indium de 4 % à 6 % a été déterminé, ce qui concorde assez bien avec l'excès induit lors de la synthèse colloïdale basé sur le calcul théorique (5 %). Ces résultats semblent être légèrement inférieurs (mais qui reflètent cependant un niveau de dopage acceptable) à ceux obtenus par Courtel *et al.*, pour lesquels les taux de dopage atteignaient des valeurs jusqu'à 8 % pour les échantillons recuits à 500°C [79], [80]. Il apparaît évident que les paramètres de synthèse affectent peu ou pas le pourcentage d'indium, par contre des températures de recuit élevées influencent notamment le soufre.

Tableau 4.10 Rapports atomiques obtenus par mesures EDX, du volume des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn.}}=100$ °C, $t_{\text{syn.}}=8$ h) sans et avec l'étape de recuit sous vide (100 mTorr) pendant 3 h, à différentes température de recuit (de 300 °C à 600 °C). Les ratios Cu/In/S sont déterminés pour un seul échantillon obtenu pour chaque température de recuit.

Température de recuit	% Cuivre	% Indium	% Soufre	Cu/In/S
Sans recuit	24,8	26,5	48,6	1/1,07/1,96
300 °C	24,4	25,8	49,8	1/1,05/2,04
400 °C	24,7	25,7	49,5	1/1,04/2,01
500 °C	24,4	25,9	49,6	1/1,06/2,03
600 °C	25,6	25,9	47,7	1/1,04/1,86

Le Tableau 4.11 donne les pourcentages atomiques des éléments de Cu, In et S pour des particules de stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{In}_y\text{S}_{2.1}$ ($y=1,000$; $1,025$; $1,050$; $1,075$; $1,100$ et $1,125$) recuites à 500°C durant 3 h sous vide (100 mTorr). Les résultats montrent des excès d'indium de 6 % à 13 % par rapport au cuivre, en relativement bon accord avec l'excès induit lors de la synthèse ($\text{In}/\text{Cu} = 2,5$ % à 12,5 % basé sur les calculs théoriques).

Les méthodes plus standards employées pour préparer le CuInS_2 , à savoir les méthodes chimiques, physiques et électrochimiques [43], [44], donnent lieu souvent à des particules avec un excès de cuivre, et cela malgré le fait que l'indium soit utilisé avec excès lors de la synthèse. Dans des travaux antérieurs réalisés dans le laboratoire sur l'électrodéposition de CuInS_2 [46], [45], un excès de cuivre de 20 % à 40 % a été déterminé, et cela malgré le fait que la solution de déposition soit riche en indium. Afin d'obtenir des particules avec un excès en indium, un traitement chimique au KCN est généralement utilisé. Ceci permet d'éliminer l'excès de cuivre, favorisant ainsi une semi-conductivité de type n . Néanmoins, ce traitement peut attaquer le CuInS_2 pour former In_2S_3 , ce qui limite l'utilisation de ce traitement.

La méthode de synthèse colloïdale de CuInS_2 , développée antérieurement au laboratoire [79], est une méthode intéressante qui permet de former des particules de CuInS_2 avec un excès d'indium dans la structure. Dans ce travail, le matériau semi-conducteur a été dopé davantage avec de l'indium, avec un très bon contrôle de la stœchiométrie, d'où l'intérêt de la méthode modifiée.

Tableau 4.11 Rapports atomiques obtenus par mesures EDX, du volume des particules de stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{In}_y\text{S}_{2,1}$ ($y=1,000$; $1,025$; $1,050$; $1,075$; $1,100$ et $1,125$) avec l'étape de recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr). Les ratios Cu/In/S sont déterminés pour un seul échantillon obtenu pour chaque rapport atomique In/Cu.

Rapports atomiques Cu/In/S	% Cuivre	% Indium	% Soufre	Cu/In/S
1/1,000/2,1	26,2	26,1	47,6	1/0,90/1,81
1/1,025/2,1	25,2	27,1	47,6	1/1,07/1,89
1/1,050/2,1	24,4	25,9	49,6	1/1,06/2,03
1/1,075/2,1	23,4	25,8	50,9	1/1,10/2,17
1/1,100/2,1	23,5	26,6	49,8	1/1,13/2,12
1/1,125/2,1	24,9	27,2	47,9	1/1,09/1,92

Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie d'émission atomique à la flamme (AES) a été employée pour déterminer de façon quantitative le rapport atomique In/Cu dans le volume des particules de CuInS_2 . Le Tableau 4.12 permet de comparer les résultats d'AES par rapport à ceux obtenus par EDX, et cela pour la même stœchiométrie de CuInS_2 analysée. Cette mesure d'AES permet d'analyser seulement les éléments métalliques, dans ce cas le cuivre et l'indium. Dans l'ensemble, les rapports atomiques In/Cu obtenus par AES et EDX sont assez proches, et surtout relativement comparables aux ratios nominaux. Le pourcentage d'indium quantifié dans le volume de particules de CuInS_2 varie de 7 % à 17 % selon les mesures AES, ce qui exprime un certain écart par rapport à la composition nominale (de 5 % à 10 %). Néanmoins l'ordre de grandeur est plus ou moins conservé. Ce résultat exprime bien l'excès d'indium par rapport au cuivre, ce qui suggère un dopage de type n , une propriété extrinsèque du semi-conducteur qui sera vérifiée par les mesures d'impédance électrochimique dans le chapitre V.

Tableau 4.12 Rapports atomiques obtenus par mesures EDX et AES, du volume des particules de CuInS_2 ($y=1,000$; $1,050$; $1,100$ et $1,125$) sans (100 °C, 8 h) et avec l'étape de recuit sous vide (100 mTorr) pendant 3 h, à 500 °C.

	Rapports théoriques	EDX	AES-ICP*
Cu/In/S*	1/1,000/2,1	1/0,90/1,81	1/0,75
Cu/In/S*	1/1,050/2,1	1/1,06/2,03	1/1,07
Cu/In/S*	1/1,100/2,1	1/1,13/2,12	1/1,17
Cu/In/S*	1/1,125/2,1	1/1,09/1,92	-

* : Le soufre n'a pas été analysé par AES

- : Le ratio atomique $\text{In/Cu}=1,125$ n'a pas été analysé par AES

L'analyse EDX a été aussi employée pour déterminer la composition chimique des particules de CuInS_2 enrobées du mélange de ligands organiques TOPO/DT. La Figure 4.24 montre un spectre EDX de l'échantillon de CuInS_2 synthétisé avec 25 équivalents molaires de TOPO et 25 équivalents molaires de DT, pour un équivalent molaire de précurseur de CuInS_2 (LiInS_2). L'analyse a permis de détecter la présence de trois éléments, à savoir le cuivre, l'indium et le soufre, qui constituent le CuInS_2 . Le carbone, l'oxygène et les traces de phosphore proviennent de la TOPO et/ou de la DT. Les pourcentages de carbone, d'oxygène et de phosphore sont respectivement de 74 %, 3,1 % et 5,5 %. Ces pourcentages semblent importants par rapport aux éléments constituant le CuInS_2 (les pourcentages de Cu, In et S sont respectivement de 4,7 %, 4,2 % et 8,5 %). Cela est dû à l'excès de TOPO/DT employé lors de la synthèse pour contrôler l'agglomération des nanoparticules. Pour cet échantillon de CuInS_2 /TOPO/DT, il semble avoir plutôt un excès de cuivre par rapport à l'indium ($\text{In/Cu}=0,89$), et cela malgré que l'indium soit en excès de 5 % (basé sur les calculs théoriques); il ne semble pas bien inséré dans la structure comme pour le cas de CuInS_2 sans TOPO/DT. Cela signifie que la présence de cette couche organique

pourrait empêcher le dopage par de l'indium, ce qui pourrait freiner ou ralentir le transport de porteurs de charges, et par conséquent pourrait être néfaste pour les performances de l'électrode. Par conséquent, il faudrait reconsidérer le nombre d'équivalents molaires de TOPO/DT, employer plutôt de faibles valeurs (< 25eq).

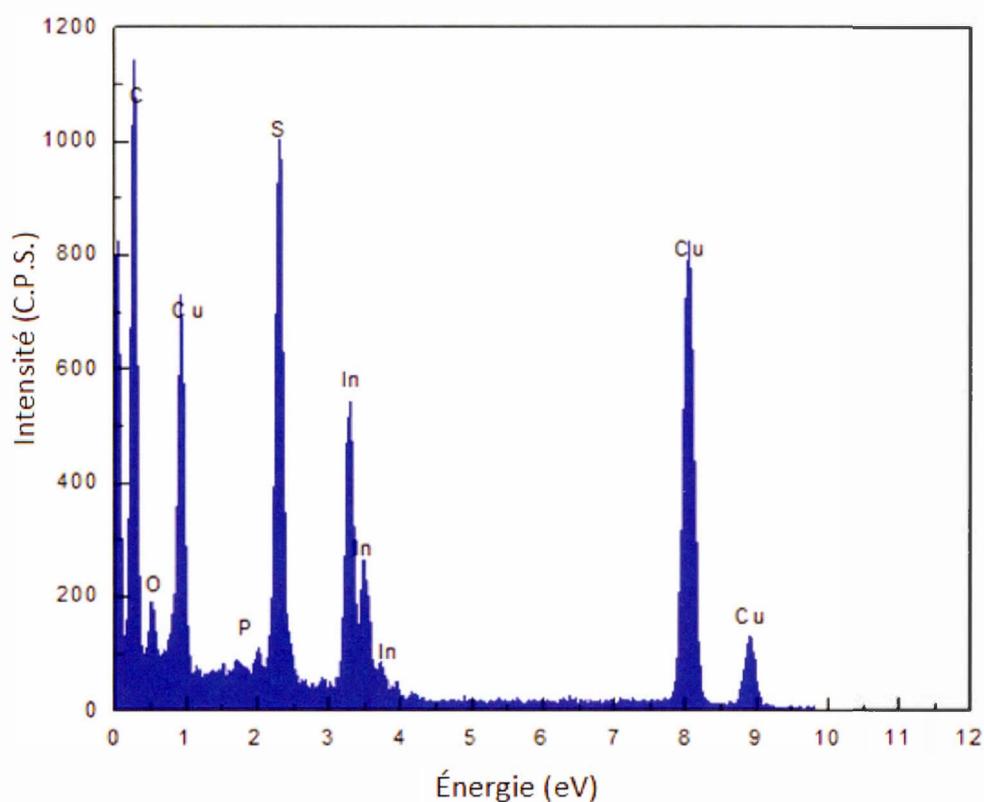


Figure 4.24 Spectre EDX des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$)/25eq TOPO/25eq DT, recuites à 250 °C pendant 3 h, sous vide.

Il est important de caractériser la surface des particules de CuInS_2 issues de la synthèse colloïdale "modifiée" avec et sans présence de graphène. En effet, c'est la surface des particules semi-conductrices qui est en contact avec le milieu électrolytique, pour échanger des électrons avec le couple redox T^+/T_2 . Pour ce faire, l'analyse par spectroscopie du photoélectron X (XPS) a été employée pour identifier la composition chimique en surface des particules de CuInS_2 , des feuillets d'oxyde de graphène (avec et sans réduction thermique) et des particules de CuInS_2 adsorbées sur des feuillets d'oxyde de graphène réduit (avec et sans fonctionnalisation par oléylamine). Les éléments essentiellement analysés sont le cuivre, l'indium et le soufre pour le cas du CuInS_2 , le carbone et l'oxygène étant deux éléments constituant principalement le graphène et/ou l'atmosphère.

La Figure 4.25 illustre le spectre XPS de survol des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$) obtenues par la synthèse colloïdale modifiée ($T_{\text{synt}}=100^\circ\text{C}$, $t_{\text{synt.}}=8$ h) et recuites à 500°C durant 3 h sous vide (100 mTorr). L'enregistrement de ce survol a été effectué sur une gamme d'énergie de liaison comprise entre 0 et 1200 eV. L'analyse du spectre de survol a permis de détecter des pics XPS intenses et des pics Auger moins intenses et larges. À chaque pic enregistré correspond une énergie de liaison qui est propre à un élément donné. Les éléments principaux de l'échantillon analysé sont donnés par ordre d'énergie décroissante: Cu 2p, O 1s, In 3d, C 1s et S 2p. L'indium, le cuivre et le soufre proviennent du matériau CuInS_2 , alors que l'oxygène et le carbone détectés à la surface des particules de CuInS_2 (seules sans graphène) ne peuvent résulter que des contaminants atmosphériques lors de l'étape de filtration et de lavage, et/ou de recuit des particules de CuInS_2 .

Par ailleurs, il n'a pas été détecté sur le spectre XPS des restes de produits employés lors de la synthèse colloïdale de CuInS_2 , comme le chlore résultant des sels métalliques (InCl_3 et CuCl), ou l'azote provenant du solvant *N*-méthylimidazole. Il en est de même pour le lithium, il n'a pas été relevé de pic de $\text{Li } 1s$ résultant d'une liaison avec le soufre inorganique (Li_2S), le précurseur LiInS_2 ou le chlorure de lithium (LiCl), produit secondaire éliminé lors de l'étape de filtration et de recuit.

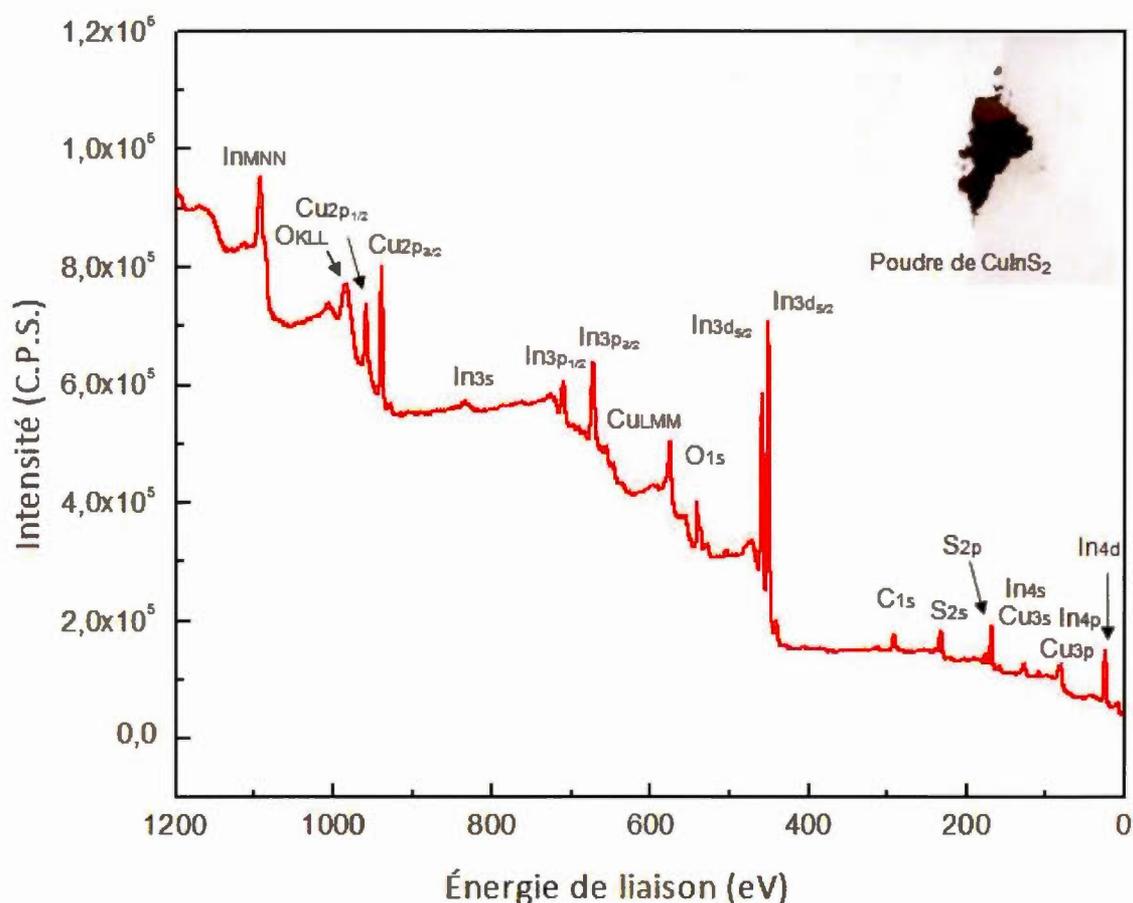


Figure 4.25 Spectre XPS de survol des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$, $T_{\text{syn}}=100^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn}}=8$ h) recuites à 500°C pendant 3 h sous vide (100 mTorr).

L'analyse quantitative du spectre de survol permet de déterminer l'état d'oxydation des éléments analysés, leurs ratios atomiques et aussi le type de molécules ou de contaminants adsorbés à la surface des particules analysées. La déconvolution des spectres XPS a été réalisée pour les éléments principaux Cu, In et S, en utilisant les niveaux atomiques suivants: Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, S $2p_{1/2}$ et S $2p_{3/2}$. Tous les pics ont été calibrés par rapport à la position du pic de référence qui est le carbone C 1s à 284,7 eV.

La Figure 4.26 présente les spectres haute résolution des trois éléments d'intérêt du semi-conducteur, soit le cuivre, l'indium et le soufre qui sont déjà discernables sur le spectre de survol. L'analyse du cuivre montre que ce dernier possède deux pics situés à des énergies de liaison différentes, soit 932,2 eV et 951,9 eV (Tableau 4.13), avec une différence de 19,7 eV, ce qui est en bon accord avec la valeur théorique de 19,9 eV [139]. Ces pics correspondent à deux orbitales atomiques différentes, Cu $2p_{3/2}$ et Cu $2p_{1/2}$, respectivement. Les données rapportées dans la littérature correspondent au pic principal Cu $2p_{3/2}$ avec des valeurs d'énergie situées entre 932,2 eV et 932,8 eV. La Figure 4.26a montre le spectre XPS haute résolution du Cu $2p_{3/2}$; la position de ce pic correspond au cuivre à l'état d'oxydation (+I). À cette énergie de liaison, le cuivre peut former une liaison avec l'atome de soufre dans la structure de CuInS₂ [139]. Par ailleurs, il n'a pas été relevé de pic satellite à des énergies de liaison situées à 942 eV, ce qui permet d'écarter la possibilité d'existence de cuivre à l'état II (Cu²⁺) [140-142]. Par conséquent, seul le Cu(I) est formé dans les échantillons de CuInS₂. Par ailleurs, en raison de la présence d'oxygène provenant de l'atmosphère, on peut soupçonner la formation d'un second composé de contamination de type oxyde de cuivre, mais aucun pic satellite n'a pu être observé à des énergies de liaison d'environ 936 eV [80], ce qui permet d'éliminer cette hypothèse de formation d'oxyde cuivreux (Cu₂O).

L'analyse quantitative du spectre de l'indium montre l'existence de deux bandes $\text{In } 3d_{3/2}$ et $\text{In } 3d_{5/2}$, situées respectivement à des énergies de liaison de 452,2 eV et 444,6 eV (Tableau 4.13). La différence d'énergie est de 7,6 eV, valeur très proche de la valeur théorique de 7,5 eV [139]. La Figure 4.26b donne le spectre XPS haute résolution du pic principal de l'indium soit, $\text{In } 3d_{5/2}$. Ces résultats sont en excellent accord avec les données rapportées dans la littérature, avec des valeurs d'énergie situées entre 444,7 eV et 445,6 eV (Tableau 4.13). À ces valeurs d'énergie, l'indium est caractérisé par son état d'oxydation (+III) ; il peut former une liaison avec un atome de soufre et/ou d'oxygène. D'après les résultats DRX, il semble que les particules de CuInS_2 soient sensibles au contact de l'atmosphère ambiante et cela entraîne des effets d'oxydation, comme la formation d'oxydes d'indium (de type LiInO_2 ou In_2O_3) détectés en très faible proportion.

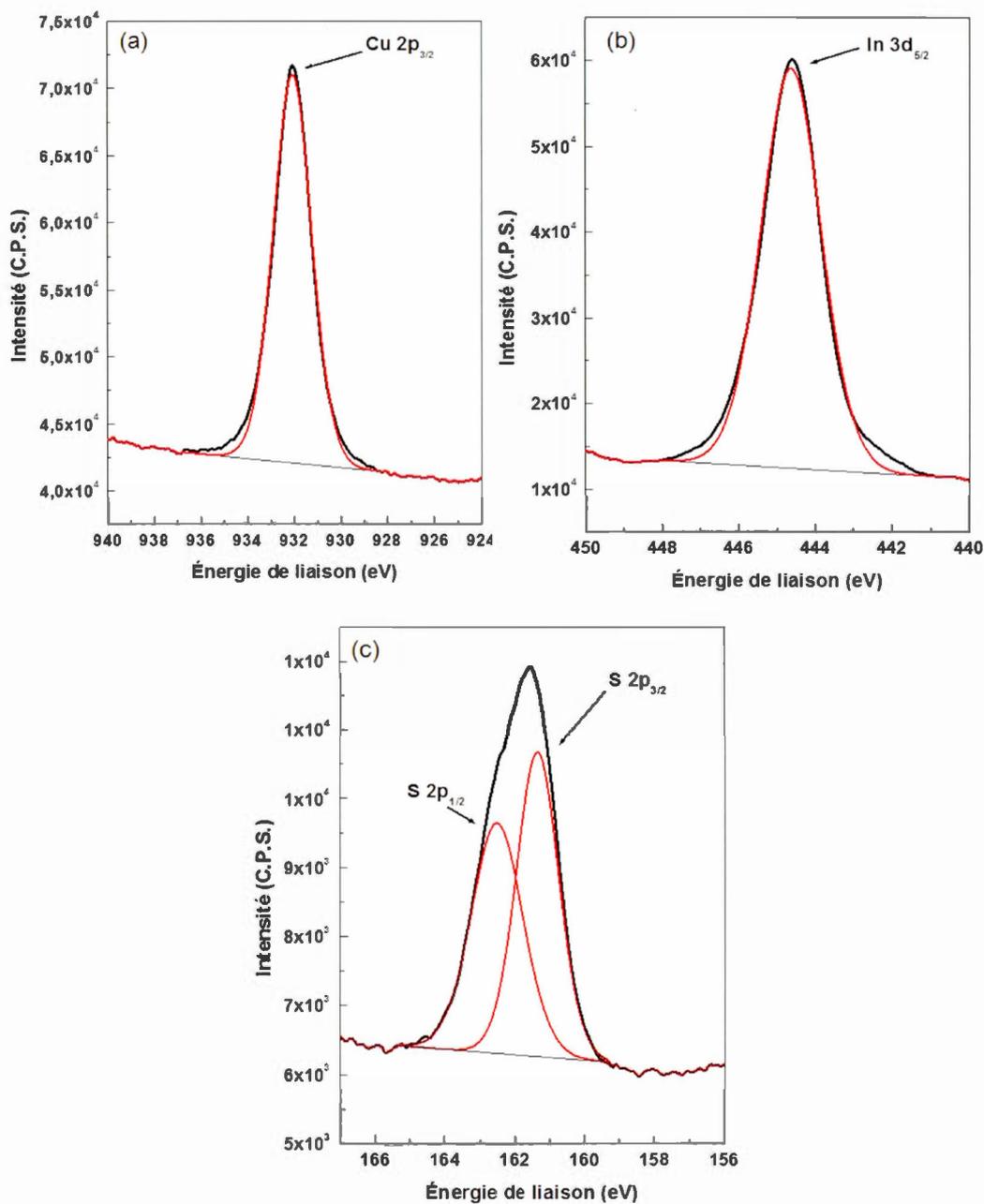


Figure 4.26 Spectres XPS déconvolués des éléments: (a) cuivre (Cu 2p_{3/2}), (b) indium (In 3d_{5/2}) et (c) soufre (S 2p_{3/2} et S 2p_{1/2}) des particules de CuInS₂ (In/Cu=1,05, T_{syn.}= 100 °C et t_{syn.}=8 h) recuites à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr).

La Figure 4.26c illustre le spectre haute résolution du soufre ; la déconvolution du pic principal donne lieu à deux composantes: S 2p_{3/2} à plus basse énergie (161,3 eV) et S 2p_{1/2} à plus haute énergie (162,5 eV). La différence d'énergie de liaison est de 1,2 eV, valeur en bon accord avec la littérature (1,18 eV) [139]. Selon la position de l'orbitale atomique S 2p, le soufre est attribué à l'état d'oxydation (-II). D'après Yue *et al.* [141], le pic S 2p_{3/2} (161,9 eV) est associé à la liaison cuivre soufre (Cu-S) et le pic S 2p_{1/2} (163,1 eV) est attribué à la liaison indium soufre (In-S). Le même résultat a été confirmé par Zhong *et al.*, le soufre se trouve coordonné au cuivre et à l'indium dans le composé CuInS₂ [143]. Par ailleurs, un second pic de faible intensité, inférieure au premier, a été détecté dans la région d'énergie située entre 167 eV et 173 eV, et qui pourrait correspondre au soufre oxydé sous deux formes, des sulfates ou des sulfoxydes liés fort probablement à des atomes d'indium. Il semble que le soufre soit initialement dans la structure CuInS₂, sous sa forme S²⁻, puis progressivement le soufre en surface s'oxyde pour former SO₂, SO₃²⁻ et/ou SO₄²⁻ avec les états d'oxydation S⁴⁺ et S⁶⁺ correspondants [144].

Il est important d'examiner le spectre haute résolution de l'oxygène pour comprendre comment les atomes d'oxygène sont adsorbés à la surface des particules de CuInS₂. Pour cela, le spectre XPS de l'oxygène (O 1s) a été déconvolué afin de détecter les différentes liaisons possibles de se former. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau 4.13 ; l'oxygène montre deux pics situés à 531,9 eV et 533,1 eV. Le premier pic (531,9 eV) est plus intense que le deuxième, et pourrait correspondre soit au groupement hydroxyde métallique de type (Métal(OH)_x) (il ne pourrait s'agir dans ce cas que de In(OH)₃, comme aucun pic satellite n'a pu être détecté pour le cuivre, qui est un précurseur de l'oxyde d'indium, In₂O₃), soit à des sulfates d'indium. Quant au pic observé à 533,1 eV, de faible intensité, il serait attribué à la liaison O-H

issue fort probablement des molécules de H₂O (provenant de l'atmosphère) adsorbées à la surface des particules de CuInS₂.

L'analyse quantitative des pics déconvolués de l'indium, du cuivre et du soufre permet d'obtenir le rapport atomique Cu/In/S qui est égal à 1/1,25/2,5. Ce rapport indique qu'il y a un excès d'indium important (25%) par rapport au cuivre, ce qui permet de dire que la stœchiométrie des particules de CuInS₂ en surface est plus riche en indium que dans le volume (10 % à 17 % obtenus, respectivement, selon EDX et AES); cela pourrait être lié à la méthode développée et modifiée.

Tableau 4.13 Paramètres XPS de particules de CuInS₂ (In/Cu=1,05) recuites à 500 °C, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).

Pic XPS (CIS)	Énergie de liaison (eV) valeurs expérimentales	Attributions chimiques	Énergie de liaison (eV) valeurs théoriques [79], [139-142]
Cu 2p _{3/2}	932,2	Cu-S	932,2 à 932,8
Cu 2p _{1/2}	951,9	-	951,6 à 951,9
In 3d _{5/2}	444,6	In-S / In-O	444,7 à 445,6
In 3d _{3/2}	452,2	-	452,1 à 452,2
S 2p _{1/2}	162,5	Cu-S	162,0 à 162,7
S 2p _{3/2}	161,3	In-S	161,3 à 161,4
S 2p	168,9	S-O/S=O	168 à 169
O 1s	531,9	(Métal(OH) _x)	531,6 à 531,9
O 1s	533,1	O-H	533,8
C 1s	285,02	C-C	285,0
C 1s	287,6	C-O	286,2

L'analyse quantitative par XPS a permis de confirmer la formation des particules de CuInS_2 à travers la synthèse colloïdale modifiée. De plus, les états d'oxydation des éléments principaux sont conformes au composé CuInS_2 . Il semble que la seule contamination présente dans le matériau soit constituée d'oxygène et de carbone provenant de l'atmosphère. Le cuivre n'étant pas oxydé, l'oxydation touche principalement le soufre et légèrement l'indium. Cet effet est causé probablement par l'augmentation de la température de recuit, notamment la température de 600 °C. Il sera recommandé de réaliser les recuits sous atmosphère réductrice (H_2) pour réduire le taux d'impuretés dans les échantillons [144].

4.5.2 Composition chimique du Graphène

Cette section du travail consiste à caractériser la composition chimique des échantillons d'oxyde de graphène (OGr) sans et avec l'addition de l'oléylamine, et d'oxyde de graphène réduit (OGr-réduit) à travers l'analyse par spectroscopie du photoélectron X (XPS) et l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Ces analyses permettent en effet de vérifier si réellement la formation de l'oxyde de graphène (OGr) et du graphène (Gr) ont été obtenus par oxydation chimique du graphite et réduction thermique d'OGr, respectivement. Il sera aussi question de vérifier la fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène par l'oléylamine et de contrôler ainsi la diminution du taux d'oxygène dans la composition des films d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd). Pour l'analyse XPS, les échantillons d'OGr et d'OGr-réduit ont été préparés sous forme de films minces sur substrat de verre/ITO, selon le procédé de déposition par étalement direct, à partir d'une solution d'oxyde de graphène (section 3.6.1). Les films ont été formés suite à une étape de séchage dans une étuve à 40 °C pendant 12 h, suivie d'un traitement thermique réalisé dans un four à haute température sous vide (500 °C, 3 h, 100 mTor). Il est possible de

distinguer entre les films d'OGr et d'OGr-réduit à l'œil nu, et cela à travers leur apparence. En effet, le film d'oxyde de graphène présente une coloration jaunâtre suite à une étape de séchage (Figure 4.27c), alors que le film d'oxyde de graphène réduit est de couleur gris foncé (Figure 4.27d). Ce changement de couleur est causé principalement par le processus de réduction thermique, qui sera vérifié par analyse XPS.

L'oxyde de graphite est produit par l'oxydation chimique du graphite; il est composé par des feuillets de graphène comportant des liaisons covalentes de type carbone-carbone. Ces feuillets de graphène présentent à leurs surfaces et extrémités des groupements fonctionnels oxygénés, tels que -OH, C-O, C=O, etc. Ces groupements oxygénés impliquent des liaisons entre des atomes de carbone et des atomes d'oxygène. En raison de l'existence de ces fonctionnalités oxygénées, l'oxyde de graphène est fortement hydrophile, ce qui permet d'obtenir une dispersion soluble et stable dans un solvant polaire. Cependant, l'oxyde de graphène est considéré comme un isolant électrique, car il perd progressivement les excellentes propriétés électriques du graphite. Pour cela, l'oxyde de graphène doit être réduit vers le graphène pour restaurer la conjugaison électronique. Par conséquent, il est important d'analyser principalement le pic XPS associé à l'atome de carbone (C 1s), élément de base constituant la structure du graphène, et qui apparaît selon les valeurs expérimentales à environ 285,1 eV, et puis le pic XPS relié à l'atome d'oxygène (O 1s) qui se situe à environ 532 eV.

Les Figures 4.27a et 4.27b présentent les spectres XPS du carbone C1s pour l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit, respectivement. La déconvolution du pic principal C1s de l'OGr permet de visualiser quatre composantes qui correspondent aux atomes de carbone dans différents groupements

fonctionnels (Tableau 4.14): le carbone non-oxygéné ou carbone sp^2 (C-C/C=C, 284,8 eV), le carbone de l'hydroxyde ou de l'époxyde (C-O, 286,4 eV), le carbone du carbonyle (C=O, 287,0 eV) et le carbone du carboxyle (O-C=O, 289 eV). Le pic associé au groupement C-C/C=C constitue le pic dominant, avec les pics C=O et C-O présentant les mêmes ordres d'intensité. Ceci signifie que la structure de l'oxyde de graphène est composée principalement d'atomes de carbone sp^2 et sp^3 , comportant des atomes d'oxygène sur des fonctions carbonyle, hydroxyde ou époxyde, et quelques groupements de carboxyles. L'analyse du pic C 1s associé à l'échantillon d'oxyde de graphène réduit présente également ces mêmes fonctionnalités, mais les intensités de ces fonctions oxygénées dans l'échantillon réduit sont beaucoup plus petites que celles de l'échantillon non-réduit, ce qui indique une diminution de la teneur en oxygène dans la composition des films réduits. En effet, il y a environ 13 % de diminution du taux d'oxygène dans l'échantillon OGr-réduit; le rapport oxygène/carbone (O/C) passe de 1,06 à 0,52 lorsque le film d'oxyde de graphène est réduit. Selon une étude réalisée par Becerril *et al.* sur l'analyse thermique de l'oxyde de graphène (OGr) [60], il a été montré qu'une poudre d'OGr caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG) présente une perte de masse importante (de 30 %) à 200 °C, puis cette perte devient moins significative pour des températures plus élevées. Par ailleurs, l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre un pic de désorption centré sur la valeur d'environ de 223 °C. Ces résultats ont été attribués à la désorption de CO, de CO₂ et d'autres espèces oxygénées de carbone de la surface d'oxyde de graphène. Ces résultats laissent supposer que le processus de réduction thermique employé dans ce travail est assez efficace, il permet de diminuer la teneur en oxygène, fort probablement par le biais de désorption des groupements oxygénés.

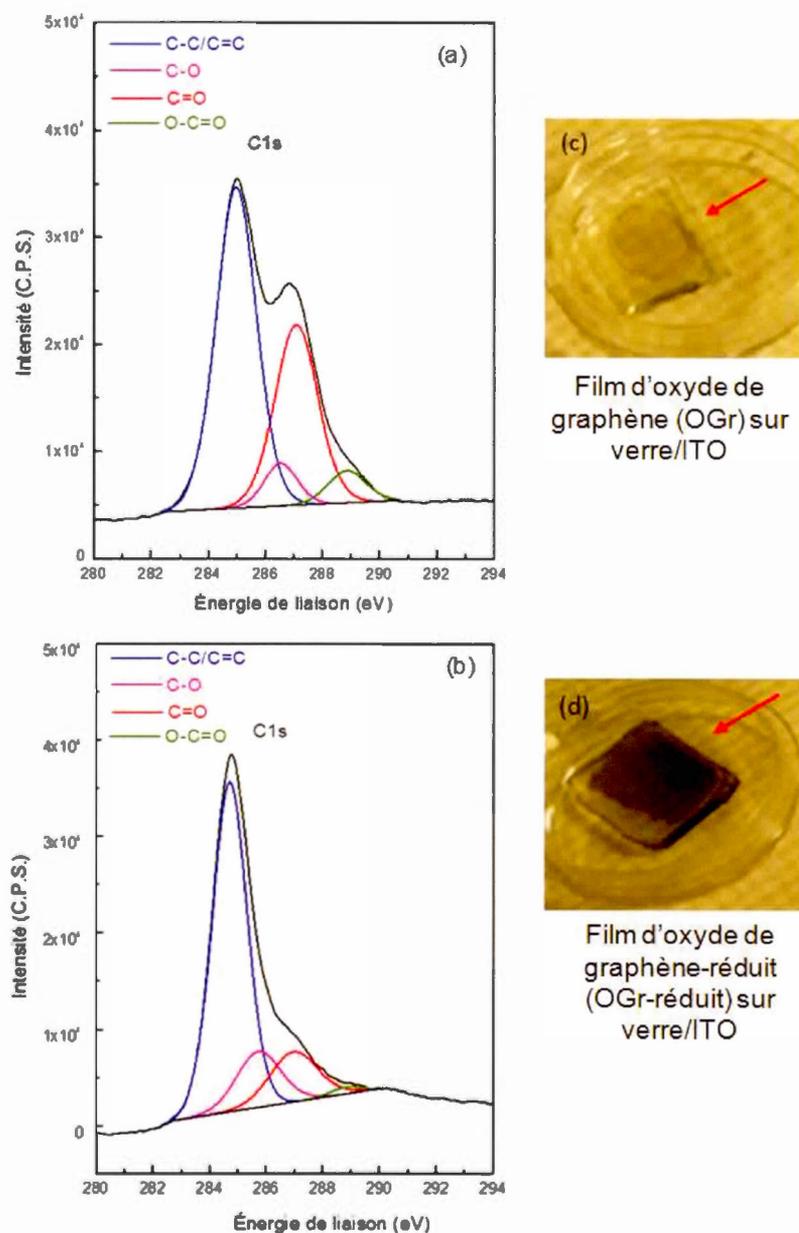


Figure 4.27 Spectres XPS de carbone C 1s de : (a) l'oxyde de graphène et (b) l'oxyde de graphène réduit. Photos des films: (c) d'oxyde de graphène (OGr) séché (à 40 °C, 24 h) ; et (d) d'oxyde de graphène réduit (OGr-réduit) (à 500 °C, 3 h sous 100 mTorr). Les films OGr et OGr-réduit sont obtenus par déposition par étalement direct sur substrat de verre/ITO.

Tableau 4.14 Paramètres XPS des films d'oxyde de graphène (OGr) avec et sans réduction thermique à 500 °C, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).

Pic C 1s	Énergie de liaison (eV) valeurs expérimentales	Attributions chimiques	Énergie de liaison (eV) valeurs théoriques [133], [61], [145] et [146]
Oxyde de graphène (OGr)	284,8	C-C/C=C	284,6 à 284,8
	286,4	C-O	286,0 à 286,3
	287,0	C=O	287,1 à 287,8
	289,0	O-C=O	288,7 à 289,0
Oxyde de graphène réduit (OGr-réd)	284,7	C-C/C=C	284,5 à 284,8
	285,8	C-O	286,2 à 286,5
	287,1	C=O	287,8 à 287,8
	288,9	O-C=O	289,1

Par ailleurs, les échantillons d'oxyde de graphène sans et avec l'oléylamine (OLA) ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), pour déterminer les différentes fonctions chimiques. L'oxyde de graphène possède une surface riche en groupements oxygénés, ce qui explique son caractère hydrophile. L'oxyde de graphène n'est pas soluble dans des solvants organiques, ce qui suggère sa fonctionnalisation par l'oléylamine, qui agit comme agent tensioactif organique.

La Figure 4.28 montre une superposition des spectres FTIR de l'oxyde de graphène (spectre en vert), de l'oléylamine (spectre en bleu) et de l'oxyde de graphène fonctionnalisé par l'oléylamine (spectre en rouge). Les bandes situées à 1661,53 cm^{-1} et 1017,8 cm^{-1} du spectre FTIR de l'OGr (Fig. 4.28a) pourraient correspondre à la vibration d'élongation du groupe carboxyle O-C=O. La bande positionnée à environ

1603,5 cm^{-1} du spectre FTIR d'OGr/OLA (Fig. 4.28b) pourrait être attribuée au domaine de carbone sp^2 non-oxydé ($\text{C}=\text{C}$). L'analyse des spectres FTIR de l'oléylamine sans et avec l'oxyde de graphène montre deux bandes situées respectivement, à 2848,28 cm^{-1} et 2916,25 cm^{-1} pour OLA sans OGr (Fig. 4.28c) ; et 2852,95 cm^{-1} et 2920,92 cm^{-1} pour OLA avec OGr (Fig. 4.28b). Ces deux bandes pourraient correspondre, respectivement, aux vibrations symétrique et antisymétrique de la liaison C-H du groupe alkyle de l'OLA. Cela laisse croire que la terminaison amine ($-\text{NH}_2$) de l'OLA a été chimiquement adsorbée sur les fonctions d'oxygène de l'OGr avec la longue chaîne hydrophobe pointée vers l'extérieur, ce qui permet à l'oxyde de graphène de se disperser dans des solvants organiques (comme le NMI, solvant employé pour la synthèse de CuInS_2). Les bandes enregistrées à environ 1460 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} correspondent aux vibrations de flexion des liaisons C-H provenant toujours des groupes alkyle de l'OLA. Les bandes situées à 1661,53 cm^{-1} et 1017,8 cm^{-1} (Fig. 4.28a), et qui pourraient être associées au groupement carboxyle ($-\text{COOH}$), n'apparaissent plus sur le spectre FTIR de l'OGr après sa fonctionnalisation par OLA (Fig. 4.28b), et à la place une bande bien résolue apparaît à 1496,89 cm^{-1} (Fig. 4.28b). Cette nouvelle bande pourrait être attribuée à des vibrations symétriques et antisymétriques de COO^- , ce qui indique que le groupe carboxyle ($-\text{COOH}$) s'est ionisé en COO^- , laissant supposer sa fonctionnalisation. Ces résultats FTIR laissent suggérer que lors de la fonctionnalisation de l'OGr par oléylamine, il y a eu un couplage entre la fonction $-\text{NH}_2$ de OLA et les groupes carboxyles de l'OGr. En effet, le groupe $-\text{COOH}$ de OGr a été ionisé en $-\text{COO}^-$ puis couplé avec OLA pour former le groupe amide ($-\text{CO}-\text{NH}-$).

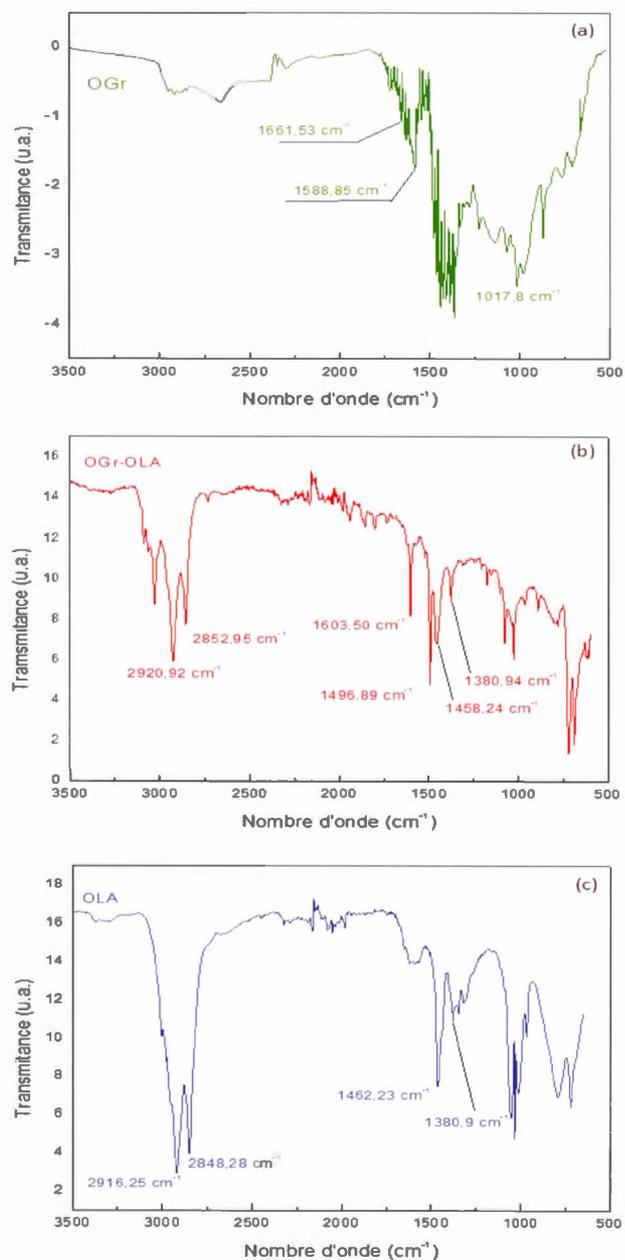


Figure 4.28 Spectres infrarouges de (a) l'oxyde de graphène, OGr (spectre en vert) ; (b) l'oxyde de graphène/oléylamine, OGr/OLA (spectre en rouge), et (c) l'oléylamine, OLA (spectre en bleu).

4.5.3 Composition chimique des particules de CuInS_2 adsorbées sur du graphène (avec et sans fonctionnalisation chimique par OLA)

Pour caractériser la surface des particules de CuInS_2 adsorbées sur des feuillets de graphène, des analyses XPS ont été effectuées sur des échantillons composites de CuInS_2 /oxyde de graphène-réduit (CuInS_2 /OGr-réd) sans et avec oléylamine (OLA) recuits à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr). La Figure 4.29 montre les spectres XPS haute résolution du cuivre, de l'indium et du soufre provenant du système composite CuInS_2 /OGr-réd/OLA et qui correspondent, respectivement, aux orbitales atomiques $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{In } 3d_{5/2}$, $\text{S } 2p_{1/2}$ et $\text{S } 2p_{3/2}$. Il convient de noter que les positions de ces orbitales atomiques sont comparables à celles obtenues pour le CuInS_2 seul, recuit dans les mêmes conditions. Cependant, il y a un léger déplacement vers des énergies de liaison plus élevées; ce décalage a été lié à la présence du graphène dans l'environnement des nanoparticules. Par exemple, le pic $\text{Cu } 2p_{3/2}$ possède une énergie de liaison de 933,8 eV (Figure 4.29a), il y a un décalage de 1,6 eV par rapport à celui de CuInS_2 sans graphène (Tableau 4.15). La Figure 4.29b montre un pic d'indium correspondant à l'orbitale atomique $\text{In } 3d_{5/2}$, et qui apparaît à une énergie de liaison de 446,1 eV avec un déplacement de 1,5 eV par rapport au pic enregistré pour CuInS_2 sans graphène (444,6 eV). Le spectre XPS haute résolution du soufre présente une bande située dans la gamme de 157 eV à 167 eV, qui peut être déconvoluée en deux composantes principales : $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ (Figure 4.29c). Ces deux orbitales atomiques sont situées respectivement à 161,8 eV et 163,9 eV. Les déplacements obtenus sont de 1,4 eV pour la composante de plus haute énergie ($2p_{1/2}$) et de 0,5 eV pour la composante de basse énergie. Ces déplacements des énergies de liaison de $\text{Cu } 2p$, $\text{In } 3d$, et $\text{S } 2p$ enregistrés pour CuInS_2 /OGr-réd/OLA comparativement au CuInS_2 seul ont été liés à l'adsorption des particules de CuInS_2 sur la surface des feuillets de graphène comportant la fonction oléylamine, qui aide à fournir des points de fixation entre les nanoparticules et la surface du graphène.

La Figure 4.30 donne le spectre XPS de survol du système composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}/\text{OLA}$, recuit à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr). En plus du cuivre, de l'indium et du soufre qui composent le CuInS_2 , il a été détecté du carbone et de l'azote; ces éléments proviennent essentiellement de l'oxyde de graphène réduit/OLA. L'azote N 1s n'a pas été considéré dans les spectres haute résolution, néanmoins, il a été détecté sur le spectre de survol (Fig. 4.30a et 4.30b). Ce dernier élément n'a pas été détecté pour le cas de CuInS_2 seul sans graphène préparé dans les mêmes conditions que celui de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ avec et sans OLA. La Figure 4.30b montre la position de l'azote N 1s sur un zoom pris sur le spectre de survol. Un pic localisé à 400,2 eV serait fort probablement associé à la liaison N-C, provenant certainement de la fonction amide. La Figure 4.31 montre le spectre haute résolution du carbone C 1s; ce spectre, corrigé par rapport à la valeur de référence, présente trois composantes : 284,6 eV; 285,2 eV et 286,8 eV, qui pourraient correspondre, respectivement, aux liaisons C-C/C=C (carbone hybridé sp^2 ou sp^3 , et qui résulte de l'oxyde de graphène réduit), C-N (liaison amide qui ne pourrait provenir que de la fonctionnalisation du graphène par oléylamine) et C=O (groupement carbonyle qui pourrait provenir d'une quantité de l'oxyde de graphène non-réduit).

Le Tableau 4.15 donne les valeurs des énergies de liaison pour CuInS_2 , et $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ avec et sans OLA. Afin de vérifier la formation du système composite $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ sans la fonctionnalisation chimique du graphène par OLA, l'analyse par spectroscopie du photoélectron-X (XPS) a été employée. Comme pour $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}/\text{OLA}$, l'analyse quantitative détecte de l'indium, du cuivre et du soufre, éléments qui composent le CuInS_2 avec la présence d'oxygène (15,02 %) qui ne pourrait provenir que de l'oxyde de graphène. Le carbone a été détecté en fort pourcentage, élément constituant la structure du graphène. D'autre part, il a été relevé un déplacement vers des énergies de liaison un peu plus élevées pour les orbitales Cu

$2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, S $2p_{1/2}$ et S $2p_{3/2}$; ce résultat est lié à la présence du graphène dans l'environnement des nanoparticules. Par ailleurs, il a été observé, à partir du spectre de survol de CIS/OGr-réd, que l'intensité du niveau O 1s est plus importante que celle enregistrée pour l'échantillon de CuInS_2 seul.

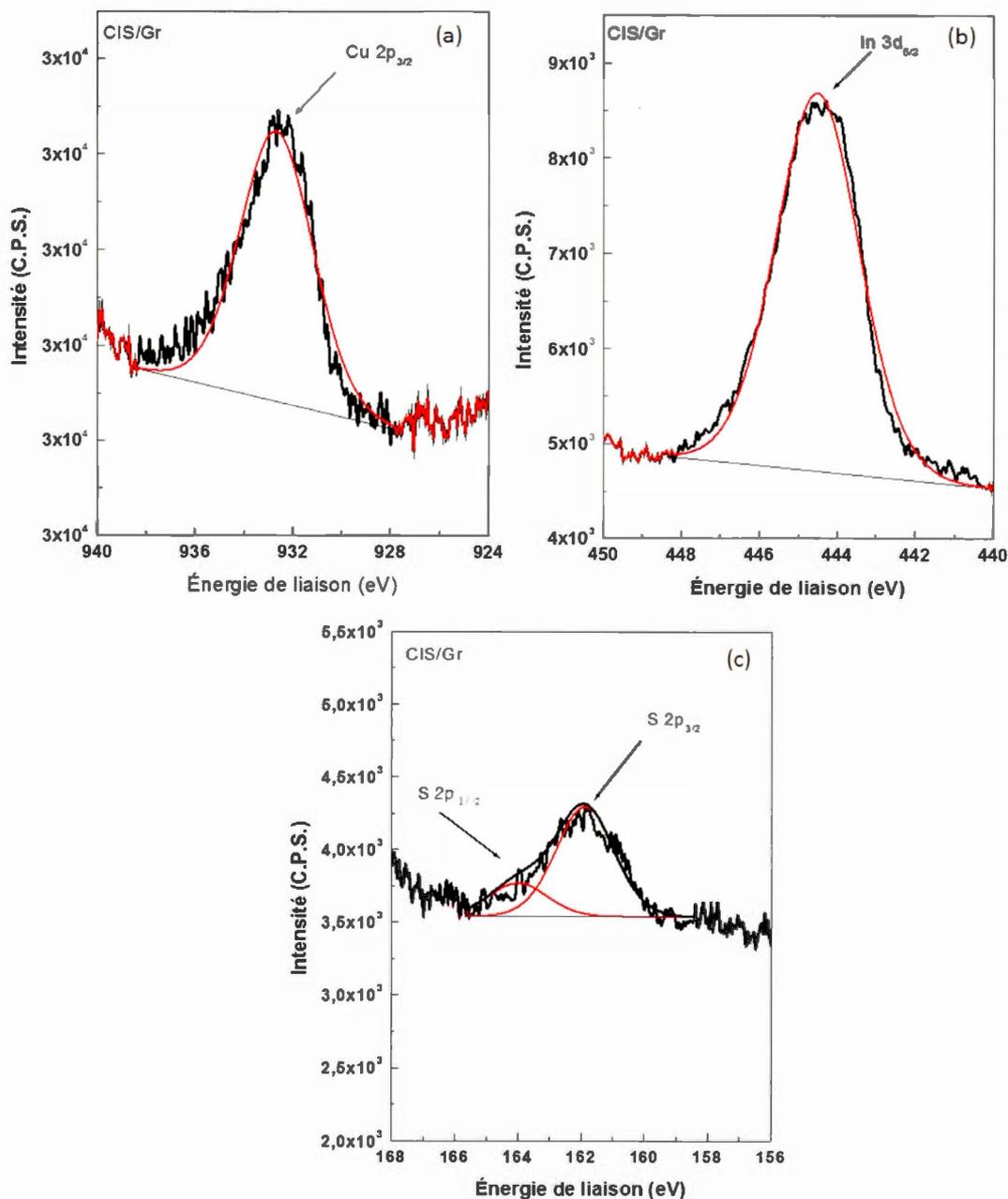


Figure 4.29 Spectres XPS déconvolués des éléments : (a) cuivre (Cu 2p_{3/2}), (b) indium (In 3d_{5/2}) et (c) soufre (S 2p_{3/2} et S 2p_{1/2}) du système composite CuInS₂ (In/Cu=1,05)/oxyde de graphène réduit (1%)-avec OLA, recuit à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr).

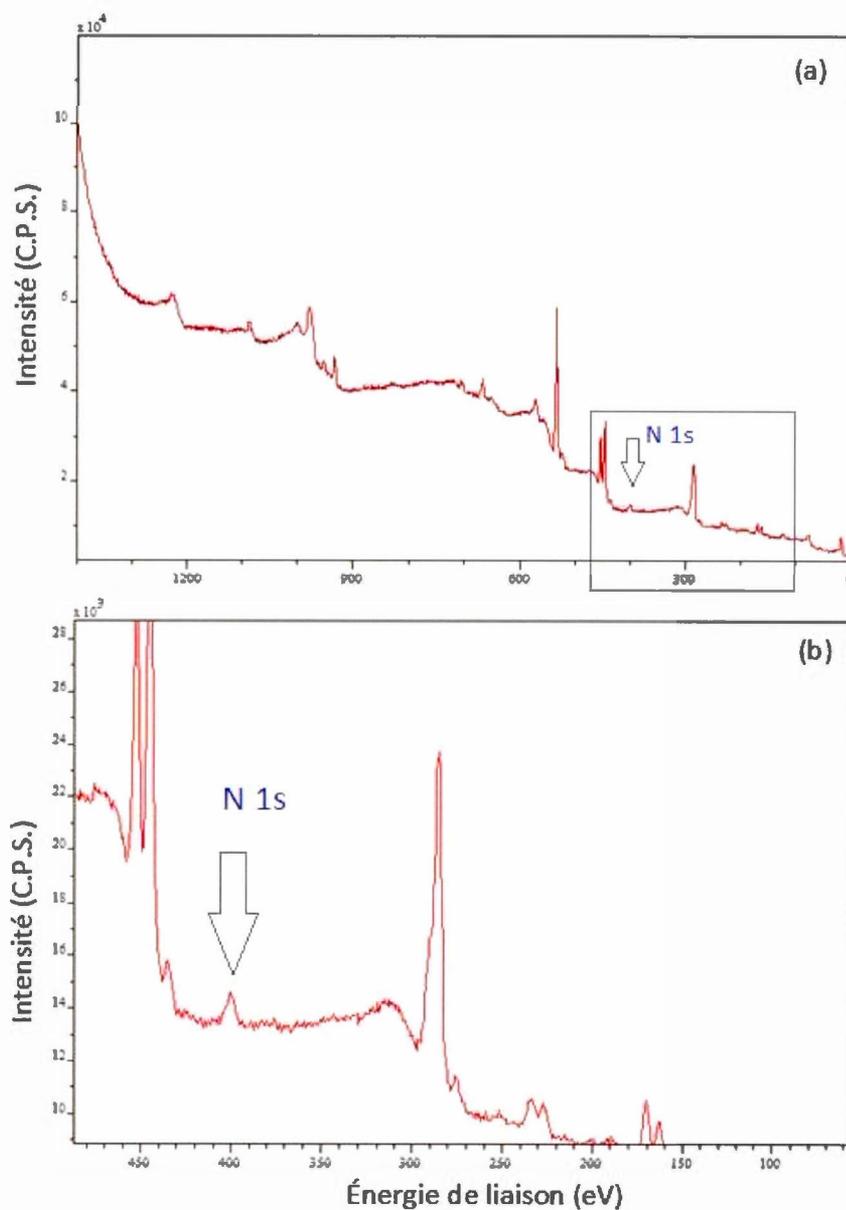


Figure 4.30 (a) Spectre XPS de survol du système composite CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$)/(1%)OGr-réd (avec OLA), recuit à 500 °C pendant 3 h sous vide (100 mTorr), et (b) zoom réalisé sur le spectre XPS de survol indiquant le pic XPS associé à l'azote N 1s.

Tableau 4.15 Paramètres XPS de films de CuInS₂/OGr-réd avec et sans OLA, recuits à 500 °C, pendant 3 h, sous vide (100 mTorr).

Pics XPS (CuInS ₂)	Énergie de liaison (eV) CuInS ₂	Énergie de liaison (eV) CuInS ₂ /OGr-réd (sans OLA)	Énergie de liaison (eV) CuInS ₂ /OGr-réd(avec OLA)	Attributions chimiques
Cu 2p _{3/2}	932,2	932,7	933,8	Cu-S
Cu 2p _{1/2}	951,9	-	-	-
In 3d _{5/2}	444,6	444,5	446,1	In-S / In-O
In 3d _{3/2}	452,2	-	-	-
S 2p _{1/2}	162,5	163,9	163,9	Cu-S
S 2p _{3/2}	161,3	161,9	161,8	In-S
S 2p	168,9	168,9	168,9	S-O/S=O
O 1s	531,9	532,4	532,9	(Métal(OH) _x)
O 1s	533,1	533,4	533,6	O-H
C 1s	284,8	284,7	284,6	C-C/C=C
C 1s	-	-	285,2	C-N
C 1s	287,3	287,6	286,8	C=O
	-	289,3	-	O-C=O

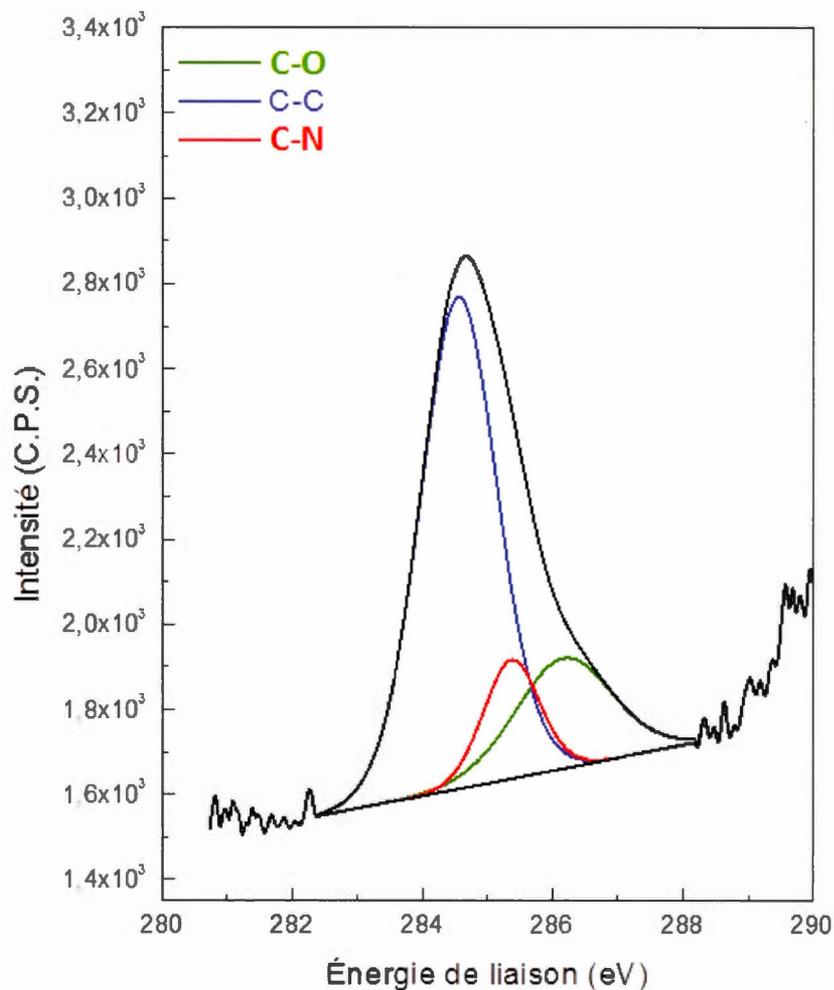


Figure 4.31 Spectre XPS déconvolué du carbone (C 1s) des particules de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$) adsorbées sur du OGr-réd (1%) fonctionnalisé par OLA, et recuites à 500°C pendant 3 h sous vide (100 mTorr).

En résumé, à partir des résultats des propriétés cristallines et structurales de CuInS_2 (DRX, Raman, diffraction électronique, MEB et MET), il semble que les propriétés de CuInS_2 se soient améliorées par rapport à celles obtenues par Courtel *et al.*, à savoir la formation de la phase CuInS_2 -Chalcopyrite en grande proportion, un taux de cristallinité élevé et une taille des nanoparticules appropriée (~10 nm). Néanmoins, les caractérisations chimiques par XPS semblent avoir détecté un niveau d'oxydation qui touche le soufre en surface, causé principalement par les températures élevées, ce qui n'est pas désirable pour les propriétés électrochimiques du matériau semi-conducteur.

CHAPITRE V

ÉTUDES DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES, MORPHOLOGIQUES, PHYSIQUES, ÉLECTROCHIMIQUES ET ÉLECTRIQUES DE FILMS DE CuInS_2 , OGr-réd & CuInS_2 /OGr-réd (AVEC ET SANS OLA)

5.1 Introduction

Le nouveau matériau composite CuInS_2 /oxyde de graphène réduit (CuInS_2 /OGr-réd) présente des propriétés structurales et chimiques intéressantes, faisant de lui un matériau d'intérêt pour application comme électrode photoactive dans des cellules photovoltaïques électrochimiques (solide-électrolyte), ou des cellules photovoltaïques solide-solide. Le CuInS_2 est le matériau semi-conducteur de base, qui a été obtenu selon la méthode de synthèse colloïdale optimisée. Le graphène, préalablement synthétisé, a été introduit avec le CuInS_2 selon différents pourcentages massiques pour former un nouveau système hybride performant. Ce chapitre vise à étudier les propriétés optiques, morphologiques, physiques, électrochimiques et électriques des films de CuInS_2 , d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) et de CuInS_2 /OGr-réd (avec et sans OLA) obtenus selon différents procédés de déposition (dépôt par étalement direct, dépôt par « spin-coating », et impression par Jet-Aérosol).

D'autre part, il est désirable d'exploiter les propriétés électrochimiques du sulfure de cobalt (CoS) et de l'oxyde de graphène réduit (OGr-réd), matériaux transparents (appliqués en couches minces) mis au point au laboratoire et qui pourraient être employés comme contre-électrode dans les cellules solaires en

développement. Pour pouvoir étudier l'ensemble de ces propriétés, plusieurs techniques de caractérisation ont été employées, dont la spectroscopie UV-Visible, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la profilométrie, la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

5.2 Étude des propriétés optiques de CuInS_2

Afin de déterminer la valeur de la bande interdite du matériau semi-conducteur CuInS_2 , le mode de transition optique (direct ou indirect), ainsi que l'effet du graphène sur les propriétés d'absorption de CuInS_2 , la spectroscopie UV-Visible a été employée sur des films minces de CuInS_2 avec et sans graphène. Ces films ont été déposés à la tournette (« spin-coating ») sur des substrats de verre/ITO; les films obtenus sont minces, avec des épaisseurs situées entre 850 nm et 1,3 μm (Tableau 5.1).

Les spectres d'absorption caractéristiques des films de CuInS_2 (Fig. 5.1a-spectre rouge) et de CuInS_2 /(1 %) OGr-réd (sans OLA) (Fig. 5.1a-spectre noir) sur substrat de verre/ITO présentent pratiquement la même allure sur la gamme de longueurs d'onde analysée (300 à 800 nm); le signal relatif au substrat a été soustrait. Néanmoins, un léger accroissement dans l'absorption de CuInS_2 a été relevé à partir de 350 nm, ce qui est attribué à la présence des feuillets de graphène en contact étroit avec le semi-conducteur. Par rapport au spectre total, il y a une différence dans l'absorbance d'environ 7 à 10 % entre CuInS_2 et CuInS_2 /OGr-réd (sans OLA). Ces résultats suggèrent que le graphène absorbe légèrement dans le domaine du visible, sans trop affecter l'absorbance de CuInS_2 . D'après la littérature, les propriétés d'absorbance optique de l'oxyde de graphène sont plus faibles que celles du graphène en raison de la

diminution du degré de conjugaison des liaisons π , et l'absorption optique du graphène mesurée est d'environ 2,3 % pour une seule couche [143].

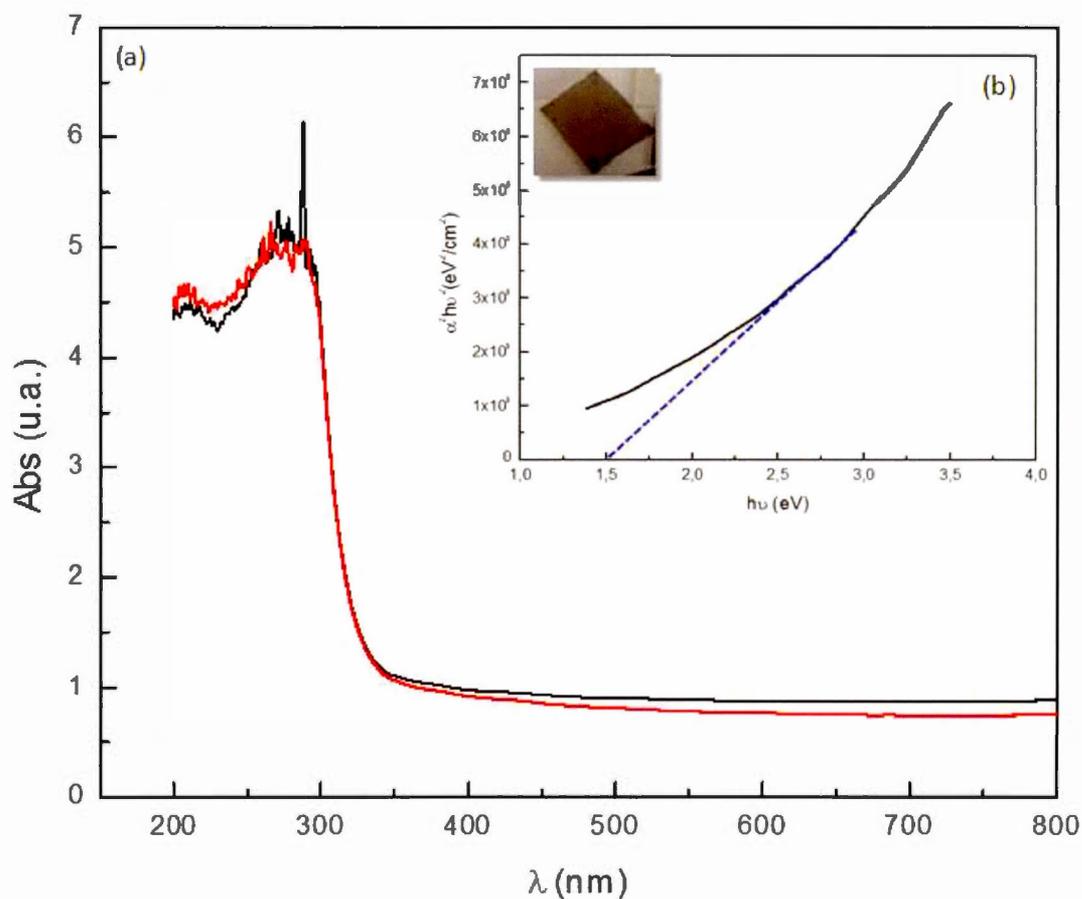


Figure 5.1 (a) Spectre d'absorption des films de CuInS₂ (spectre en rouge) et CuInS₂/OGr-réd (spectre en noir); (b) Graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour le semi-conducteur CuInS₂ (In/Cu=1,05), les paramètres de recuit sont 500 °C durant 3 h, sous vide (100 mTorr). Les films ont été déposés à la tournette sur un substrat de verre/ITO.

À partir du spectre d'absorption, il est possible de déterminer la valeur de la bande interdite de CuInS_2 , en utilisant l'Équation 2.7 présentée au Chapitre II. La Figure 5.1b montre que le semi-conducteur est caractérisé par une transition directe ($n=1$) et que la valeur de la bande interdite (E_g), obtenue par extrapolation de la droite sur l'abscisse, est de 1,50 eV pour le film CuInS_2 . Cette valeur est en parfait accord avec celle rapportée dans la littérature pour ce matériau [37]. Concernant $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (sans OLA), une valeur de 1,48 eV a été obtenue, la différence étant très peu significative. Cela signifie que le graphène affecte très peu les propriétés optiques de CuInS_2 . Le même résultat ($E_g = 1,49$ eV) a été obtenu pour le système composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec OLA).

5.3 Étude des propriétés morphologiques et physiques des films de CuInS_2 , OGr-réd et $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$

Le Tableau 5.1 donne l'épaisseur des films de CuInS_2 , d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA) déposés selon divers procédés sur substrat de verre/ITO. Les mesures d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre sur différents échantillons, et pour le même échantillon, l'analyse a été effectuée à plusieurs endroits. Les films de CuInS_2 obtenus par dépôt direct par étalement (« drop casting ») sont plus épais que ceux obtenus par dépôt à la tournette ou Jet-Aérosol. Les films par dépôt direct (à partir d'une suspension colloïdale standard) ne sont pas assez homogènes, leur épaisseur varie de 4 μm à 10 μm . Cela dépend de la concentration de la suspension colloïdale de CuInS_2 dans le solvant NMP (*N*-méthylpyrrolidone) et des cycles de traitement sous ultrasons et de mélangeur.

Dans le cadre de ce travail, des films épais (2 μm à 4 μm) relativement homogènes ont été obtenus à partir d'une suspension colloïdale fine de particules de

CuInS₂ dans le NMP, formée suite à un traitement d'agitation magnétique prolongé de 2 à 3 jours (agitation constante sur plaque agitatrice). L'ajout du liant organique PVdF (polyfluorure de vinylidène) dans la composition des films de CuInS₂ est toujours recommandé pour assurer le maintien du film sur le substrat (meilleure adhésion mécanique).

Tableau 5.1 Épaisseurs des films de CuInS₂, d'OGr-réd et de CuInS₂/OGr-réd (avec et sans OLA) déposés selon divers procédés de dépôts sur substrat conducteurs de verre/ITO.

Procédés de déposition & épaisseurs				
Films sur verre/ITO	Aérosol -Jet (suspension colloïdale fine)	Tournette (suspension colloïdale fine)	Dépôt direct par étalement (suspension colloïdale fine)	Dépôt direct par étalement (suspension colloïdale standard)
CuInS ₂	500 nm-1 µm films minces et homogènes	850 nm-1,2 µm films minces et assez homogènes	2-4 µm films épais et assez homogènes	4-10 µm films épais et pas assez homogènes
OGr-réd	-	Difficulté de former un film uniforme sur substrat de verre/ITO	750-950 nm films minces assez homogènes	-
CuInS ₂ /OGr-réd	-	1,0-1,3 µm films minces et assez-homogènes	4-6 µm films épais et homogènes	5-12 µm films épais et assez homogènes

- : Non testé

Les films de CuInS_2 formés à la tournette sont assez homogènes et d'une épaisseur de l'ordre de 850 nm à 1,2 μm . La concentration de la suspension et les cycles de rotation affectent considérablement l'épaisseur du film déposé. L'impression par Jet-Aérosol permet d'avoir des films beaucoup plus homogènes et extrêmement minces, de l'ordre de 500 nm à 1 μm . Cela dépend du nombre de passes d'impression et de la concentration de la suspension fine de particules de CuInS_2 . D'autre part, il semble que l'ajout d'oxyde de graphène réduit dans la composition du film de CuInS_2 rend les films un peu plus épais, en lien avec l'épaisseur des feuillets de graphène. L'épaisseur du film d'oxyde de graphène réduit, sans les nanoparticules, est de l'ordre de 950 nm; ce film a été formé par dépôt direct sur substrat de verre/ITO, à partir d'une suspension d'oxyde de graphène en milieu organique (dans le toluène par exemple), suivi d'un traitement thermique à haute température (500 °C, 3 h, 100 mTorr) pour réduire OGr et former ainsi OGr-réduit. L'épaisseur des films composites de CuInS_2 /OGr-réd dépend aussi bien du pourcentage massique d'oxyde de graphène réduit introduit dans la composite du film que de la concentration de la suspension de particules de CuInS_2 dans le solvant et des méthodes de déposition employées.

La morphologie de la surface du film de CuInS_2 , obtenu à partir d'une suspension standard (pas assez fine) de particules de CuInS_2 recuites à 500 °C durant 3 h, a été observée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. La Figure 5.2a montre une image MEB latérale, obtenue avec un grossissement $\times 10\,000$, d'un film de CuInS_2 (In/Cu=1,05) /PVdF(0,5%) sur un substrat de verre/ITO. Le film a été formé selon le procédé de dépôt par étalement direct, à partir d'une suspension colloïdale standard de particules de CuInS_2 et de polymère PVdF dans le NMP; la préparation de la suspension a été décrite dans le chapitre III. Le film semble cristallin et compact, mais non homogène (surface non plane, avec une certaine rugosité), dû fort probablement à la technique de déposition employée. La Figure 5.2b donne une

image MEB de la surface du film de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$ avec un grossissement $\times 80\,000$, où la rugosité du film est bien visible et où on arrive à peine à deviner la morphologie des nanoparticules individuelles. L'épaisseur du film est de quelques microns ($\sim 4\ \mu\text{m}$); cette valeur est comparable à celle obtenue par profilométrie. Le film semi-conducteur recouvre bien la surface du substrat, en raison de la présence du liant organique PVdF, mais manifeste beaucoup de rugosité.

La Figure 5.3 montre une image par microscopie optique d'un film de CuInS_2 réalisé par impression Jet-Aérosol. La surface du film apparaît dans ce cas assez plane et homogène avec moins de rugosité à la surface; on arrive même à visualiser des lignes d'impression uniformes sur le substrat. L'épaisseur du film est de 500 nm, selon les mesures obtenues par profilométrie (Tableau 5.1). L'épaisseur dépend du nombre de passes d'impression. Pour ce qui est des films formés à la tournette, la surface du film semble beaucoup plus lisse que ceux obtenus par dépôt par étalement. Néanmoins, des problèmes d'adhérence du film au substrat subsistent.

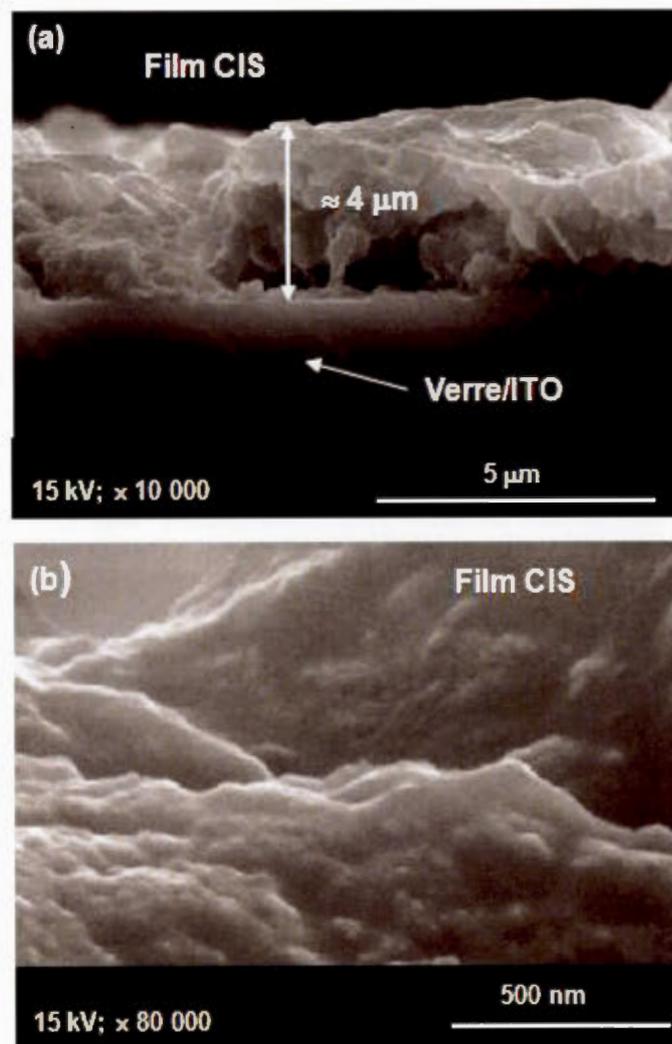


Figure 5.2 Image MEB d'un film composite de particules de CuInS_2 , CIS(In/Cu=1,05 ; recuit: 500°C , 3 h, 100 mTorr)/0,5% PVdF déposé sur substrat de verre/ITO. Le film a été formé par la méthode de dépôt direct par étalement, à partir d'une suspension colloïdale standard: (a) grossissement $\times 10\ 000$, et (b) grossissement $\times 80\ 000$.

Il est connu, dans la littérature, que les matériaux semi-conducteurs de type chalcogénure offrent la possibilité d'une plus grande mobilité de charge, ce qui les destine à une application dans des transistors à effet de champs, des cellules solaires, etc. Parmi ces matériaux, le CuInS_2 présente des valeurs de mobilité importantes d'électrons et de trous, respectivement de $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et $15 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [147]. Par ailleurs, la déposition d'un film chalcogénure semi-conducteur, à la fois homogène et à faible coût, constitue un réel défi. Les techniques d'évaporation, de pulvérisation et de déposition chimique en phase vapeur (CVD) sont parmi les techniques les plus couramment utilisées pour la déposition de couches de chalcogénure. Ces techniques nécessitent soit des conditions de vide poussé, soit des températures élevées, et de plus ne se prêtent pas pour des applications de grande surface. D'autre part, les méthodes de « spin coating » ou d'impression « Jet-Aérosol » permettent d'obtenir des films minces ou même ultraminces avec possibilité de réaliser des couches de grandes surfaces sur n'importe quel type de substrat (même des substrats flexibles), ce qui constitue un bon atout. En effet, dans une étude réalisée par Mitzi *et al.*, des transistors à effet de champs avec un canal de type film semi-conducteur (CuInS_2) ont été réalisés, avec des valeurs de mobilités de plus de $10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [148]; les films formés par étalement à la tournette sur substrats de SiO_2/Si sont ultra-minces (quelques nm) et continus, ce qui démontre clairement l'intérêt de la méthode.

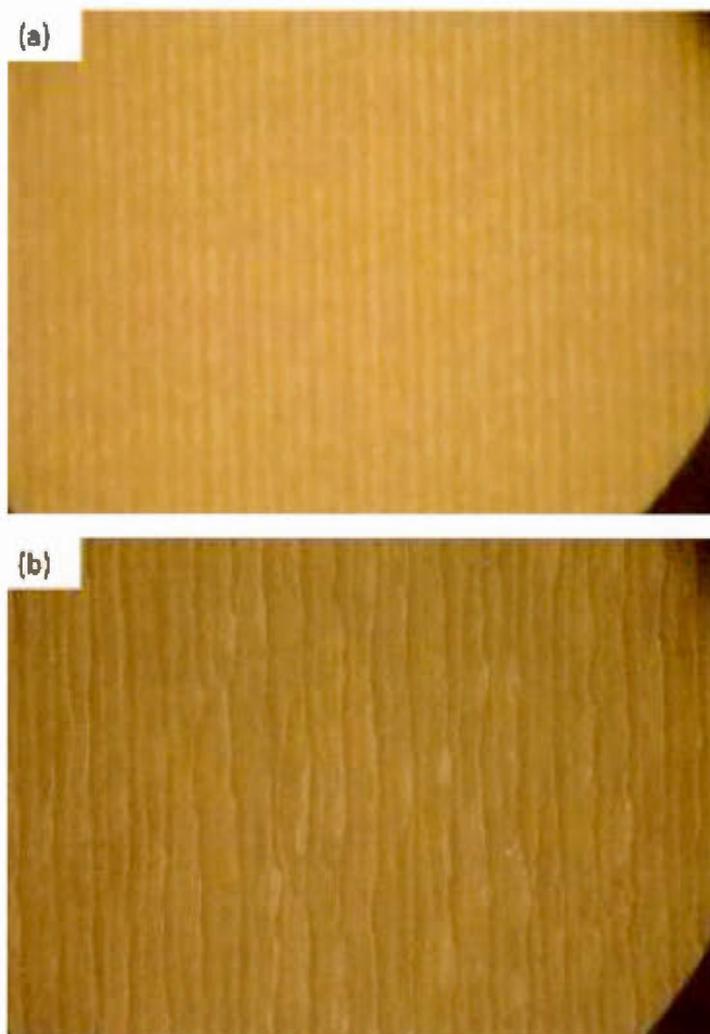


Figure 5.3 Images par microscopie optique obtenues à deux grossissements différents: (a) $\times 200$ et (b) $\times 1\,000$, d'un film composite de particules de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$; recuit: 500°C , 3 h, sous vide) déposé sur substrat de verre/ITO. Le film a été formé par impression Jet-Aérosol, à partir d'une suspension colloïdale fine de CuInS_2 dans NMP (N-méthylpyrrolidone) sans l'ajout de liant organique.

Dans le cadre de ce projet, des tests préliminaires de mesures de transport de charges électriques et des essais d'assemblages de cellules photovoltaïques électrochimiques (voir la section 6.2 du chapitre VI) ont été effectués. Pour les mesures de mobilité, des dispositifs de type transistor à couche mince (Figure 5.4) ont été réalisés, constitués d'un canal semi-conducteur de type CuInS_2 - n ou matériau composite de type CuInS_2 - n /OGr-réd (sans et avec OLA) déposé sur un substrat de SiO_2/Si , et une grille conductrice adjacente composée d'aluminium évaporé sous vide sur cette couche semi-conductrice, d'une épaisseur d'environ 100 nm. Dans un premier temps, les films de CuInS_2 et de CuInS_2 /OGr-réd ont été formés par dépôt direct par étalement (procédé de déposition facile à réaliser et surtout de faible coût) sur substrats de SiO_2/Si (à partir d'une suspension colloïdale fine); l'épaisseur des films obtenus est située dans la gamme de 2 à 4 μm (Tableau 5.1). Les mesures préliminaires réalisées sur ces dispositifs donnaient des signaux de type court-circuits, ce qui a laissé croire que la qualité et l'épaisseur des films n'étaient pas adaptées pour ce type de mesures. Le même constat a été réalisé lors des tests de caractérisations électriques sur des cellules solaires électrochimiques assemblées (Chapitre VI, Figure 6.1).

Ces résultats peuvent être expliqués comme suit: le fait que le signal de transport de charge électrique n'a pas pu être mesuré sur un transistor de type CuInS_2 ou CuInS_2 /graphène ne veut pas dire nécessairement que le matériau ne présente pas de réponse électrique. Rappelons que ces mêmes matériaux ont été employés comme électrodes pour les mesures électrochimiques, où les surfaces géométriques analysées et les distances qui séparaient l'électrode de travail de la contre électrode étaient de l'ordre du centimètre, alors que dans le cas des dispositifs électroniques de type transistors ou cellules électrochimiques assemblées, les surfaces et les distances inter-électrodes sont beaucoup plus petites. Pour cela, il faudrait adapter l'épaisseur des

films semi-conducteurs et des interfaces à cette même échelle, sous forme de couches minces ou ultraminces. Par conséquent, il serait intéressant de reprendre ces mêmes mesures avec des films de CuInS_2 sans et avec OGr-réd préparés, soit par étalement à la tournette ou par impression par Jet-Aérosol. Il serait aussi intéressant de réaliser des mesures à effet Hall (voir les perspectives du Chapitre VI).

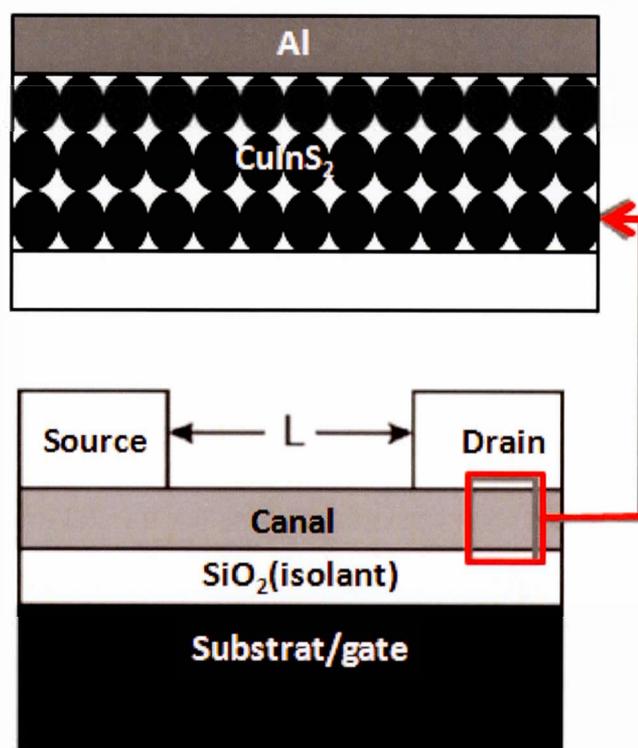


Figure 5.4 Illustration d'un dispositif transistor à effet de champ à couche mince, composé d'un canal de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; recuit: 500°C , 3 h, 100 mTorr) avec et sans OGr-réd-OLA, sur un substrat de SiO_2 (isolant)/Si, et des contacts conducteurs d'aluminium (source et drain). La couche de canal a été déposée par dépôt direct à partir d'une suspension colloïdale fine.

5.4 Étude des propriétés électrochimiques des électrodes de CuInS_2 et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$

Le matériau CuInS_2 sans et avec graphène, issu de la synthèse colloïdale modifiée, présente des propriétés cristallines, structurales et physico-chimiques intéressantes pour pouvoir être appliqué comme une photoanode dans une cellule solaire électrochimique. Dans un premier temps, l'objectif consiste à étudier le comportement électrochimique du couple rédox thiolate/disulfure (T^-/T_2) sur des électrodes de CuInS_2 et de $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ (avec et sans fonctionnalisation du graphène par OLA). En utilisant la technique de voltampérométrie cyclique (VC), les courants et les potentiels associés aux vagues d'oxydation et de réduction ont été déterminés, ainsi que la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p). Il s'agit principalement de vérifier si la présence du graphène avec le CuInS_2 améliore les propriétés de transfert de charge électrique entre les différentes particules semi-conductrices et réduit ainsi le comportement irréversible du couple rédox T^-/T_2 à une électrode de $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ (ΔE_p plus petit). Pour ces expériences électrochimiques, un système à trois électrodes a été employé :

- Électrode de travail: film de CuInS_2 sans et avec graphène (sans et avec OLA);
- Contre-électrode: plaque de platine (Pt, surface $\sim 6 \text{ cm}^2$);
- Électrode de référence: $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{NO}_3^-)$ en milieu organique, CH_3CN (0,32 V vs E.N.H.).

L'électrode de référence doit être placée le plus proche possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique, et la contre-électrode maintenue à une certaine distance parallèle à l'électrode de travail. De plus, le milieu électrolytique doit posséder de bonnes propriétés de conduction ionique. Dans ce cas, le TBAP joue le rôle d'électrolyte support pour assurer une bonne conductivité ionique. En effet, il est connu que la résistance en série associée au système électrochimique comporte

plusieurs composantes, entre autres la résistance du film électrolytique contenu entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, la résistance du film semi-conducteur et la résistance des contacts; la résistance de l'électrolyte constitue la composante principale. Afin d'évaluer l'influence de TBAP sur les propriétés électriques de l'électrolyte et sur les propriétés électrochimiques du couple redox, des mesures par voltampérométrie cyclique ont été réalisées à une électrode de carbone vitreux, dans un milieu électrolytique contenant le couple redox thiolate/disulfure (de concentration 100 mM HT/10 mM T₂) sans et avec le sel support de perchlorate de tétrabutyle d'ammonium (TBAP) de concentration 100 mM et 300 mM (n'ayant pas excédé la concentration de 300 mM par soucis d'économiser le produit et de prévoir une solution fraîche pour chaque mesure). Ces mesures permettent en effet d'évaluer l'influence du sel support sur le transport de charge électrique entre l'électrode et le couple redox T⁻/T₂.

La Figure 5.5a présente le voltampérogramme cyclique enregistré à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux, dans une solution contenant 100 mM HT/10 mM T₂/x mM TBAP (x=0 mM, 100 mM et 300 mM). Sans le sel support, le couple redox ne manifeste pas de réponse dans la gamme de potentiel comprise entre -1,5 V et 1,5 V vs Ag/Ag⁺, en raison de son comportement très irréversible. Avec l'ajout de 100 mM de TBAP à la solution électrolytique, le couple T⁻/T₂ manifeste un pic d'oxydation associé à la réaction de l'espèce réduite T⁻, et un pic de réduction attribué à la réaction de l'espèce T₂. Le même résultat a été obtenu lorsque 300 mM de TBAP sont rajoutés à la solution contenant T⁻/T₂, avec cependant une différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction plus petite que celle obtenue pour 100 mM de TBAP. Ce résultat est lié à la conductivité ionique du milieu qui passe de 2,5 mS/cm (sans TBAP) à 16 mS/cm (avec 300 mM TBAP) (Fig. 5.5b).

Toutes les solutions ont été préalablement dégazées sous azote afin d'éliminer l'oxygène. D'autre part, l'électrode de référence utilisée a été référée par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (E.N.H.), qui est la référence utilisée dans la plupart des données de la littérature. Pour ce cela, le couple rédox ferrocène/ion ferricinium (F_c/F_c^+) a été employé, car il possède un comportement quasi-réversible et un potentiel d'équilibre bien connu par rapport à E.N.H. dans divers milieux. Ainsi, le potentiel redox du couple F_c/F_c^+ est de 0,40 V vs E.N.H. dans CH_3CN [139]. La méthode consiste à réaliser des mesures de voltampérométrie cyclique en employant un milieu électrolytique contenant 25 mM de ferrocène et 300 mM de TBAP dans CH_3CN ; les mesures sont réalisées à une électrode de platine, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'ion ferricinium est généré électrochimiquement. En utilisant l'Équation 5.1, il est possible de ramener le potentiel de l'électrode Ag/Ag^+ par rapport à celui de l'E.N.H.:

Équation 5.1 $E^0_{F_c/F_c^+ \text{ vs. E.N.H.}} - E^0_{F_c/F_c^+ \text{ vs. Ag/Ag}^+} = E^0_{Ag/Ag^+ \text{ vs. E.N.H.}}$

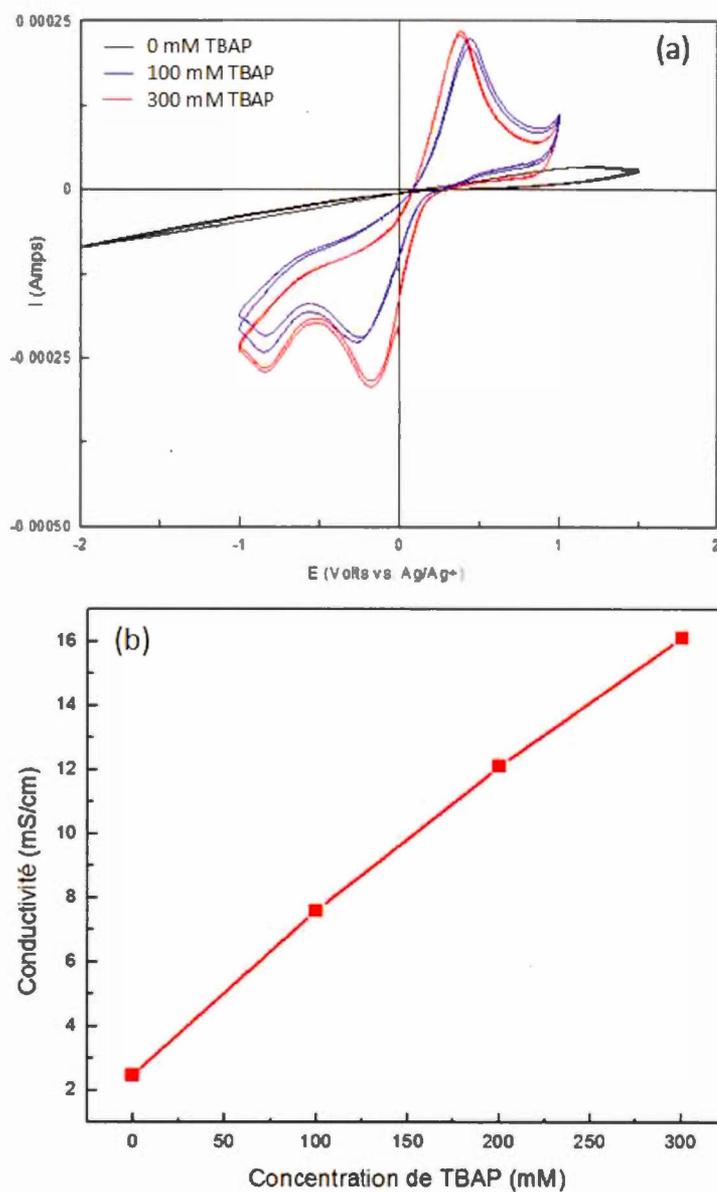


Figure 5.5 (a) Voltampérogramme cyclique enregistré à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux, dans une solution contenant 100 mM HT/10 mM T₂/x mM TBAP (x=0 mM, 100 mM et 300 mM); (b) conductivité ionique mesurée à 22 °C, en fonction de la concentration de TBAP, d'une solution électrolytique contenant le couple redox 100 mM HT/10 mM T₂ dans CH₃CN.

5.4.1 Électrode de CuInS₂

Dans un premier temps, la technique de voltampérométrie cyclique a été employée pour évaluer le facteur de rugosité de l'électrode de CuInS₂, et déterminer ainsi la surface électrochimiquement active qui permet d'échanger des électrons avec le milieu électrolytique. Pour ce faire, des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage de potentiel, dans la région où le courant est essentiellement capacitif, autrement dit dans la région où il n'y a pas de processus faradique. Il s'agit principalement de déterminer la capacité de la double couche de l'interface semi-conducteur/électrolyte, qui n'est autre que la capacité de la double couche de Helmholtz (C_H). L'enregistrement des voltampérogrammes a été réalisé à faibles vitesses de balayage, allant de 5 mV/s à 50 mV/s, dans une gamme de potentiel restreinte de 100 mV (Figure 5.6a). La solution électrolytique utilisée est constituée du couple redox T⁻/T₂ (100 mM/10 mM) et du sel support TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile anhydre (CH₃CN). Les voltampérogrammes enregistrés, idéalement horizontaux, sont inclinés, ce qui pourrait s'expliquer par la résistance du film induite par le liant organique (1 % PVdF).

Le courant « capacitif » (I_{cap}), déterminé pour un potentiel donné (-0,25 V vs Ag/Ag⁺), est porté en fonction de la vitesse de balayage (exprimée en V/s) à la Figure 5.6b. La courbe obtenue est une droite dont la pente correspond à la capacité de la double couche de Helmholtz. En employant l'Équation 2.18 décrite à la section 2.7.3, et en considérant dans le calcul la surface géométrique de l'électrode (0,16 cm²) et la valeur de la capacité de référence pour un semi-conducteur lisse (40 μF/cm²) [51] et [72], le facteur de rugosité est alors obtenu ($F_R \approx 1,23$). Cette valeur sera employée ultérieurement pour estimer la surface réelle des électrodes de CuInS₂ en fonction du rapport atomique In/Cu.

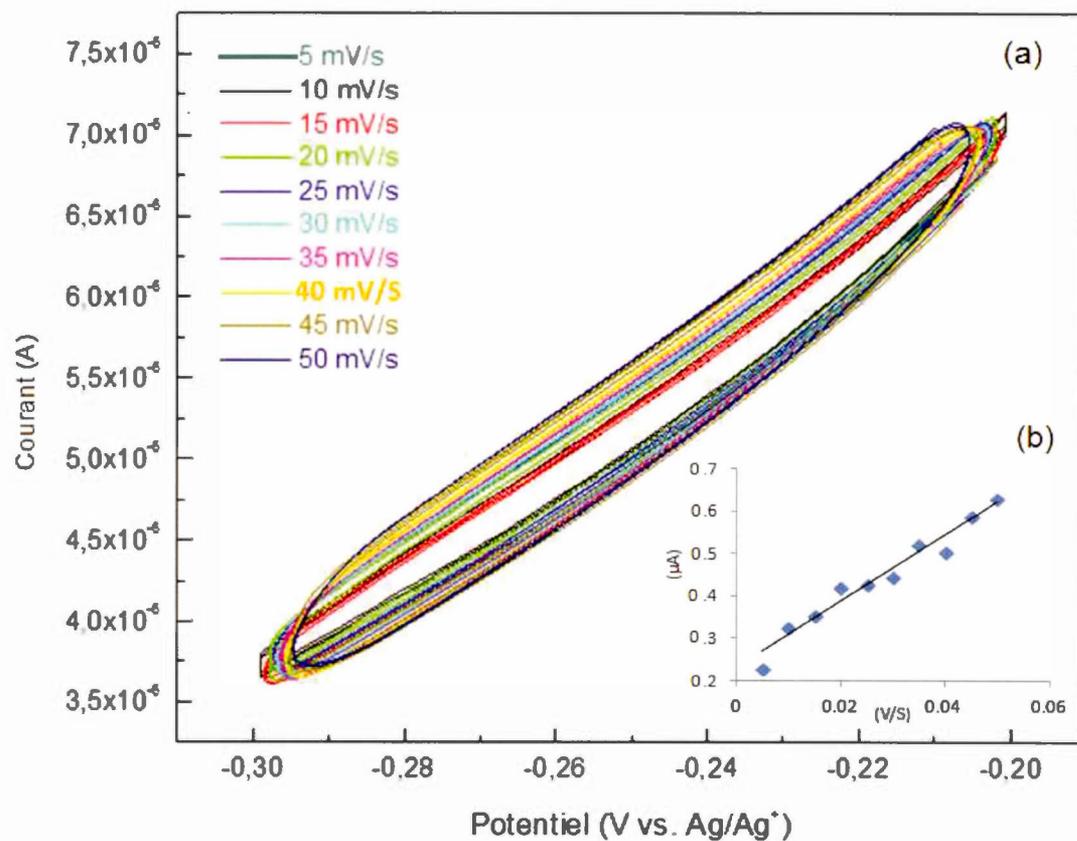


Figure 5.6 (a) Voltampérogrammes cycliques, enregistrés dans la région capacitive à différentes vitesses de balayage, d'une électrode de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) contenant 0.5 % de PVdF, dans une solution de 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 ; (b) tracé du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage.

Pour les électrodes de CuInS_2 contenant du graphène, il semble que le facteur de rugosité ($\approx 1,56$) soit légèrement supérieur à celui obtenu pour CuInS_2 seul; l'ordre de grandeur est tout de même conservé. Les courants « capacitifs » mesurés (valeurs moyennes) pour les électrodes de CuInS_2 et de $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ sont de l'ordre de $0,4 \mu\text{A}$ et $3,7 \mu\text{A}$, respectivement. La présence des feuillets de graphène tend à diminuer la résistivité des films causée par la présence du liant organique; néanmoins, comme le graphène présente une grande surface spécifique ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$), la surface active attendue des électrodes composites $\text{CuInS}_2/\text{graphène}$ est augmentée. La valeur calculée du facteur F_R pour l'électrode $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ ne reflète cependant pas la valeur exacte; une valeur plus précise sera déterminée en employant la spectroscopie d'impédance électrochimique (section 5.5.1). La vraie valeur de F_R serait encore plus élevée, considérant que la surface réelle des électrodes est amplifiée par la réponse électrochimique (courant faradique) des feuillets d'oxyde de graphène réduit en contact avec l'électrolyte. La double couche de Helmholtz sera alors chargée davantage par des ions provenant de l'électrolyte, se trouvant adsorbées sur les feuillets d'OGr-réd. Pour les électrodes composites de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$, il a été tout de même choisi de considérer le facteur de rugosité de 1,56 estimé par voltampérométrie cyclique.

Dans le but d'évaluer l'influence du liant organique sur les propriétés électrochimiques de CuInS_2 , des mesures préliminaires par voltampérométrie cyclique sur des films de CuInS_2 avec et sans le polymère PVdF ont été réalisées. Ces films ont été obtenus par dépôt direct à partir d'une suspension standard de particules de CuInS_2 dans le solvant NMP (section 3.6.1 du Chapitre III). Il s'est avéré que l'ajout du PVdF dans la composition du film mène à la fois à une meilleure adhésion mécanique du film sur le substrat conducteur, ainsi qu'à une bonne connexion entre les particules de CuInS_2 . De plus, le film résiste mieux aux tests de stabilité électrochimique et aux

mesures électriques réalisées par spectroscopie d'impédance, qui nécessitent des temps plus longs. Néanmoins, il faut considérer le fait que le liant organique est isolant et que cela induit une certaine résistivité dans le film. Quelques pourcentages massiques de PVdF par rapport au CuInS_2 ont été testés dans la composition du film de CuInS_2 (0,5 %, 1 % et 2 %). Il semble que les meilleurs résultats (compromis entre stabilité et résistivité) soient obtenus avec 0,5 % de PVdF, justifiant ainsi ce choix pour la suite des analyses et caractérisations. La Figure 5.7 montre des voltampérogrammes cycliques enregistrés à une électrode de CuInS_2 sans et avec PVdF (0,5 %). Il faudrait mentionner que malgré la résistance du film entraînée par la présence du PVDF, les courants sont plus grands dans le cas des films de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$ que CuInS_2 seul, parce que la présence de liant organique permet d'assurer un meilleur contact entre les particules de CuInS_2 , et les particules avec le substrat conducteur, et il y a moins de risque que le film CuInS_2 soit détaché.

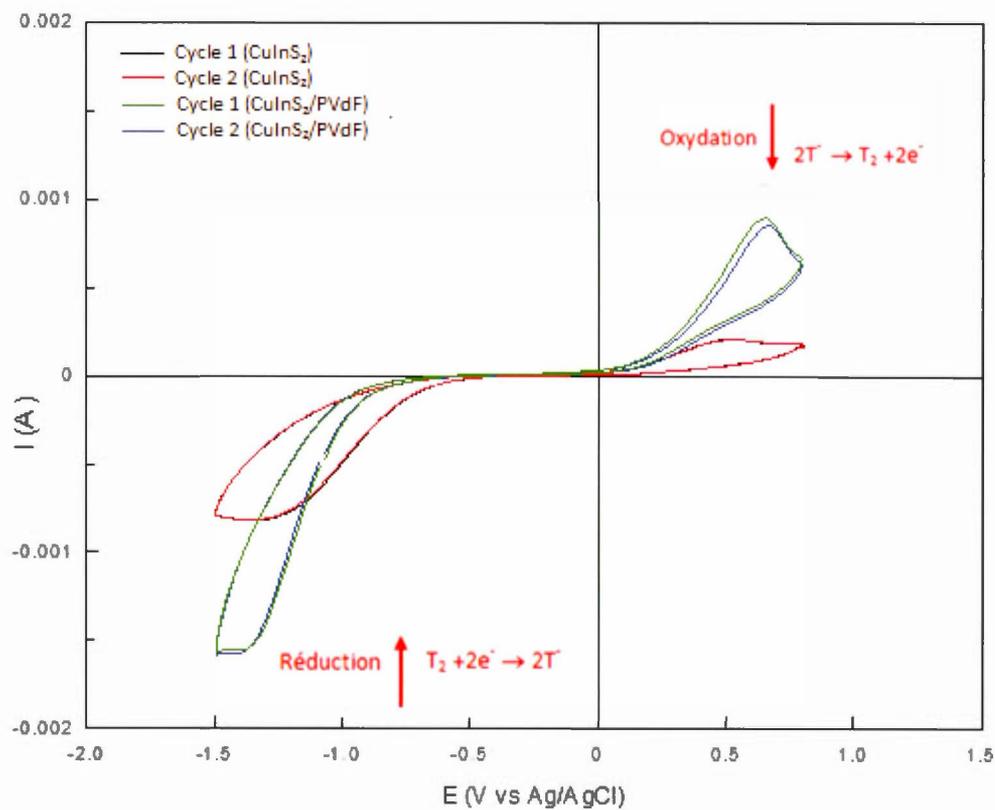
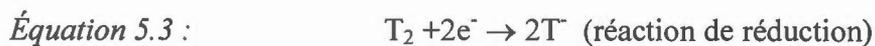
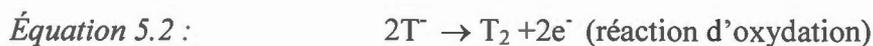


Figure 5.7 Voltampérogrammes cycliques (100 mV/s) d'une électrode de CuInS₂ (In/Cu=1,05, 500 °C, 3 h) sans et avec (0,5 %)PVdF. Solution électrolytique: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T₂ dans l'acétonitrile.

La Figure 5.8 montre plusieurs voltampérogrammes cycliques d'un film composite de CuInS₂/PVdF(0,5 %) enregistrés à 100 mV/s, dans une solution de 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T₂. Tout comme pour la Figure 5.7, Ces voltampérogrammes montrent une vague d'oxydation et une vague de réduction, correspondant au processus d'oxydoréduction du couple redox T⁻/T₂ selon les équations suivantes:



À partir de ces voltampérogrammes, il apparaît que le processus d'oxydoréduction est irréversible sur l'électrode de CuInS₂/PVdF (0,5 %), ce qui est confirmé par la valeur relativement élevée du paramètre ΔE_p (~ 1,9 V). Le rapport des densités de courant anodique et cathodique est inférieur à 1 ($J_{pa}/|J_{pc}| \approx 0,7$), ce qui permet de relever que la réaction d'oxydation se fait plus difficilement que la réaction de réduction. Cela justifie d'ailleurs le choix d'employer une concentration de l'espèce réduite T⁻ 10 fois supérieure à celle de l'espèce oxydée T₂, en accord avec les travaux antérieurs réalisés au laboratoire [97]. La Figure 5.8 montre que l'électrode CuInS₂/PVdF (0,5 %), est très stable après 25 cycles de balayage de potentiel réalisés à 100 mV/s.

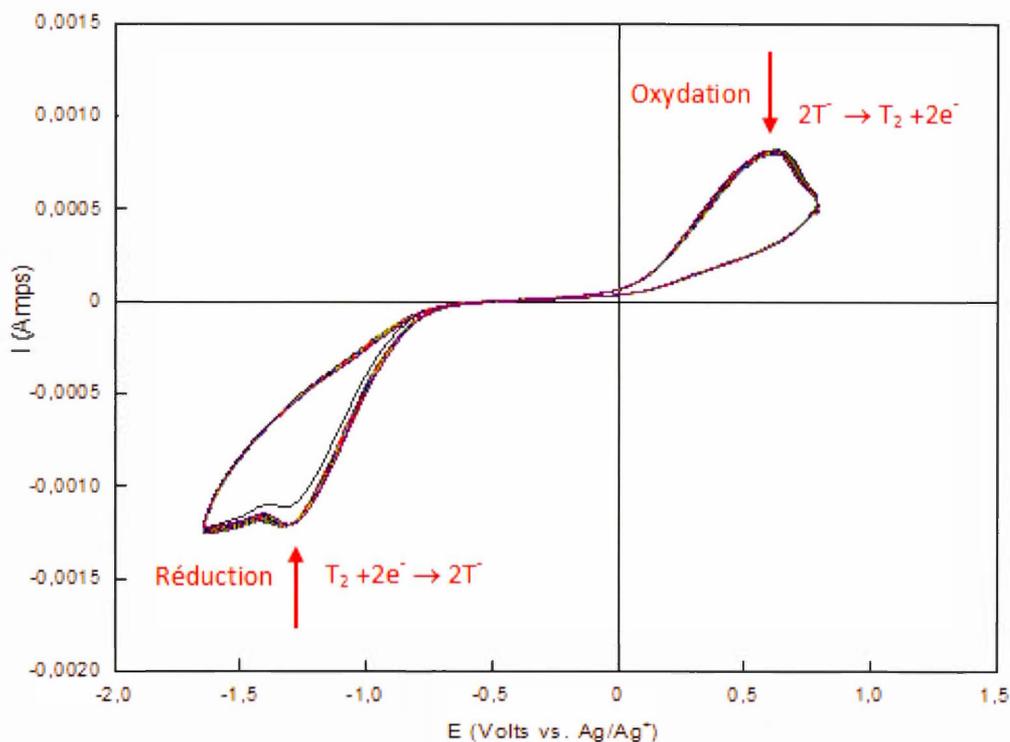


Figure 5.8 Voltampérogrammes cycliques (25 cycles) obtenus à 100 mV/s d'une électrode de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; recuit à 500 °C, 3 h) contenant 0,5 % de PVdF préparée sur substrat de verre/ITO, selon le procédé de dépôt direct, à partir d'une suspension colloïdale standard. Solution électrolytique: 300mM TBAP/100mM HT/10mM T_2 dans l'acétonitrile anhydre. La surface géométrique de l'électrode est de 0,16 cm^2 .

5.4.1.1 Effet du rapport atomique In/Cu sur les propriétés électrochimiques de l'électrode de CuInS_2

Dans cette section du travail, il est question d'étudier l'influence du rapport atomique In/Cu sur les paramètres électrochimiques de CuInS_2 . Il a déjà été déterminé, à travers le chapitre IV, que la cristallinité de la phase CuInS_2 -chalcopyrite (CIS-CH) augmente avec le rapport In/Cu, ce qui devrait favoriser la formation de cristallites larges et ainsi réduire les risques de recombinaison des excitons (paires e^-/h^+) lors de

l'illumination du semi-conducteur. De plus, l'excès d'indium dans la structure de CuInS_2 mènerait à la création d'électrons majoritaires dans la bande de conduction du matériau semi-conducteur (matériau de type n).

Le Tableau 5.2 résume les données électrochimiques (densités de courant et potentiels des pics d'oxydation et de réduction, rapport des densités de courants de pics $J_{pa} / |J_{pc}|$, et différence de potentiel ΔE_p) extraites des mesures de voltampérométrie cyclique réalisées à 100 mV/s sur des électrodes de CuIn_yS_2 ($y = 1 ; 1,025 ; 1,050 ; 1,075$ et $1,100$) recuites à 500 °C pendant 3 h, sous vide (100 mTorr), avec PVdF (0,5 %). Ces résultats électrochimiques tiennent compte de la valeur réelle de la surface active de l'électrode de CuInS_2 (soit $S_{réelle} = 0,2 \text{ cm}^2$, tel que $S_{réelle} = S_{géom.} \times F_R$). Par ailleurs, il a été considéré la même surface active pour les électrodes comportant différents rapports atomique In/Cu; idéalement, il faudrait déterminer le facteur de rugosité pour chaque composition de film. Les résultats montrent que les paramètres électrochimiques varient très peu dans ce domaine de stœchiométrie d'indium: J_{pa} augmente légèrement avec une augmentation du rapport In/Cu, alors que $|J_{pc}|$ demeure relativement constant, entraînant une légère augmentation du rapport $J_{pa} / |J_{pc}|$, notamment pour les ratios plus élevés ($y=1,075$ et $1,100$). Cela indique que la réaction d'oxydation devient de moins en moins difficile par rapport à la réaction de réduction lorsque l'excès d'indium est accru. Par ailleurs, la différence de potentiel ΔE_p augmente légèrement avec le taux d'indium, notamment entre les ratios In/Cu = 1,050 et 1,100.

Tableau 5.2 Données électrochimiques obtenues à partir des voltampérogrammes cycliques (100 mV/s) des films composites de CuIn_yS_2 ($y = 1 ; 1,025 ; 1,050 ; 1,075$ et $1,100$)/(0,5 %) PVdF recuites à 500 °C pendant 3 h, sous vide (100 mTorr), sur substrat de verre/ITO. Électrolyte: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile anhydre. Les films composites de CuInS_2 /PVdF ont été préparés à partir d'une suspension standard de particules de CuInS_2 sur substrat verre/ITO, selon le procédé d'étalement direct ($S_{\text{réelle}} = 0,2 \text{ cm}^2$).

Rapport atomique (In/Cu)	J_{pa} (mA/cm ²)	$ J_{\text{pc}} $ (mA/cm ²)	$J_{\text{pa}}/ J_{\text{pc}} $	E_{pa} (V vs. Ag/Ag ⁺)	E_{pc} (V vs. Ag/Ag ⁺)	ΔE_p (V)
1	3,26	4,70	0,69	0,78	-1,30	2,08
1,025	3,50	4,90	0,71	0,83	-1,13	1,96
1,05	4,00	6,00	0,67	0,65	-1,30	1,95
1,075	4,20	4,76	0,88	0,79	-1,34	2,13
1,100	4,60	5,00	0,92	0,82	-1,41	2,23

5.4.1.2 Effet des procédés de déposition sur la stabilité de l'électrode de CuInS_2

Il est connu, dans la littérature, que le disulfure de cuivre et d'indium (CuInS_2) possède un coefficient d'absorption élevé, de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [37], ce qui signifie que le CuInS_2 peut être employé sous forme de couche mince (de 1 à 2 μm) dans des dispositifs photovoltaïques solides et électrochimiques. Cette faible épaisseur permet, entre autres, une meilleure pénétration du rayonnement à l'intérieur du matériau photoactif, une diminution de la probabilité de recombinaison des paires électrons/trous, et une réduction de la résistivité liée à l'épaisseur du film. D'autre part, un processus électrochimique implique le transfert d'électrons de l'électrode

(cathode) vers une espèce électroactive oxydée en solution, ou le processus inverse dans le cas de l'oxydation d'une espèce réduite (libération d'électrons à l'électrode (photoanode). Le transfert de charge est d'autant plus rapide que la surface du matériau d'électrode est rugueuse, homogène et stable mécaniquement et chimiquement. Dans cette optique, plusieurs films de CuInS_2 ont été réalisés sur des substrats de verre/ITO, en utilisant des procédés de déposition différents:

- Dépôt direct par étalement («drop-casting») à partir d'une suspension colloïdale standard;
- Dépôt direct par étalement («drop-casting») à partir d'une suspension colloïdale fine (processus développé dans le cadre de ce travail);
- Dépôt à la tournette (« spin coating ») à partir d'une suspension colloïdale fine;
- Dépôt par impression par Jet-Aérosol à partir d'une suspension colloïdale fine.

La morphologie et l'épaisseur des films de CuInS_2 obtenus par ces méthodes de déposition ont été présentées à la section 5.3. Ici, le comportement du couple redox T^+/T_2 et la stabilité électrochimique des électrodes de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$; recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$; 3 h) préparées à l'aide de la tournette et par Jet-Aérosol sont étudiés. Ces deux dernières techniques de déposition permettent de former des films de meilleure qualité avec des épaisseurs extrêmement petites par rapport à celles obtenues par dépôt direct (quelques centaines de nm versus quelques μm). Par ailleurs, de grandes surfaces géométriques pour les électrodes de CuInS_2 formées par impression par Jet-Aérosol et tournette ont été sélectionnées, contrairement aux petites superficies considérées pour les électrodes formées par dépôt direct par étalement ($0,5\text{ cm}^2$ et 1 cm^2 versus $0,16\text{ cm}^2$).

Les Figures 5.9a et 5.9b donnent des voltampérogrammes enregistrés à une électrode de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$; recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h), obtenus respectivement par

impression par Jet-Aérosol et dépôt à la tournette, dans une solution électrolytique de composition 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T₂ dans l'acétonitrile anhydre. L'électrode préparée à partir du film de CuInS₂ formé par impression Jet-Aérosol est plus stable au cours des 50 cycles réalisés, les courants demeurant essentiellement constants. Ces résultats laissent croire que les films formés par impression par Jet-Aérosol, en plus d'être homogènes et minces, sont électrochimiquement plus stables que ceux formés par la tournette. Néanmoins, la réponse de l'électrode de CuInS₂ formée selon le dépôt à la tournette semble intéressante, considérant qu'il s'agit d'une méthode simple et efficace. Par ailleurs, il faudrait considérer l'ajout du liant organique (PVdF) dans la composition du film pour améliorer la stabilité mécanique et électrochimique de cette électrode.

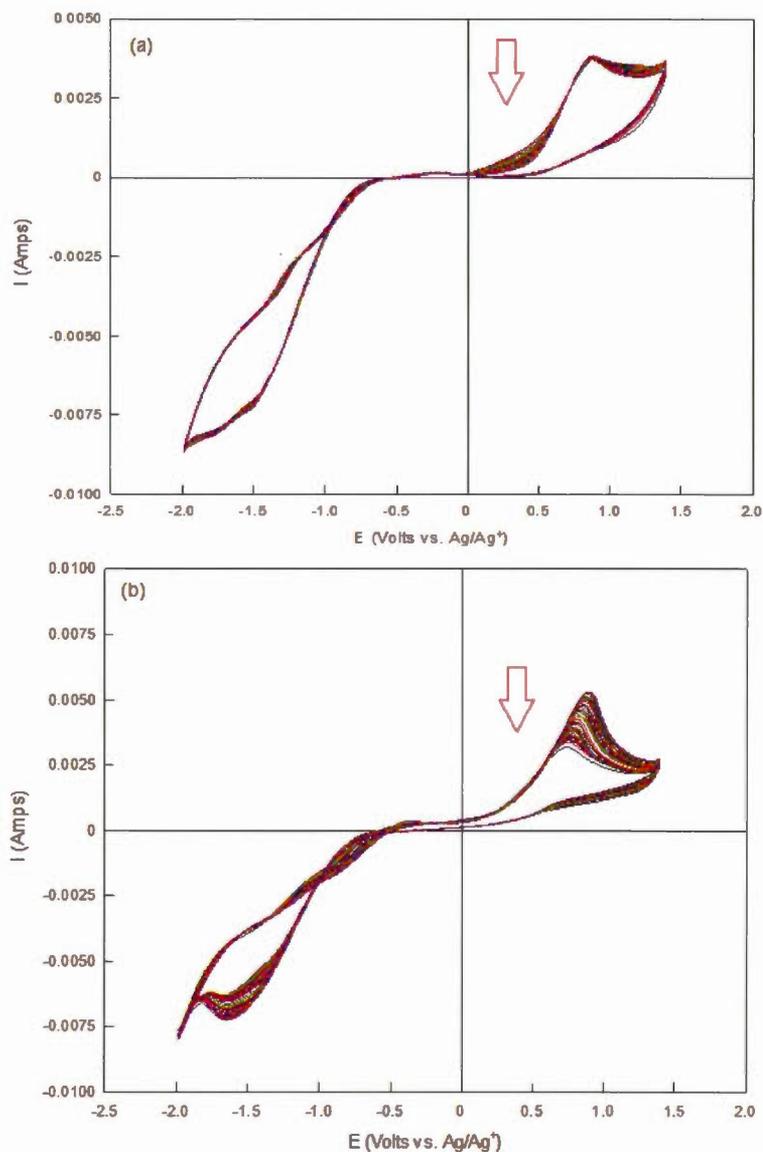


Figure 5.9 Voltampérogrammes cycliques (50 cycles) mesurés à 100 mV/s, d'un film de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$; recuit à 500 °C, 3 h) sur substrat de verre/ITO. Le film a été obtenu selon le procédé: (a) impression par Jet-Aérosol et (b) dépôt à la tournette. Électrode de référence Ag/Ag^+ et contre-électrode de platine, dans une solution de 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile. Les surfaces géométriques ne sont pas les mêmes pour le film obtenu par la tournette ($S_{\text{géom.}} \approx 1 \text{ cm}^2$) et celui préparé par Jet-Aérosol ($S_{\text{géom.}} \approx 0,5 \text{ cm}^2$).

5.4.2 Électrode composite de CuInS₂/OGr-réd (avec et sans de OLA)

La Figure 5.10a présente le voltampérogramme cyclique enregistré à une électrode de CuInS₂ (In/Cu=1,05 ; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5 %)OGr-réd/(0,5 %)PVdF, dans une solution électrolytique de 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T₂ dans l'acétonitrile anhydre, à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Le film de CuInS₂/OGr-réd a été formé sur des substrats de verre conducteur (verre/ITO), par dépôt direct à partir d'une suspension standard composite contenant 0,5 % de PVdF (liant organique). Le précurseur d'OGr-réd a été mélangé au semi-conducteur CuInS₂, selon le processus de physisorption, tel que décrit à la section 3.4.2. Le but de cette analyse est d'étudier l'influence de l'oxyde de graphène réduit sur les processus faradiques de l'électrode de CuInS₂.

Le Tableau 5.3 donne les différents paramètres électrochimiques correspondant à l'électrode composite de CuInS₂/(0,5 %)graphène/(0,5 %)PVdF. Il est possible de constater que l'électrode composite donne des courants plus intenses que ceux obtenus pour l'électrode CuInS₂ sans graphène. Le rapport $J_{pa}/|J_{pc}|$ est de 0,67 pour l'électrode de CuInS₂, signifiant que l'oxydation se fait plus difficilement que la réduction sur l'électrode de CuInS₂ sans graphène. L'introduction du graphène (physisorbé) dans la composition du film de CuInS₂ augmente cette valeur, qui est proche de 1,0 (valeur idéale). Le paramètre ΔE_p , quant à lui, est de 1,95 V pour l'électrode de CuInS₂/PVdF et de 0,68 V lorsque le graphène est présent avec le semi-conducteur; les réactions d'oxydoréduction sont donc moins irréversibles pour l'électrode de CuInS₂/graphène. Ainsi donc, la présence du graphène (physisorbé) dans la structure de CuInS₂ permet un meilleur transfert de charges entre les espèces électroactives de la solution électrolytique et l'électrode semi-conductrice.

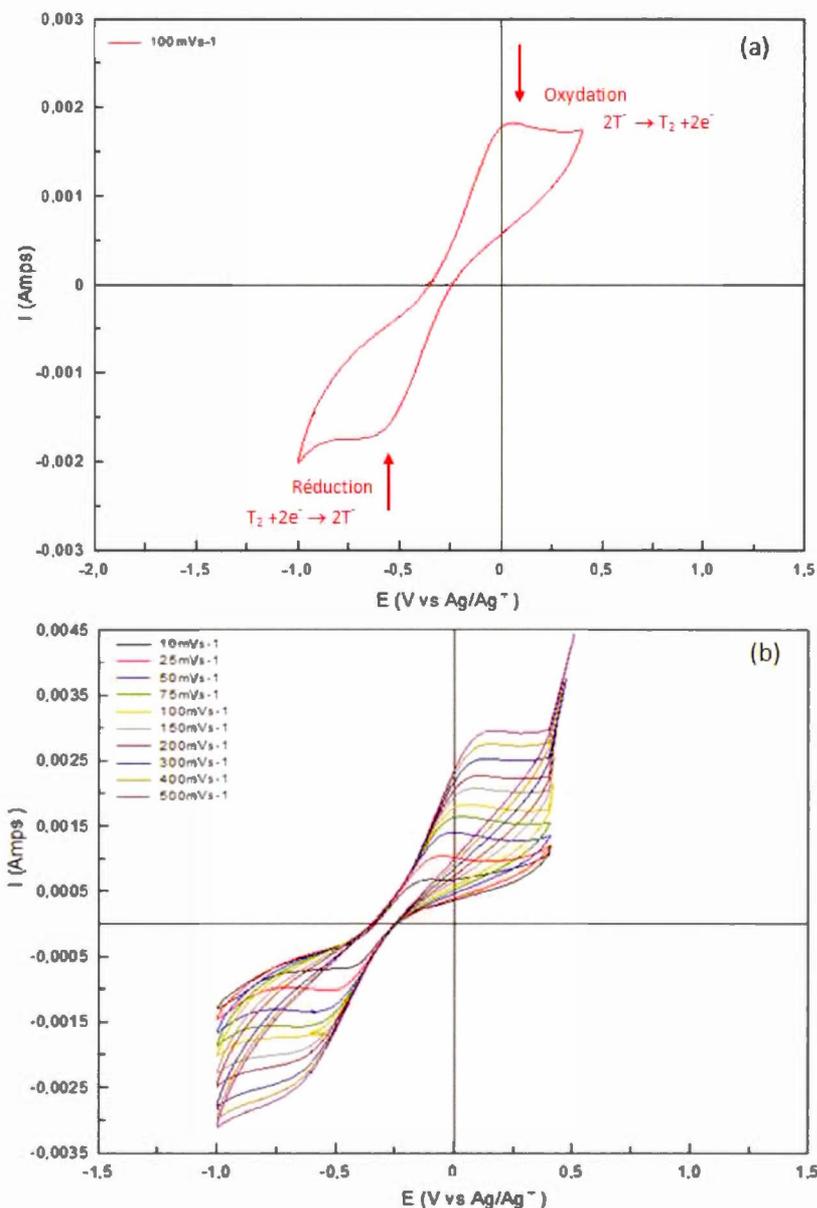


Figure 5.10 (a) Voltampérogramme cyclique obtenu à 100 mV/s de l'électrode de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5 %) OGr-réd (sans OLA)/ 0,5 % PVdF préparée par dépôt direct sur substrat de verre/ITO, et (b) voltampérogrammes cycliques, mesurés à différentes vitesses de balayage de cette électrode. Électrode de référence Ag/Ag^+ et contre électrode de platine. Solution électrolytique: 300 mM TBAP /100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile.

De plus, selon l'hypothèse déjà établie au chapitre III, le graphène permet de maintenir les nanoparticules de CuInS_2 séparées les unes des autres, afin de contrôler le phénomène d'agglomération qui entraîne la formation de joints de grains. Ces joints de grains sont des centres de recombinaisons des paires e^-/h^+ lorsque le matériau semi-conducteur est illuminé. Le graphène jouerait un rôle de liant organique conducteur.

Tableau 5.3 Données voltampérométriques (100 mV/s) obtenues pour des électrodes de CuInS_2 (In/Cu=1,05)/PVdF(0,5%) avec et sans graphène (0,5%)/verre/ITO. Électrolyte de concentration: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile anhydre. Les films CuInS_2 /(0,5 %)PVdF et CuInS_2 /graphène/PVdF ont été obtenus à partir d'une suspension colloïdale standard avec et sans précurseur de graphène, selon le procédé de dépôt direct par étalement, suivi d'un recuit à 500°C durant 3 h et sous vide (100 mTorr). Ces résultats sont considérés en tenant en compte de la valeur estimée de la surface active de l'électrode de CuInS_2 ($S_{\text{réelle}}=0,2 \text{ cm}^2$) et CuInS_2 /OGr-réd ($S_{\text{réelle}}=0,25 \text{ cm}^2$) obtenue par la méthode de VC.

Composition du film composite	J_{pa} (mA/cm ²)	$ J_{\text{pc}} $ (mA/cm ²)	$J_{\text{pa}}/ J_{\text{pc}} $	E_{pa} (V vs. Ag/Ag ⁺)	E_{pc} (V vs. Ag/Ag ⁺)	ΔE_p (V)
CuInS_2 (In/Cu=1,05)/ (0,5 %)PVdF	4,0	6,0	0,7	0,65	-1,30	1,95
CuInS_2 (In/Cu=1,05)/ (0,5%)OGr-réd/(0,5%)PVdF	7,2	6,88	1,04	0,04	-0,64	0,68

La Figure 5.10b montre les voltampérogrammes enregistrés à l'électrode de $\text{CuInS}_2/(0,5\%)\text{OGr-réd(phys.)}/(0,5\%)\text{PVdF}$, toujours dans la même solution électrolytique (300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2), à différentes vitesses de balayage (10 mV/s à 500 mV/s). Ces voltampérogrammes présentent la même allure, une vague d'oxydation des espèces T^- et une vague de réduction des espèces T_2 . L'intensité des courants et la différence de potentiel ΔE_p augmentent avec la vitesse de balayage : $I_{pa} = 0,4 \text{ mA}$, $|I_{pc}| = 0,4 \text{ mA}$ à 10 mV/s ; $I_{pa} = 3 \text{ mA}$, $|I_{pc}| = 2,8 \text{ mA}$ à 500 mV/s, alors que les valeurs de ΔE_p sont de l'ordre de 300 mV pour le voltampérogramme enregistré à 10 mV/s et de 700 mV pour celui enregistré à 500 mV/s. Ces observations sont en accord avec les caractéristiques d'un système électrochimique quasi-réversible.

En résumé, le couple thiolate/disulfure (T^-/T_2) se comporte de manière irréversible à l'électrode de CuInS_2 . Avec l'introduction des feuillets d'oxyde de graphène réduit (OGr-réd) dans la composition du film, le comportement de T^-/T_2 devient beaucoup moins irréversible, on parle alors plutôt d'un système quasi-réversible.

Dans cette étude, des électrodes de CuInS_2 (In/Cu=1,05)/25eq. TOPO/25eq. DT ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique, afin d'évaluer l'influence du mélange de ligands organiques TOPO/DT sur les propriétés de transfert de charges entre les particules semi-conductrices, et les particules et le substrat conducteur. Les résultats obtenus n'étaient malheureusement pas positifs, voire même moins intéressants que ceux obtenus pour CuInS_2 seul. Les densités de courant anodiques et cathodiques sont faibles et les différences de potentiel (ΔE_p) caractéristiques d'un système irréversible (Figure 5.11c). Ce résultat peut être expliqué comme suit: les molécules de tensioactifs TOPO (oxyde de trioctyle phosphine) et DT (1-

dodécane-thiol) se trouvent adsorbées à la surface des nanoparticules de CuInS_2 pour former une couche organique, qui enrobe les nanoparticules semi-conductrices. Par conséquent, cela interfère avec le transport de charges lors de l'absorption des photons par le matériau semi-conducteur; il est alors question d'un transfert de charge lent (Figure 5.11a). La situation inverse se produit lorsque les nanoparticules de CuInS_2 se trouvent adsorbées à la surface des feuillets d'oxyde de graphène réduit: les porteurs de charges photogénérés (électrons/trous) par les nanoparticules sont d'abord transférés dans la matrice de graphène (Gr ou encore OGr-réd); le transfert se fait de façon rapide et efficace (Figure 5.11b). À ce stade, les électrons sont transportés à travers les feuillets d'oxyde de graphène réduit pour se rendre à la cathode, à travers le circuit extérieur, pour réduire les espèces oxydées du couple redox (T_2). Les trous, quant à eux, sont dirigés jusqu'à l'interface semi-conducteur/électrolyte pour aller oxyder les espèces réduites du couple redox contenues dans l'électrolyte (T). Les feuillets d'oxyde de graphène réduit joueront le rôle d'un liant organique conducteur, qui facilite le transfert et le transport de charges électriques entre les nanoparticules, et entre les nanoparticules et le substrat de verre conducteur.

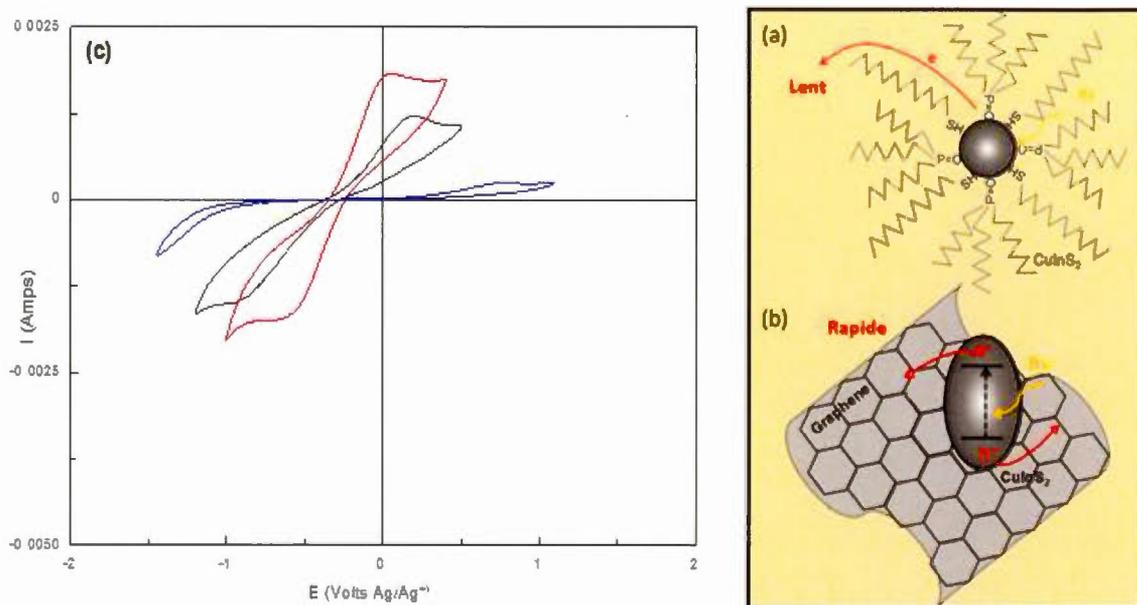


Figure 5.11 Schéma illustratif d'un transfert d'électron suite à l'absorption de photons par le semi-conducteur CuInS_2 : (a) nanoparticule captée par une couche organique de TOPO/DT (transfert d'électron lent), (b) nanoparticule adsorbée sur la surface du graphène avec transfert rapide d'électron, et (c) voltampérogrammes cycliques obtenus à 100 mV/s de l'électrode de travail de $\text{CuInS}_2/(0,5\ \%) \text{PVdF}$ (courbe en noir), de $\text{CuInS}_2/(0,5\ \%) \text{OGr-réd}(\text{sans OLA})/(0,5\ \%) \text{PVdF}$ (courbe en rouge) et de $\text{CuInS}_2/25\text{eq. TOPO}/25\text{eq. DT}/(0,5\ \%) \text{PVdF}$ (courbe en bleu) préparées par déposition directe sur substrat de verre/ITO. Électrode de référence Ag/Ag^+ et contre électrode de platine. Solution électrolytique: 300 mM TBAP /100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile [108].

La Figure 5.12 montre des voltampérogrammes enregistrés à 150 mV/s pour des électrodes de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/PVdF(0,5 %) avec et sans l'ajout d'oxyde de graphène réduit; le système composite de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ a été obtenu suite à une fonctionnalisation chimique de OGr par OLA (section 3.5.3). Pour cette section d'analyse, des films de CuInS_2 et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ ont été formés par déposition à la tournette, à partir d'une suspension colloïdale fine et homogène de

particules de CuInS_2 (avec et sans OGr-réd) et de polymère PVdF dans le solvant NMP. La solution d'électrolyte de concentration 10 mM T_2 /100 mM HT/300 mM TBAP a été préalablement dégazée sous azote. La valeur de ΔE_p obtenue pour le CuInS_2 /OGr-réd-OLA (1,10 V) s'avère beaucoup plus petite que celle déterminée pour le CuInS_2 sans graphène (2,08 V). Ceci signifie que le couple redox T^-/T_2 présente un comportement beaucoup plus irréversible sur l'électrode de CuInS_2 sans graphène. Par ailleurs, le potentiel standard apparent (E°) du couple T^-/T_2 est légèrement déplacé vers des valeurs plus négatives pour l'électrode contenant le graphène, et l'intensité des pics redox pour l'électrode de CuInS_2 /graphène est supérieure à celle pour CuInS_2 . La Figure 5.12 montre que l'électrode de CuInS_2 /OGr-réd est assez stable après 50 cycles de balayage à une vitesse de 150 mV/s, ce qui n'est pas facile à réaliser avec une électrode de CuInS_2 seule sans graphène. Afin de comparer les propriétés électrochimiques de CuInS_2 /OGr-réd (avec OLA) par rapport à celles de CuInS_2 /OGr-réd (sans OLA), des films de CuInS_2 /OGr-réd (sans OLA) ont été réalisés par déposition à la tournette sur substrat de verre/ITO, en prenant en compte la même surface géométrique ($\sim 1 \text{ cm}^2$). Le voltampérogramme cyclique de CuInS_2 /OGr-réd (avec OLA), présenté par la courbe en bleu sur la Figure 5.12, possède la même allure que celui de CuInS_2 /OGr-réd (sans OLA) (courbe en rouge). Les densités de courant sont comparables, mais la valeur de la différence de potentiel ΔE_p est de 1,10 V, valeur beaucoup plus petite que celle obtenue pour le système composite physisorbé, sans OLA. Cela pourrait être lié à la qualité du graphène formé à partir de la réduction de son oxyde, et/ou des effets de dispersion des nanoparticules de CuInS_2 sur les feuillets de graphène. En effet, des analyses MET montrent que le système CuInS_2 /OGr-réd (avec OLA) présente des nanostructures avec des nanoparticules de CuInS_2 bien réparties sur les feuillets de graphène.

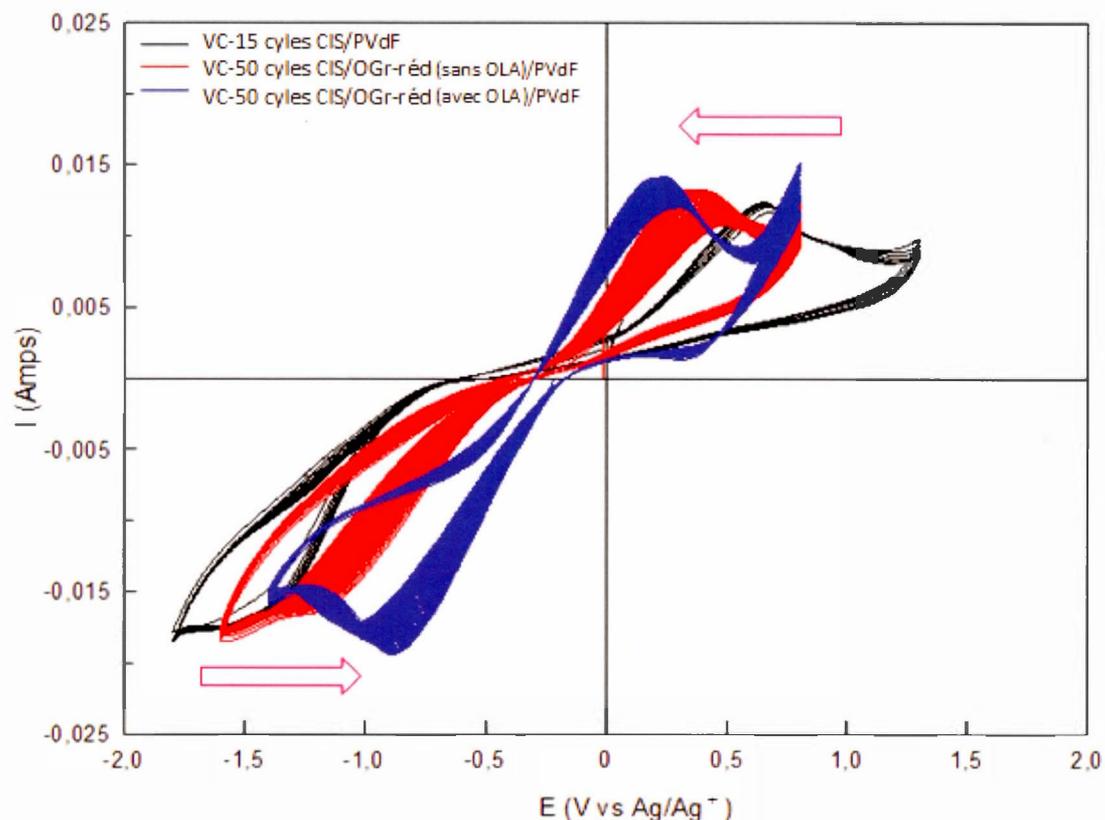


Figure 5.12 Voltampérogrammes cycliques mesurés à 100 mV/s, de l'électrode de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5 %)PVdF (courbe en noir, avec 15 cycles de balayage), de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5%)OGr-réd(sans OLA)/(0,5 %)PVdF (courbe en rouge, avec 50 cycles) et de CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; recuit : 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/(0,5%)OGr-réd(avec OLA)/(0,5 %)PVdF (courbe en bleu, avec 50 cycles) sur substrat de verre/ITO. Électrode de référence Ag/Ag^+ et contre-électrode de platine. Solution électrolytique: 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T_2 dans l'acétonitrile.

5.4.3 Contre électrode de CoS et d'OGr-réd

La Figure 5.13a montre des voltampérogrammes cycliques d'une électrode de travail $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (sans OLA), avec une électrode auxiliaire (contre électrode) de platine (Pt, Sigma-Aldrich, plaque de platine d'une pureté 99,9 %) et de sulfure de cobalt (Co_xS_y , préparé au Laboratoire-Marsan par une nouvelle méthode d'électrodéposition par pulse sur substrat d'ITO/verre; le pH de la solution de déposition est de 8,6 ou 8,9 [29] et [152]). Le but de cette analyse est d'évaluer l'influence de la contre électrode sur les performances électrochimiques du couple redox T^-/T_2 , et plus spécifiquement sur la réaction de réduction de l'espèce T_2 à la cathode. Les courants sont sensiblement de même intensité, sauf lorsque l'électrode de Co_xS_y préparée à pH= 8,6 est employée (courant de pic cathodique plus faible que les autres). Par ailleurs, le pic d'oxydation est situé à un potentiel plus positif lorsqu'une contre électrode de Co_xS_y -pH=8,9 est utilisée. À partir de ces résultats, il a été possible de conclure que le matériau utilisé comme contre électrode influence les propriétés électrocatalytiques du système T^-/T_2 .

Par la suite, les mesures électrochimiques ont été répétées sur une électrode de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (sans OLA), en employant cette fois-ci une contre électrode d'oxyde de graphène réduit, afin d'évaluer ses performances par rapport à celles du CoS et du platine, et sa stabilité vis-à-vis le milieu électrolytique. Rappelons que l'électrode de graphène a été obtenue selon un procédé de dépôt direct sur un substrat conducteur à partir d'une suspension d'OGr dans un milieu organique (toluène). Le film d'oxyde de graphène (OGr) est d'abord laissé sécher dans une étuve, puis une étape de recuit est alors réalisée pour réduire OGr en graphène. L'électrode obtenue possède de bonnes propriétés de conduction électrique, selon les mesures de spectroscopie d'impédance et de résistivité (méthode quatre pointes), en plus de bonnes propriétés optiques.

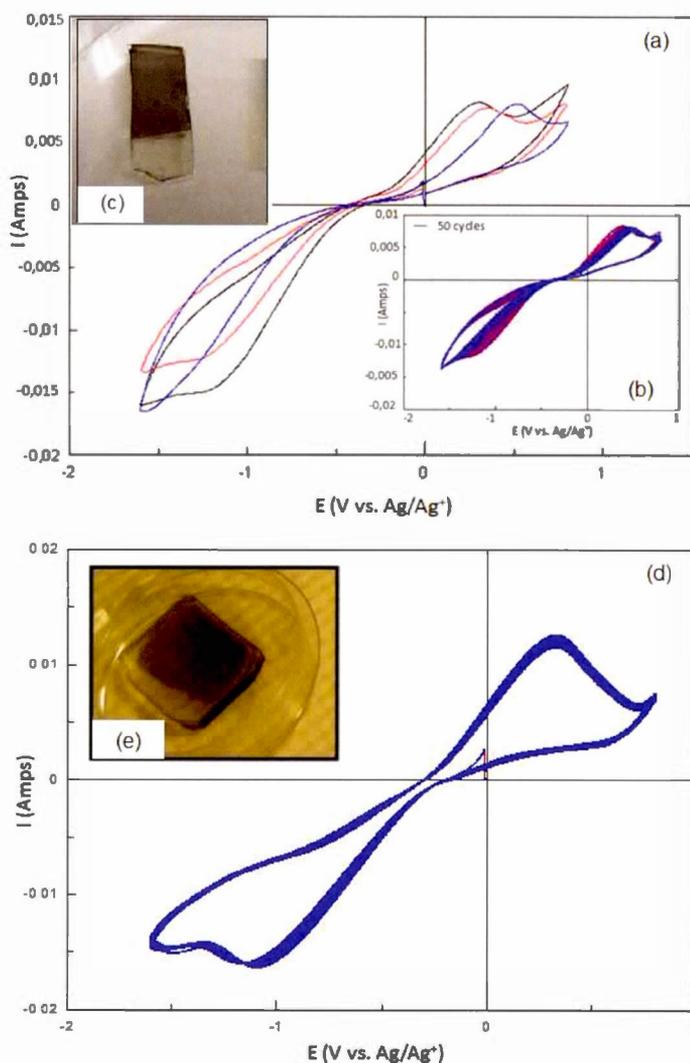


Figure 5.13 (a) Voltampérogrammes cycliques mesurés à 100 mV/s, de l'électrode de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$)/OGr-réd (sans OLA) sur substrat de verre/ITO. Électrode de référence Ag/Ag^+ et contre-électrode de platine (courbe noir), CoS-pH=8,6 (courbe rouge) et CoS-pH=8,9 (courbe bleu). Solution électrolytique: 300mM TBAP/100mM HT/10mM T_2 dans l'acétonitrile. (b) 50 cycles de stabilité de l'électrode CuInS_2 /graphène avec CoS(pH=8,6) comme contre électrode et (d) OGr-réd contre électrode, (c) et (e) représentent, respectivement, les photos des films minces de CoS préparé par électrodéposition pulsée et de OGr-réd par dépôt direct sur substrats de verre/ITO.

L'allure des voltampérogrammes (Figure 5.13d) est comparable à celle obtenue pour le platine et le CoS (pH=8,6), avec une vague d'oxydation et une autre de réduction. Les courants de pics sont un peu plus élevés que ceux associés au platine, avec une valeur de ΔE_p similaire ($\sim 1,45$ V).

5.5 Étude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans cette étude, les mesures électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées principalement sur des électrodes de CuInS_2 avec et sans graphène, afin de déterminer la capacité différentielle du matériau semi-conducteur, le type de semi-conductivité, le potentiel de bande plate (V_{bp}), ainsi que la concentration en porteurs de charges majoritaires (N_d). L'effet de l'augmentation du rapport atomique In/Cu sur les caractéristiques électriques du matériau semi-conducteur a été aussi étudié. Rappelons qu'un rapport In/Cu > 1 devrait favoriser un excès d'électrons comme porteurs de charge majoritaires dans le matériau, et par conséquent induire une semi-conductivité de type- n . D'autre part, l'influence du graphène sur les propriétés électriques du semi-conducteur a été évaluée en fonction de la nature du graphène (avec et sans fonctionnalisation) et de son pourcentage massique dans la composition du film.

5.5.1 Électrode de CuInS_2

Afin de déterminer la capacité de la couche diffuse du matériau semi-conducteur (C_{sc}), des mesures d'impédance électrique ont été réalisées sur une électrode composite de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$, préparée à partir d'une suspension standard de particules de CuInS_2 (In/Cu=1,05) recuites à 500 °C pendant 3 h et du liant organique PVdF

(0,5 %) dans le solvant NMP (section 3.6.2). Le film composite a été formé sur un substrat conducteur de verre/ITO par dépôt par étalement direct. La Figure 5.14 illustre une superposition de diagrammes d'impédance appelés aussi diagrammes de Nyquist, qui représentent la variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z''), ou composante capacitive, en fonction de la partie réelle (Z'), appelée aussi composante résistive, à différents potentiels compris entre 0,4 V et -1,0 V vs. Ag/Ag^+ . Le domaine de potentiel appliqué suit la direction de polarisation cathodique, c'est-à-dire du potentiel le plus positif vers le potentiel le moins positif (pour le type- n), avec un pas de 0,1 V vs Ag/Ag^+ . Les mesures SIE ont été réalisées à température ambiante dans l'obscurité, dans un domaine de fréquences allant de 1 MHz à 1 Hz avec une tension sinusoïdale superposée de 10 mV.

Un système à trois électrodes a été employé pour ces mesures: une électrode de travail de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$, une électrode de référence Ag/Ag^+ en milieu non-aqueux et une électrode auxiliaire de platine (Pt) immergées dans une solution électrolytique contenant le couple redox T^-/T_2 (100 mM/10 mM) et le sel support TBAP (300 mM) dissous dans l'acétonitrile anhydre. T^- représente l'ion 5-mercapto-1-méthyltétrazole, T_2 est le disulfure correspondant et TBAP est le perchlorate de tétrabutylammonium.

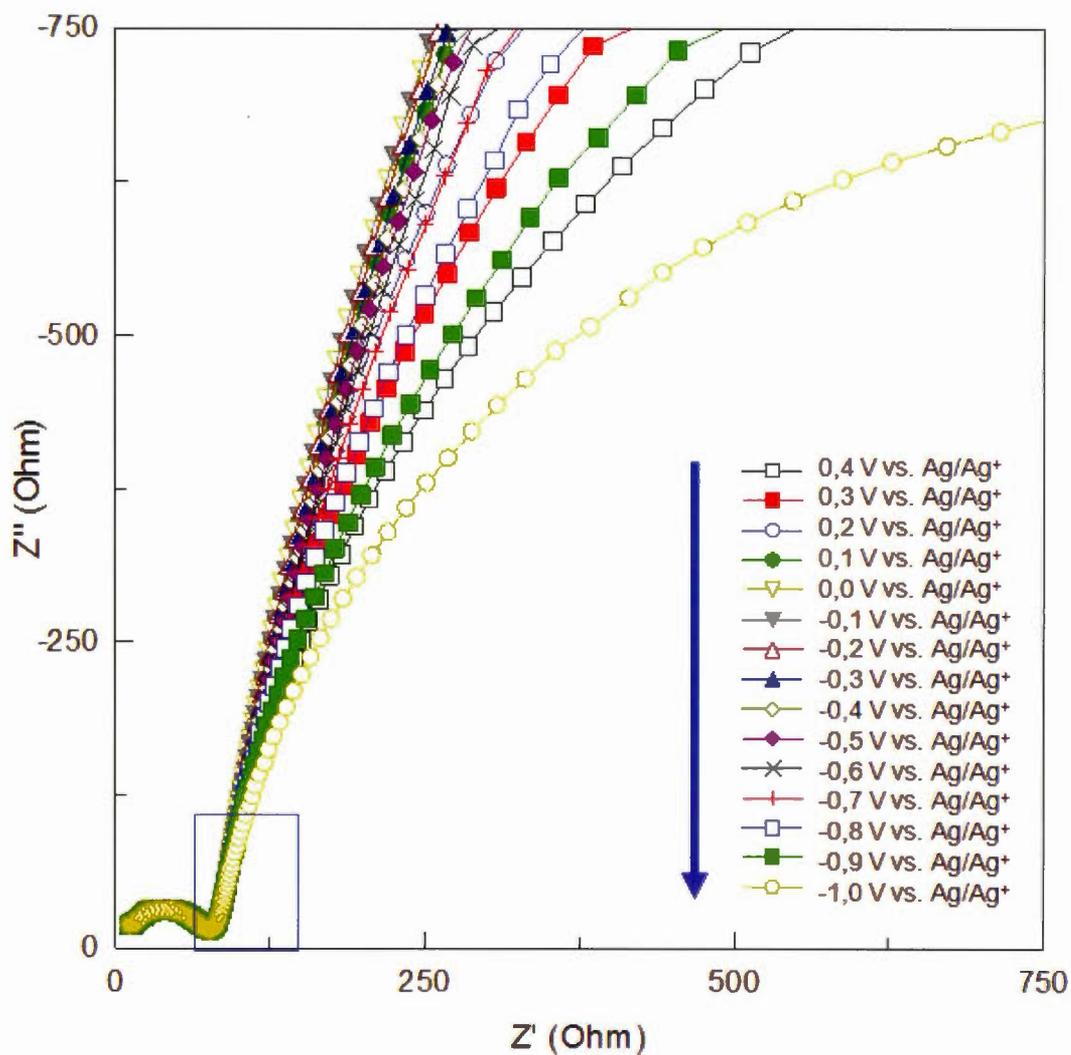


Figure 5.14 Diagrammes de Nyquist obtenus à différents potentiels pour une électrode composite de CuInS_2 (In/Cu=1,05; 500 °C, 3 h)/0,5 % PVdF, dans une solution électrolytique contenant 300 mM de TBAP, 100 mM de HT et 10 mM de T_2 dans l'acétonitrile. Mesures réalisées dans l'obscurité à 25 °C. La flèche indique le sens de la polarisation cathodique dans ce cas et le rectangle représente la zone sélectionnée pour le choix des trois fréquences utilisées pour les calculs de N_d et V_{bp} .

Dans la région des hautes fréquences, le système électrochimique montre un demi-cercle suivi d'une courbe inclinée à un angle θ situé entre 57° et 75° . Le demi-cercle peut être représenté par un circuit électrique équivalent composé d'une résistance et d'une capacité géométrique en parallèle, caractéristiques du milieu électrolytique. Il est connu que la résistance de ce milieu, appelée résistance ohmique (R_Ω), est importante sans l'ajout d'un sel support (comme le TBAP). La valeur de R_Ω , déterminée par modélisation via le logiciel CorrView (intersection du demi-cercle avec l'axe des $Z_{\text{réel}}$), est de 107Ω . Cette valeur est de beaucoup inférieure à celle obtenue pour la même solution sans le sel support (256Ω). Pour ce qui est de la capacité géométrique (C_g), qui est un paramètre caractéristique du couple redox T/T₂, la valeur calculée est de $1,1 \times 10^{-8} \text{ F}$ ($4,3 \times 10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$).

La section inclinée du digramme de Nyquist représenté à la Figure 5.14 (rectangle bleu) n'est pas parfaitement perpendiculaire à l'axe Z' , ce qui signifie que l'électrode ne se comporte pas comme une capacité pure. Cela pourrait être dû à la qualité de surface de l'électrode (surface rugueuse) ou à la résistivité du film de CuInS_2 causée par la présence du liant organique dans sa composition. Dans un cas idéal, cette partie du diagramme d'impédance forme un angle de 90° avec l'axe des Z' . Dans le cas présent, l'angle de déphasage est de 75° pour des valeurs de potentiels généralement plus anodiques (Figure 5.14b), qui est relativement acceptable par rapport à la situation idéale. Cette section inclinée sera revue plus loin pour la détermination de la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur.

Tout comme la voltampérométrie cyclique (VC), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet d'évaluer le facteur de rugosité (F_R) d'une électrode pour le calcul de sa surface réelle, cette méthode étant plus précise que la voltampérométrie cyclique. Il est donc important de déterminer la valeur la plus

précise du facteur de rugosité d'une électrode de CuInS_2 sans et avec la présence de graphène. Cela se fait à partir des courbes de Bode (Figure 5.15a) donnant la variation du module de l'impédance $|Z|$ en fonction de la fréquence f sur une échelle logarithmique; le potentiel (0,2 V vs Ag/Ag^+) et la fréquence (1 Hz) sont choisis afin de se situer dans une zone bien éloignée de la région capacitive du semi-conducteur, avec un faible angle de déphasage. La capacité de la double couche de Helmholtz (C_{dl}) étant liée au module de l'impédance par la relation $|Z| = 1/2\pi f C_{dl}$ (Équation 2.27), on peut également écrire : $\text{Log } |Z| = \log (1/C_{dl}) - \log (2\pi f)$. Lorsque $2\pi f = 1$, $\log(2\pi f) = 0$, il est possible d'obtenir la capacité alors égale à $1/|Z|$. La valeur du facteur de rugosité pour une électrode de $\text{CuInS}_2/(0,5\%)$ PVdF est de 5,92 ($S_{\text{réel}} = 0,95 \text{ cm}^2$). Cette valeur est supérieure à celle obtenue par voltampérométrie cyclique ($F_R = 1,23$ et $S_{\text{réel}} = 0,2$), mais la valeur de F_R obtenue par SIE a été retenue pour les calculs ultérieurs, car cette méthode est plus précise pour évaluer ce type de paramètre. Pour cette raison, le facteur de rugosité des électrodes d'OGr-réd et de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ a été déterminé par SIE. Pour le cas de l'électrode contenant seulement l'oxyde de graphène réduit, une valeur de F_R égale à 140 a été déterminée, valeur très importante comparativement à celle obtenue pour CuInS_2 , donnant une surface réelle d'environ 22 cm^2 . Ce résultat est en lien avec les données de la littérature(REF), qui expriment une grande surface spécifique ($2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) pour le graphène. Par ailleurs, le facteur de rugosité déterminé pour l'électrode composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}(0,5\%)$ est de 22 ($S_{\text{réel}} = 3,52 \text{ cm}^2$), valeur environ 4 fois plus élevée que celle obtenue pour CuInS_2 seul, sans OGr-réd. La présence de graphène mène donc à une rugosité importante du film composite.

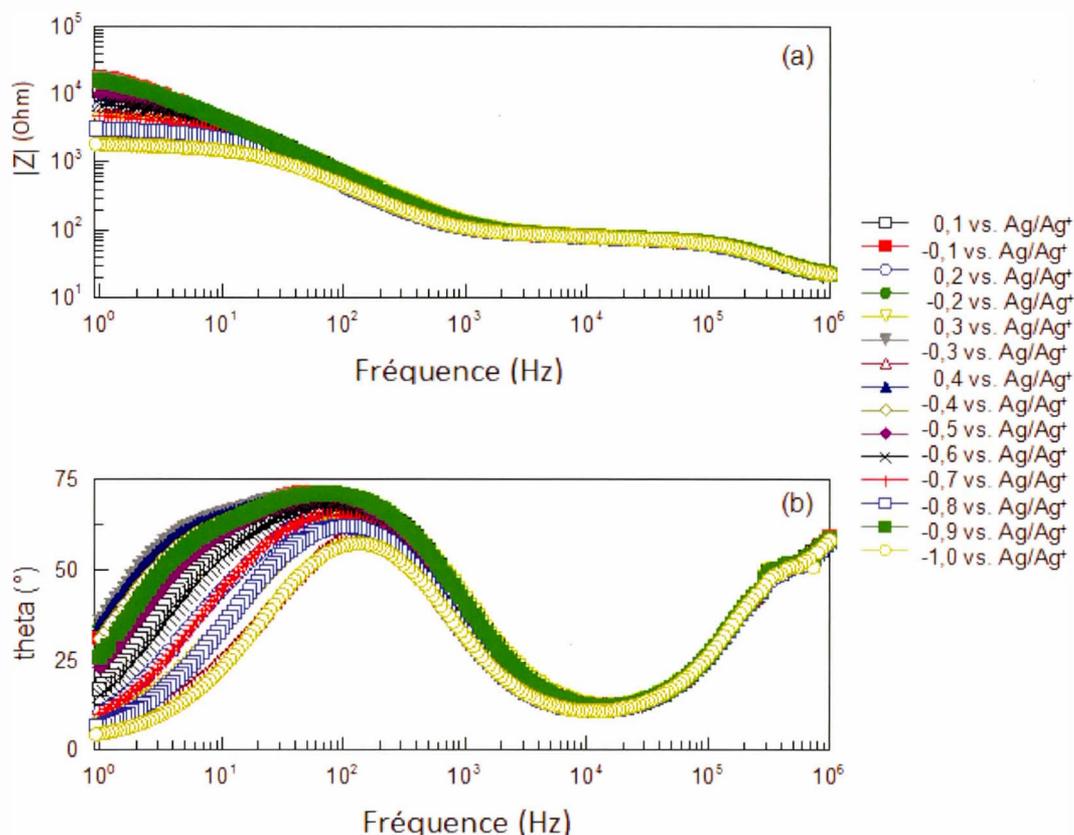


Figure 5.15 (a) Diagrammes de Bode donnant le module d'impédance ($\log |Z|$) en fonction de la fréquence imposée ($\log f$); (b) angle θ (angle entre la section inclinée du diagramme de Nyquist et l'axe des Z') en fonction de $\log f$ pour différents potentiels d'électrode composite (98% CuInS₂ (In/Cu=1,5; recuit: 500°C, 3 h)/0,5 % PVdF), dans une solution électrolytique contenant 300 mM de TBAP, 100 mM de HT, et 10 mM de T₂ dans l'acétonitrile. Mesures réalisées dans l'obscurité à 25°C.

Les diagrammes de Nyquist montrent un second demi-cercle (en général incomplet) dans la région des basses fréquences (Figure 5.14), pour chaque potentiel appliqué (de 0,4 V à -1,0 V vs. Ag/Ag⁺). L'intersection de ce demi-cercle avec l'axe des Z' donne une résistance de transfert de charge, appelée la résistance de polarisation, R_p . Ainsi, plus le potentiel appliqué est proche de celui où un processus

faradique a lieu, plus le diamètre du demi-cercle diminue. Il est intéressant de constater l'excellent accord avec le voltampérogramme de la Figure 5.7 qui montre des courants plus élevés aux potentiels plus cathodiques et plus anodiques, où le processus d'oxydo-réduction se manifeste de manière plus importante.

Afin de déterminer la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur (C_{sc}), la section linéaire des diagrammes de Nyquist est utilisée. Les points choisis sont sélectionnés dans la zone la plus capacitive des diagrammes d'impédance, où les fréquences sont considérablement élevées pour minimiser l'effet des états de surface qui pourraient fausser les valeurs. Ces états de surface piègent les électrons localisés dans la bande de conduction. Les fréquences employées (f) doivent être suffisamment élevées pour que le temps de relaxation des états de surface soit supérieur à $1/f$ ($t=R_{SS}\times C_{SS} > 1/f$, où R_{SS} et C_{SS} représentent, respectivement, la résistance et la capacité des états de surface) [51].

Les points sont sélectionnés au début de la montée de la section inclinée des diagrammes d'impédance, juste avant le début du développement du second demi-cercle. Les Figures 5.16a et 5.16b donnent, respectivement, la variation de la capacité et de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué pour trois fréquences différentes: 1995 Hz, 2512 Hz et 3162 Hz. La première remarque qui peut être tirée de ces courbes est que l'allure de C et de $1/C^2$ en fonction du potentiel n'est pas affectée par la fréquence sélectionnée. Nous observons une augmentation rapide de la capacité (C_{sc}) entre 0,4 V et -0,6 V vs. Ag/Ag^+ , en accord avec une semi-conductivité de type n , suivie d'une faible variation entre -0,6 V et -1,0 V (Fig. 5.17a).

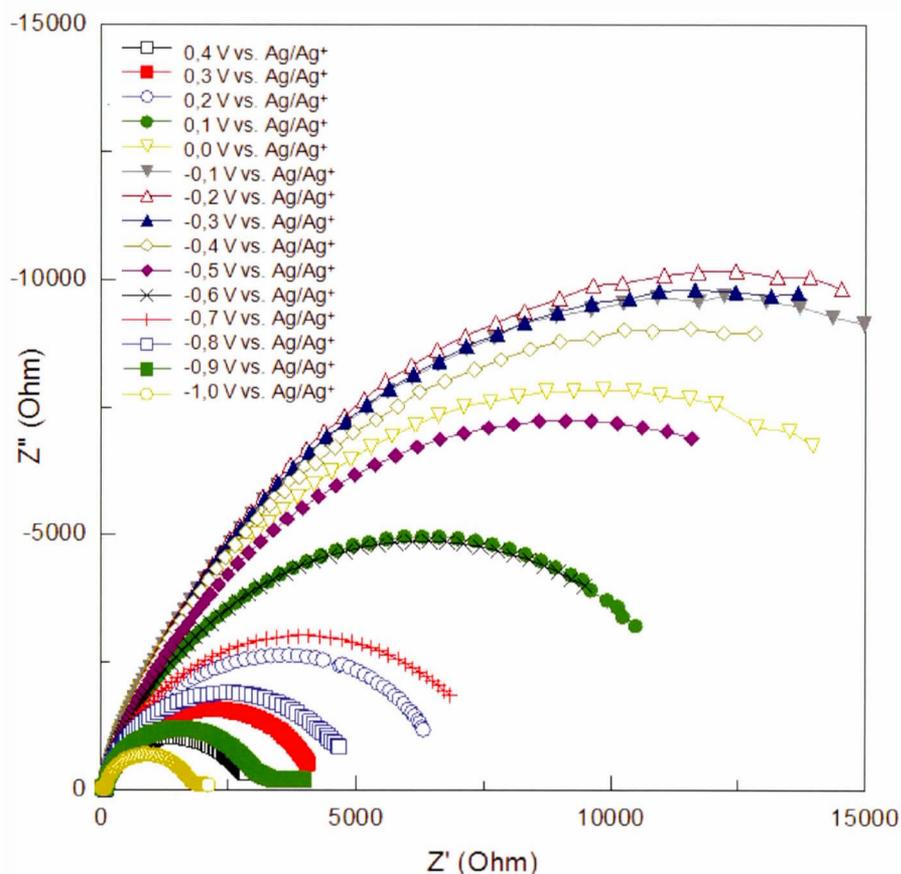


Figure 5.16 Diagrammes de Nyquist obtenus à différents potentiels pour une électrode de 98% CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; recuit: 500°C , 3 h)/0,5 % PVdF, dans une solution électrolytique contenant 300 mM de TBAP, 100 mM de HT et 10 mM de T_2 dans l'acétonitrile. Mesures réalisées dans l'obscurité à 25°C .

La diminution de $1/C_{\text{SC}}^2$ lorsque le potentiel devient plus négatif (Fig. 5.16b) indique également une semi-conductivité de type n pour le matériau semi-conducteur [150]. Ce résultat confirme les données obtenues par les analyses EDX, ICP et XPS, qui expriment un excès d'indium dans le volume et en surface des particules de

CuInS₂. Rappelons qu'une semi-conductivité de type *n* est désirée dans le cadre de ce projet en raison du potentiel positif du couple redox (T⁻/T₂), favorisant ainsi un photovoltage et un photocourant plus élevés.

Une polarisation négative appliquée au semi-conducteur de type *n* signifie que des électrons sont ajoutés à ce matériau, induisant une diminution de l'épaisseur de la zone d'appauvrissement de charges négatives, et par conséquent une diminution de la courbure de bandes dans la région diffuse à l'intérieur du semi-conducteur, entraînant une augmentation de la capacité. Lorsque le potentiel du matériau atteint le potentiel de bande plate, les bandes de valence et de conduction deviennent planes (absence de courbure) et la capacité devient infinie. La situation inverse se produit lorsque le matériau est polarisé positivement: la zone d'appauvrissement de charges devient plus large en raison du nombre supplémentaire de charges positives, et donc les courbures de bandes augmentent et la capacité tend dans ce cas vers zéro. Dans le cas d'un semi-conducteur de type *p*, l'effet contraire est observé: lors d'une polarisation négative, la capacité tend vers zéro, et lorsqu'une polarisation positive est maintenue, la capacité tend vers l'infini. Ces différentes interprétations sont basées sur la théorie des condensateurs [51].

La pente de la courbe $1/C_{SC}^2$ vs *V* permet de déterminer la densité des porteurs de charge majoritaires, et l'ordonnée à l'origine donne le potentiel de bande plate (Figure 5.17b), en employant les équations 2.30 et 2.31, respectivement. Le Tableau 5.4 donne les valeurs de la densité en porteurs de charge majoritaires, *N_d*, du potentiel de bande plate, *V_{bp}*, et du niveau de Fermi, *E_{FSC}*, d'une électrode de CuInS₂ (In/Cu=1,05) recuite à 500 °C pendant 3 h.

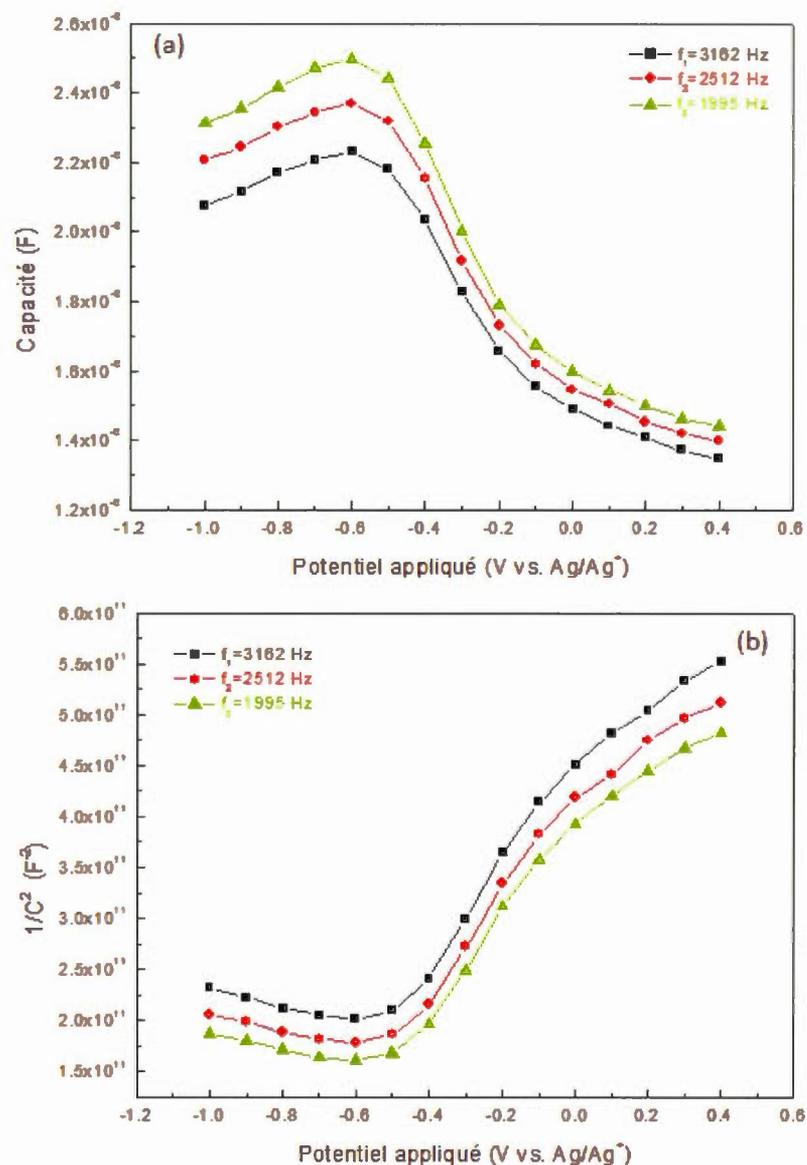


Figure 5.17 (a) Courbes capacité-tension d'une électrode de composition 98% CuInS₂ (In/Cu=1,05)/0,5 % PVdF dans une solution électrolytique contenant 300 mM TBAP/100 mM HT/10 mM T₂ dans l'acétonitrile, établies à 1995 Hz, 2512 Hz et 3162 Hz; (b) Courbes Mott-Schottky obtenues à partir des courbes tracées en (a). Les mesures de capacité ont été effectuées dans l'obscurité à 25°C.

Tableau 5.4 Potentiel de bande plate (V_{bp}), niveau de Fermi ($E_{F,sc}$) et densité en porteurs de charge majoritaires (N_d) d'un film semi-conducteur de composition 98% $CuInS_2$ (In/Cu=1,05 ; recuit: 500°C, 3 h)/0,5 % PVdF, obtenus à trois fréquences différentes. Valeurs tirées des courbes de la Figure 5.15b.

Fréquence (Hz)	V_{bp} (V vs. Ag/Ag ⁺)	V_{bp} (V vs. ENH)	$E_{F,sc}$ (eV)	N_d (cm ⁻³)
3162	-0,64	-0,32	-4,18	$2,8 \times 10^{18}$
2512	-0,65	-0,33	-4,17	$2,8 \times 10^{18}$
1995	-0,61	-0,29	-4,21	$2,6 \times 10^{18}$

Les valeurs de N_d et de $E_{F,sc}$ ne varient pas beaucoup avec la fréquence imposée; les résultats retenus sont ceux déterminés à la plus haute fréquence, c'est-à-dire 3162 Hz (influence minimale des états de surface): $2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et -4,18 eV. La valeur de N_d caractérise un matériau semi-conducteur extrinsèque; ce résultat reflète qu'il y a eu un dopage de type n causé par l'excès d'indium introduit dans la structure cristalline du matériau.

Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus par Courtel *et al.* [79], qui ont employé la même méthode de synthèse colloïdale de $CuInS_2$ avec certains paramètres thermiques différents; il est important d'évaluer l'influence de ces paramètres sur les propriétés électriques du matériau. Tout d'abord, précisons que le matériau $CuInS_2$ synthétisé dans le présent travail offre un taux de cristallinité plus élevé que le matériau de même composition préparé par Courtel *et al.*, et avec une taille des nanoparticules appropriée (~10 nm). Cependant, les analyses XPS ont détecté un niveau d'oxydation plus élevé des atomes de soufre en surface, probablement causé par les températures de synthèse plus élevées utilisées dans ce

travail, ce qui n'est pas désirable. Considérant que les électrodes ont été analysées dans les mêmes conditions (même solution électrolytique et même fréquence de mesure), il est intéressant de comparer leurs propriétés électriques.

Tout d'abord, le niveau de Fermi du CuInS_2 synthétisé dans ce travail (méthode modifiée) est plus négatif que celui du CuInS_2 obtenu par la synthèse standard (-4,18 eV versus -3,63 eV). Par ailleurs, la densité en porteurs de charges majoritaires déterminée dans ce travail est de $2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, valeur légèrement inférieure à celle obtenue par Courtel *et al.* ($4,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [79]. Ces valeurs indiquent un niveau de dopage assez élevé. Il semble donc que la méthode de synthèse modifiée améliore les propriétés cristallines, alors que les propriétés électriques de CuInS_2 sont affectées par la présence de graphène dans sa structure qui seront présentées dans la section 5.5.3. Cependant, l'oxydation indésirable des atomes de soufre pourrait limiter le transfert électronique en surface.

5.5.2 Effet du rapport atomique In/Cu sur les performances électriques de l'électrode de CuInS_2

Dans cette étude, des films de CuInS_2 ayant différents excès d'indium par rapport au cuivre (In/Cu= 1/1 ; 1,025/1 ; 1,050/1 ; 1,075/1 ; 1,100/1 et 1,125/1) ont été caractérisés, afin de vérifier si le dopage par de l'indium mène à la création davantage de porteurs majoritaires (électrons), et si le niveau de Fermi, situé entre le niveau donneur et le bas de la bande de conduction, a été déplacé vers des valeurs moins négatives selon l'échelle de l'état solide. Le Tableau 5.5 résume les valeurs de $E_{F,sc}$ et de N_d obtenues sur une électrode composite de $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}(0,5 \%)$. Les mesures d'impédance ont été réalisées à 25 °C dans l'obscurité. Il est possible de constater que l'augmentation du taux d'indium entraîne, tel que prévu, une augmentation de N_d , ainsi

qu'un léger déplacement de $E_{F,sc}$ vers des valeurs plus négatives pour les taux plus élevés d'indium. Lorsque le niveau de dopage par de l'indium augmente, la valeur de N_d passe de $2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $4,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, en raison d'un nombre d'électrons supplémentaires dans la structure de CuInS_2 . Cette situation est équivalente à une polarisation cathodique, où les électrons sont injectés dans la zone d'appauvrissement de charges du semi-conducteur pour combler les trous, et par conséquent cela entraîne une diminution de la courbure de bande.

Tableau 5.5 Densité en porteurs de charge majoritaires (N_d) et niveau de Fermi ($E_{F,sc}$) d'un film de composition 98% CuIn_yS_2 ($y=1; 1,025; 1,050; 1,075; 1,100; 1,125$; recuit: 500°C , 3 h)/0,5 % PVDF, obtenus à une fréquence de 3162 Hz.

Ratios In/Cu	$N_d (\text{cm}^{-3})$	$E_{Fsc} (\text{eV})$
1/1	$2,0 \times 10^{17}$	-3,02
1,025/1	$2,1 \times 10^{18}$	-3,01
1,050/1	$2,8 \times 10^{18}$	-2,98
1,075/1	$3,0 \times 10^{18}$	-2,90
1,100/1	$3,7 \times 10^{18}$	-3,09
1,125/1	$4,0 \times 10^{18}$	-3,11

5.5.3 Effet du graphène sur les performances électriques de l'électrode de CuInS_2

Dans une optique d'étudier l'influence du graphène sur les propriétés électriques de CuInS_2 , des mesures d'impédance ont été entreprises sur des électrodes composites de CuInS_2 /graphène (CIS/Gr), où le graphène a été incorporé dans la structure avec et sans fonctionnalisation chimique par oléylamine (OLA). En effet, il est question d'étudier comment la capacité différentielle de CuInS_2 évolue lorsque le matériau semi-conducteur se trouve adsorbé sur la surface du graphène, matériau de carbone considéré comme une surface semi-métallique. La Figure 5.18 donne l'évolution de la capacité différentielle du semi-conducteur en fonction du pourcentage massique du graphène introduit dans la composition du film composite sans fonctionnalisation par OLA. Il apparaît clairement que l'ajout de graphène accroît la valeur de la capacité du semi-conducteur, et de façon plus importante jusqu'à 0,2 %. Par exemple, pour le potentiel appliqué de 0,4 V (vs. Ag/Ag^+), la capacité mesurée pour CuInS_2 sans graphène est de 1,33 μF et de 4,01 μF avec l'ajout de 0,2 % de graphène. Malgré cette augmentation de la capacité du semi-conducteur, entraînée par l'effet de l'adsorption des particules semi-conductrices sur la surface de graphène, qui conduit les électrons, il semble que les valeurs mesurées soient toujours dans la gamme attendue pour les semi-conducteurs. En effet, pour un semi-conducteur parfaitement lisse, la capacité de la couche diffuse est située entre 0,01 $\mu\text{F cm}^{-2}$ et 1 $\mu\text{F cm}^{-2}$ [151]. Ces résultats suggèrent que les propriétés capacitives du semi-conducteur sont conservées. La Figure 5.18 montre également que la capacité augmente lorsque le potentiel appliqué devient plus négatif, ce qui est dans l'ordre des choses pour un matériau de type n tel que discuté précédemment.

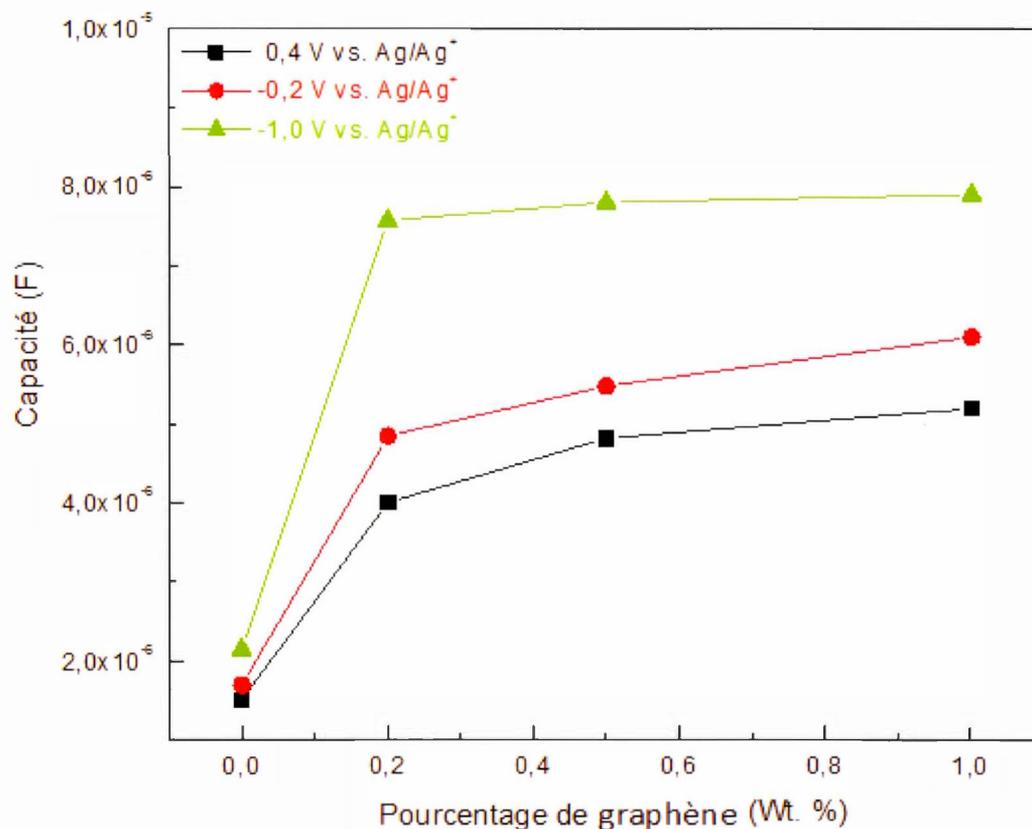


Figure 5.18 Variation de la capacité d'une électrode composite de CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$)/graphène-sans fonctionnalisation du graphène par OLA, en fonction du pourcentage massique de graphène. Électrode mise en contact avec un électrolyte contenant 300 mM TBAP, 100 mM HT et 10 mM T_2 dans l'acétonitrile. Mesures obtenues à 3162 Hz pour trois potentiels, dans l'obscurité à 25°C.

Les mesures d'impédance électriques ont également été réalisées sur des électrodes composites de CuInS_2 /graphène(2 %), avec cette fois le graphène fonctionnalisé par OLA. À partir des diagrammes d'impédance, les courbes de capacité et de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel ont été tracées (Figures 5.19a et 5.19b).

Les capacités ont été déterminées aux trois mêmes fréquences (1995 Hz, 2512 Hz et 3162 Hz) que pour CuInS_2 sans graphène. Nous pouvons remarquer que le matériau se comporte toujours comme un semi-conducteur de type n (diminution de $1/C_{\text{SC}}^2$ lorsque le potentiel devient plus négatif), mais l'allure des courbes est moins claire que dans les cas précédents. Il faut mentionner que les angles de déphasage θ , délimitant la partie inclinée des courbes de Nyquist avec l'axe des Z' , sont légèrement inférieurs à ceux enregistrés pour CuInS_2 seul ($<75^\circ$).

Par la suite, la densité des porteurs de charge majoritaires (N_d) a été calculée à partir de la pente de la droite $1/C^2$ vs potentiel, pour la fréquence la plus élevée (3162 Hz); les valeurs obtenues sont de l'ordre 10^{18} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} pour des taux de dopage $\leq 2 \%$ et $> 2 \%$, respectivement. Cette dernière valeur est élevée par rapport à celle déterminée pour le CuInS_2 seul ($\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), ce qui pourrait caractériser un semi-conducteur très dopé (plus ou au moins près d'une métallisation du matériau). Dans ce cas, il faudrait tenir en compte, dans le calcul de la capacité totale mesurée, de la capacité de la double couche de Helmholtz (C_H). Pour un semi-conducteur lisse, la capacité de Helmholtz varie entre $\sim 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et $\sim 40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, valeur de beaucoup supérieure à la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur [51] et [72].

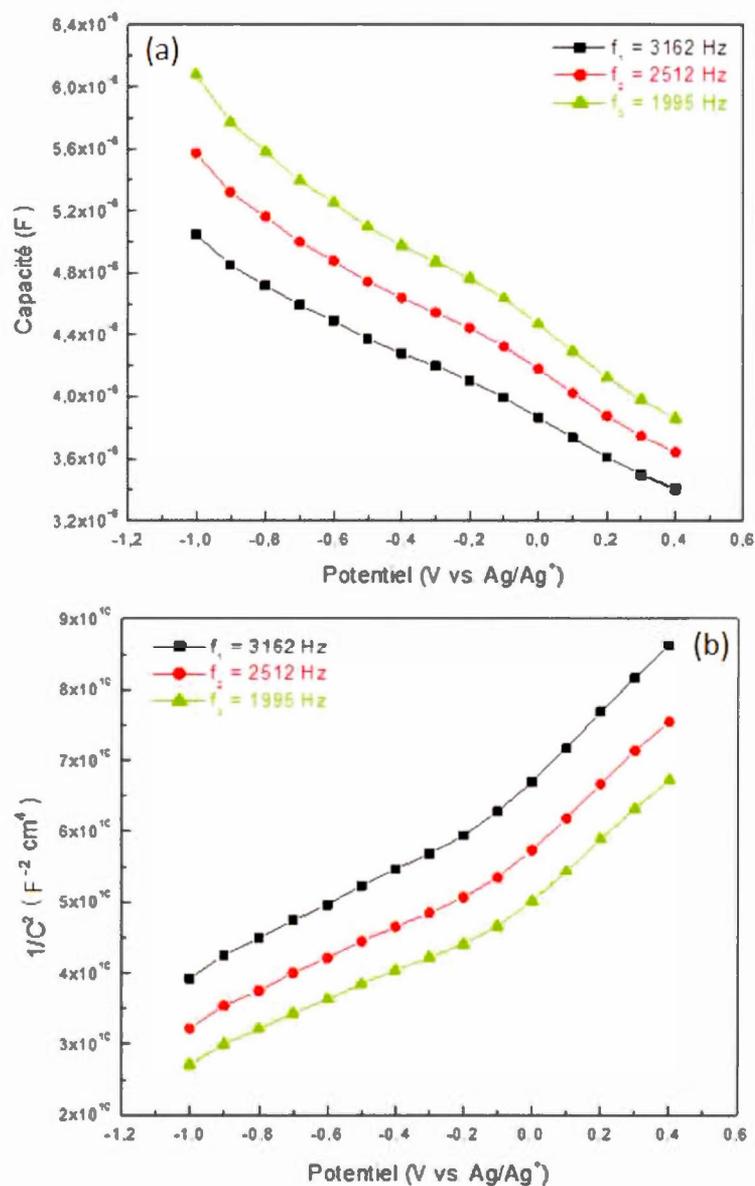


Figure 5.19

(a) Courbes capacité-tension d'une électrode de CuInS₂(In/Cu=1,05)/2% graphène-fonctionnalisé par oléylamine, mise en contact avec l'électrolyte contenant 300 mM TBAP, 100 mM HT et 10 mM T₂ dans l'acétonitrile, établies à 1995 Hz, 2512 Hz et 3162 Hz; (b) Courbes Mott-Schottky obtenues à partir des courbes tracées en (a). Les mesures de capacité ont été effectuées dans l'obscurité à 25°C.

Pour des pourcentages massiques excédant 5%, les valeurs de capacité sont beaucoup plus importantes, en raison des propriétés du graphène qui affectent celles du semi-conducteur, entraînant ainsi un comportement plutôt pseudo-capacitif. Dans ce cas, la capacité de la double couche électrique de Helmholtz intervient clairement dans le calcul de la capacité totale ($1/C_T^2 = 1/C_{SC}^2 + 1/C_H^2$). En effet, la surface du graphène est en contact direct avec l'électrolyte, et ainsi la double couche de Helmholtz se charge davantage. Pour des taux massiques extrêmement élevés (10% à 20% de graphène), les propriétés du graphène l'emportent sur les propriétés capacitatives du semi-conducteur; le modèle de Randles (circuit équivalent) n'est plus applicable dans cette situation (propriétés semi-métalliques ou métalliques).

À partir de l'ensemble des résultats obtenus sur l'électrode composite CuInS_2 /graphène, avec graphène portant ou non une fonction oléylamine, il semble que les valeurs de capacité mesurées pour CuInS_2 /graphène non fonctionnalisé par OLA soient un peu plus élevées que celles déterminées pour CuInS_2 /graphène fonctionnalisé (Tableau 5.6). Cela peut être lié à l'introduction des groupements amine à travers les molécules de oléylamine (OLA), qui semblent avoir créé un attachement étroit entre les nanoparticules semi-conductrices et la surface du graphène. Ces points d'ancrage actifs permettent de fixer, selon la densité de chargement, des particules de CuInS_2 un peu partout sur la surface du graphène. Pour le système hybride CuInS_2 /graphène sans la fonction amine, les nanoparticules semblent plutôt adsorbées sur la surface du graphène mais de façon aléatoire, et leur fixation serait moins forte en raison de l'absence de points de fixation. Par ailleurs, la Figure 5.20 donne les diagrammes de Nyquist enregistrés à une électrode de CuInS_2 /OGr-réd(sans OLA) en fonction du pourcentage massique en graphène (0,5 % à 10 %). Il apparaît visible que la résistance de transfert de charge diminue avec l'augmentation du taux de graphène

dans le film. Cet effet est principalement causé par les propriétés du graphène, qui permet d'assurer un transport efficace de charge électrique.

Tableau 5.6 Valeurs de la capacité différentielle de CuInS_2 (In/Cu=1,05)/(0 ; 0,2 ; 0,5 et 1%) OGr-réd (avec et sans fonctionnalisation chimique d'OGr par l'oléylamine). Le recuit a été réalisé à 500 °C pendant 3 h, sous vide (100mTorr). Les mesures de capacité ont été effectuées dans l'obscurité, à 25 °C, à une fréquence 3162 Hz.

Valeurs de capacité (μF) mesurées à -1 V (vs. Ag/Ag^+)		
Pourcentage massique	CuInS_2 (In/Cu=1,05)/ OGr-réd (sans OLA)	CuInS_2 (In/Cu=1,05)/ OGr-réd (avec OLA)
0 %	2,1	2,1
0,2 %	4,3	4,0
0,5 %	6,4	4,5
1 %	7,8	5,0
Valeurs de capacité (μF) mesurées à -0,2 V (vs. Ag/Ag^+)		
Pourcentage massique	CuInS_2 (In/Cu=1,05)/ OGr-réd (sans OLA)	CuInS_2 (In/Cu=1,05)/ OGr-réd (avec OLA)
0 %	1,5	1,5
0,2 %	4,7	4,4
0,5 %	6,2	5,5
1 %	7,3	6,2
Valeurs de capacité (Farads) mesurées à 0,4 V (vs. Ag/Ag^+)		
Pourcentage massique	CuInS_2 (In/Cu=1,05)/ OGr-réd (sans OLA)	CuInS_2 (In/Cu=1,05)/ OGr-réd (avec OLA)
0 %	1,3	1,3
0,2 %	4,2	4,0
0,5 %	4,5	4,5
1 %	7,2	5,0

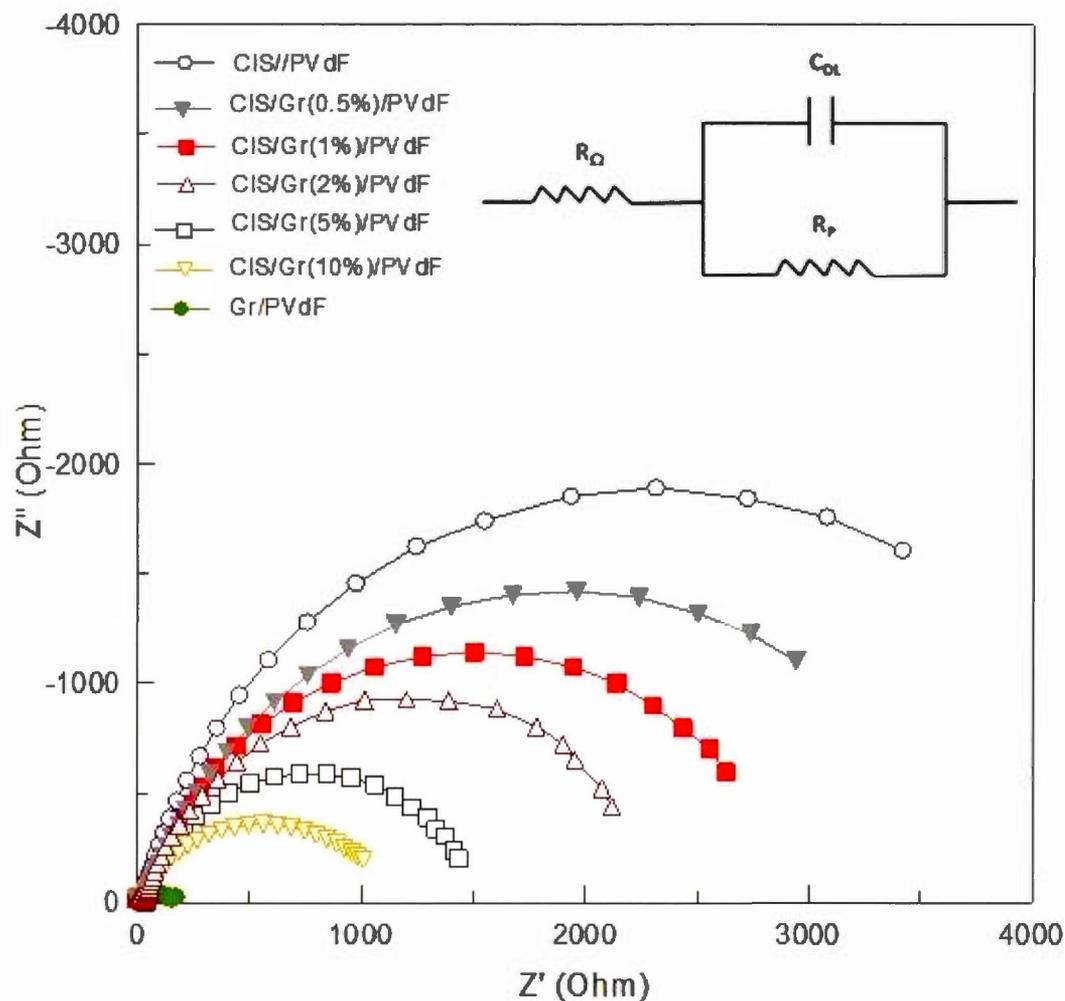


Figure 5.20 Diagrammes de Nyquist obtenus à 0,1 V vs Ag/Ag^+ pour une électrode composite CuInS_2 ($\text{In}/\text{Cu}=1,05$, 500 °C, 3 h, 100 mTorr)/x % OGr-réd ($x = 0,5 \%$, 1 %, 2 %, 5 % et 10 %)/2 % PVdF, dans une solution électrolytique contenant 300 mM de TBAP, 100 mM de HT et 10 mM de T_2 dans l'acétonitrile. Mesures réalisées dans l'obscurité à 25°C.

CONCLUSION

6.1 Conclusion générale du projet de doctorat

La présente thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre d'un projet plus large de recherche et développement de nouveaux matériaux fonctionnels pour application comme électrode dans une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE). L'objectif principal de cette thèse était de développer un nouveau matériau hybride de type CuInS_2 /graphène possédant des propriétés performantes pour son application comme photoanode dans une CPE. Ce matériau composite original (*n'ayant jamais été développé avant ce travail*) ouvre des perspectives d'applications potentielles tant au niveau du photovoltaïque électrochimique que du photovoltaïque tout solide. Dans ce projet, deux principales méthodes ont été développées pour préparer ce système hybride: la synthèse de CuInS_2 /oxyde de graphène réduit (CuInS_2 /OGr-réd), avec oxyde de graphène non fonctionnalisé (nouveau processus de physisorption) et la synthèse de CuInS_2 /OGr-réd avec fonctionnalisation chimique d'oxyde de graphène par l'oléylamine (nouvelle synthèse chimique du matériau composite CuInS_2 /OGr-réd-OLA). Pour la première méthode, le CuInS_2 a été synthétisé par voie colloïdale et l'oxyde de graphène (OGr) a été obtenu par oxydation du graphite via la méthode de Hummer modifiée; OGr-réd est formé suite à une réduction thermique de l'oxyde de graphène.

Dans un premier temps, la méthode de synthèse colloïdale de CuInS_2 développée antérieurement au laboratoire a été modifiée, dans le but d'obtenir un matériau plus performant (*avec, par exemple, une meilleure cristallinité*) pour son application comme photoanode dans une CPE. Pour ce faire, plusieurs paramètres ont été étudiés, dont les paramètres de synthèse, ceux de recuit et la stoechiométrie de l'indium dans la structure de CuInS_2 . L'étude des propriétés cristallines du matériau,

par diffraction des rayons X, diffraction électronique et spectroscopie Raman, montrent que le CuInS_2 forme une phase majoritaire de structure chalcopyrite-tétragonale et que l'augmentation de la température de synthèse (de 80 °C à 100 °C), de la température de recuit (de 300 °C à 600 °C) et du ratio In/Cu (de 1,0 à 1,125) entraîne une plus grande cristallinité de la phase CuInS_2 . Ce résultat est extrêmement important en raison de son influence directe sur les performances photovoltaïques attendues. Les paramètres « optimaux » de la synthèse colloïdale modifiée ont été sélectionnés en fonction de la cristallinité de la phase CuInS_2 , de la dimension des cristallites, de la pureté du matériau et de l'excès d'indium par rapport au cuivre dans la structure:

- Les paramètres de synthèse: 100 °C, pendant 8 h (CuInS_2 -brut est moins amorphe, cela favorisera davantage l'obtention d'une phase plus cristalline désirée lors de l'étape de recuit; séparation facile des particules solides de la phase organique à travers l'étape de filtration sous vide, ce qui minimisera la perte de produit; et bon rendement réactionnel en accordant plus de temps à la réaction et à la croissance des particules de CuInS_2).
- Les paramètres de recuit: 500 °C, pendant 3 h (le recuit à 500 °C durant 3 h a permis d'obtenir à la fois une phase de cristallinité élevée avec moins de formation d'impuretés de type oxyde, et une dimension des cristallites adéquate (≈ 12 nm) pour un meilleur attachement sur la surface du graphène. Le recuit réalisé à 600 °C durant 3 h donne, pour sa part, des dimensions de cristallites un peu élevées pour l'application visée, avec des risques de formation d'oxyde de type LiInO_2 et d'oxydation du soufre).
- Le ratio atomique: In/Cu=1,05 ou 1,075 semble adéquat pour les propriétés désirées du matériau semi-conducteur (taille estimée des cristallites convenable, de l'ordre de 12 à 13 nm), avec excès d'indium approprié qui sera évalué par analyse chimique. Pour des taux In/Cu > 1,075, la dimension des

cristallites continue de croître jusqu'à 18 nm. De plus, l'excès d'indium trop élevé dans la structure de CuInS_2 entraîne une augmentation de la densité des porteurs de charges majoritaires (matériau trop dopé, électrons pour un type n), et qui sera discutée un peu plus loin).

L'étude de la composition chimique du matériau CuInS_2 , par EDX, AES et XPS, révèle la présence des trois éléments qui le composent (In, Cu et S), avec un excès d'indium dans le volume (In/Cu=1,06 à 1,07) ainsi qu'en surface (In/Cu=1,1) des particules de CuInS_2 pour la composition nominale de In/Cu=1,05. Les analyses morphologiques par MEB et MET montrent des particules de dimensions nanométriques (~ 10 nm de diamètre) de forme semi-sphérique. Ces nanoparticules s'agglomèrent sous l'influence du recuit, ce qui favoriserait davantage la formation de joints de grains, qui sont des sites de recombinaison des paires e^-h^+ générées lors de l'absorption des photons par le semi-conducteur.

Dans ce travail, une nouvelle approche a par la suite été adoptée pour synthétiser les nanoparticules de CuInS_2 . Cette approche consiste à synthétiser les particules de CuInS_2 en présence d'un mélange mixte de deux ligands organiques, constitués par la TOPO (l'oxyde de trioctylphosphine) et le DT (1-dodécane-thiol), afin de contrôler le phénomène d'aggrégation des nanoparticules semi-conductrices. La méthode développée consiste à ajouter le mélange TOPO/DT lors de la formation du précurseur soluble de CuInS_2 dans le *N*-méthylimidazole, afin de contrôler la croissance des particules formées lors de l'addition de la source de cuivre, qui est suivie du traitement thermique du mélange réactionnel. Cette étude a permis de tirer les conclusions suivantes. D'abord, l'ajout du mélange TOPO/DT n'affecte pas la structure cristalline de la phase CuInS_2 majoritairement formée. Par contre, l'augmentation du nombre d'équivalents molaires de TOPO/DT (en maintenant

constant celui du précurseur) permet de contrôler le phénomène d'agglomération des particules de CuInS_2 et d'assurer ainsi leur dispersion lorsqu'elles sont mises en suspension dans un solvant organique. L'analyse chimique par EDX a permis d'identifier tous les éléments qui composent le CuInS_2 (Cu, In et S) et la TOPO/DT (C, O, P et S). Les meilleurs effets de dispersion, selon les observations réalisées par microscopie électronique à transmission, sont ceux correspondant à un excès important du mélange TOPO/DT: 1eq molaire de précurseur CuInS_2 /50eq molaire de TOPO/25eq molaire de DT, et 1eq molaire de précurseur CuInS_2 /25eq molaire de TOPO/25eq molaire de DT. Cette couche de ligand organique, qui enrobe la surface des nanoparticules semi-conductrices, permet de réduire la formation des joints de grains, mais affecte le transfert de charge électronique entre elles, entre les nanoparticules et le couple redox contenu dans l'électrolyte, et entre les nanoparticules et le substrat conducteur. Ce résultat a été déterminé par les mesures électrochimiques sur des électrodes de CuInS_2 /TOPO/DT.

En troisième lieu, un système hybride original (CuInS_2 /graphène) a été développé et caractérisé. La combinaison du graphène avec les nanoparticules de CuInS_2 permet d'abord d'offrir un bon support pour ces nanocristaux inorganiques avec un bon contrôle de l'agglomération des nanoparticules semi-conductrices. D'un autre côté, les excellentes propriétés de conduction électronique du graphène améliorent les transferts de charge. Pour réaliser ce système composite, deux approches différentes ont été considérées:

- La 1^{ère} approche consiste à former le système CuInS_2 /oxyde de graphène réduit (ou encore CuInS_2 /graphène) sans fonctionnaliser l'oxyde de graphène, à travers un processus de physisorption. La méthode consiste à préparer, séparément et chimiquement, les particules de CuInS_2 et le précurseur de graphène (en solution ou à l'état solide), puis de procéder au mélange

composite CuInS₂/oxyde de graphène (CuInS₂/OGr) dans le *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ou le toluène comme solvant; le pourcentage de graphène est maintenu faible par rapport à celui de CuInS₂ (0,2 %; 0,5 % et 1 %) afin de préserver les propriétés du matériau semi-conducteur. Un recuit dans un four sous vide (500 °C, 3 h, 100 mTorr) est nécessaire pour réduire le précurseur de graphène en graphène (ou encore oxyde de graphène réduit).

- La 2^{ème} approche implique la formation du système composite CuInS₂/OGr-réd avec fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène par l'oléylamine (OLA). Il s'agit de synthétiser à la fois, et par voie chimique, les particules colloïdales de CuInS₂ adsorbées sur des feuillets d'oxyde de graphène fonctionnalisés par OLA, dans un milieu contenant le *N*-méthylimidazole (NMI) comme solvant et le toluène, co-solvant. La présence d'OLA sur la surface du graphène permet de créer des sites d'ancrage pour l'attachement efficace et uniforme des nanoparticules de CuInS₂.

L'étude de la structure cristalline, par diffraction des rayons X, diffraction électronique et spectroscopie Raman, démontre l'existence simultanée de la phase chalcopryrite-tétraгонаle associée au CuInS₂ et de la phase hexagonale attribuée au graphène. Ce résultat a été obtenu pour le système composite CuInS₂/OGr-réd avec et sans fonctionnalisation chimique d'OGr par OLA. Les analyses Raman du matériau composite CuInS₂/OGr-réd-non fonctionnalisé par OLA donnent les bandes caractéristiques du CuInS₂ (300 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹) et ceux du graphène (1360 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹), avec un léger décalage enregistré pour les bandes caractérisant le graphène, vers des valeurs d'énergie moins élevées en raison de l'adsorption de nanoparticules de CuInS₂ sur la surface des feuillets de graphène. Ces résultats permettent de croire que le système composite a été formé avec succès à partir de particules de CuInS₂ et du précurseur du graphène, suivi d'un recuit.

L'observation des microstructures, par microscopie électronique à transmission, des échantillons de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ avec et sans fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par OLA, a permis de visualiser des nanoparticules semi-sphériques de CuInS_2 de dimension ≤ 10 nm. Ces nanoparticules se trouvent assez séparées les unes des autres, et elles sont bien réparties sur les feuillets de graphène, ce qui permet de dire que l'ajout du graphène permet de contrôler l'agglomération des nanoparticules; ce phénomène est comparable à celui obtenu par addition de ligands organiques TOPO/DT au matériau CuInS_2 . Toutefois, à la différence des ligands organiques, le graphène ne devrait pas ralentir le transport de charge, bien au contraire. D'un autre côté, la répartition des nanoparticules sur la couche de graphène permet de garder les feuillets bien étendus et de réduire ainsi la formation de plis, d'où l'intérêt d'employer les nanoparticules combinées avec le graphène. Par ailleurs, l'analyse XPS du système $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$, avec et sans fonctionnalisation d'OGr par OLA, confirme la présence des éléments d'intérêt, soit Cu, In et S (CuInS_2), et C et O (graphène). Un léger déplacement vers des énergies de liaison plus élevées, pour les orbitales Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, S $2p_{1/2}$ et S $2p_{3/2}$, peut s'expliquer par la présence du graphène dans l'environnement des nanoparticules semi-conductrices.

La morphologie et l'épaisseur des films de CuInS_2 avec et sans graphène dépendent aussi bien de la composition de la suspension colloïdale préparée (*suspension colloïdale standard versus suspension colloïdale fine*) que du procédé de déposition sélectionné (*dépôt par étalement direct, dépôt à la tournette et impression par Jet-Aérosol*). Des valeurs de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres peuvent être obtenues, selon l'application visée (*films minces appliqués dans des dispositifs de cellules photovoltaïques électrochimiques, et films épais appliqués comme électrodes pour exploiter toutes les propriétés physico-chimiques et*

électrochimiques). Par ailleurs, les propriétés optiques du semi-conducteur, déterminées par spectroscopie UV-Visible, ne semblent pas être affectées par la présence des feuillets de graphène dans la composition du film. Le graphène absorbe peu dans la région du visible et la valeur de l'énergie de la bande interdite, E_g , est de 1,5 eV, valeur en parfait accord avec les données de la littérature.

L'étude des propriétés électrochimiques du matériau $\text{CuInS}_2/\text{PVdF}$, par voltampérométrie cyclique (VC), montre que le couple redox 5-mercapto-1-méthyltétrazolate/disulfure di-5-(1-méthyltétrazole) (T/T_2) se comporte de manière irréversible ($\Delta E_p = 1,82$ V). L'ajout de graphène (non fonctionnalisé) à la composition du film réduit considérablement cette irréversibilité ($\Delta E_p = 0,68$ V) et intensifie les courants d'oxydation et de réduction. Le comportement du couple redox devient alors quasi-réversible à une électrode composite de $\text{CuInS}_2/(1 \text{ \%})$ OGr-réd/PVdF. Ce résultat s'explique par les excellentes propriétés électroniques du graphène qui améliorent le transfert d'électrons entre (i) les particules de CuInS_2 , (ii) les particules de CuInS_2 et l'électrolyte, et (iii) les particules de CuInS_2 et le substrat.

L'étude des propriétés électriques, par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), indique une semi-conductivité extrinsèque de *type n* pour le CuInS_2 , en accord avec l'excès d'indium induit dans la structure du matériau. Par ailleurs, l'introduction d'une quantité supplémentaire d'indium entraînera un dopage élevé, pouvant mener à un comportement relativement métallique; rappelons que la densité des porteurs de charge (électrons) pour un métal est de l'ordre de 10^{22} cm^{-3} . D'autre part, pour de faibles pourcentages massiques de graphène (avec et sans fonctionnalisation par OLA) dans la composition du film $\text{CuInS}_2 (\leq 1 \text{ \%})$, les mesures SIE montrent que les propriétés capacitives du semi-conducteur sont conservées et que la capacité totale correspond à la capacité de la couche diffuse à l'intérieur du semi-

conducteur. Les résultats montrent que CuInS₂/OGr-réd-fonctionnalisé par OLA conserve mieux les propriétés du semi-conducteur, en raison des valeurs de capacité calculées un peu inférieures à celles obtenues pour CuInS₂/OGr-réd-sans fonctionnalisation par OLA. Pour des pourcentages massiques excédant 5 %, les propriétés du graphène affectent celles du semi-conducteur et entraînent un comportement pseudo-capacitif. Il faudra considérer, dans le calcul de la capacité totale mesurée, la capacité de la double couche électrique de Helmholtz. Pour des taux massiques encore plus élevés (10 % à 20 % de graphène), les propriétés électriques du graphène l'emportent sur les propriétés capacitatives du semi-conducteur.

Par ailleurs, la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (ΔE_p) pour l'électrode de CuInS₂/OGr-réd avec OLA est beaucoup plus petite que celle obtenue pour l'électrode composite sans OLA (CuInS₂-OGr-réd sans OLA). L'introduction des groupements amine à travers la molécule d'oléylamine (OLA) semble créer un attachement étroit entre les nanoparticules et la surface du graphène, alors que pour le système hybride CuInS₂/OGr-réd-sans fonctionnalisation par OLA, les nanoparticules semblent être adsorbées sur la surface du graphène mais de façon aléatoire et non homogène (ce qui a été déjà observé par microscopie électronique à transmission), et leur fixation est moins forte en raison de l'absence de points d'interaction actifs.

6.2 Perspectives et suite des travaux de recherche

La suite du travail consistera d'abord à optimiser les conditions de recuit pour la méthode de synthèse de CuInS₂ modifiée (proposé dans le cadre de ce projet). Il s'agit de réaliser un recuit dans des conditions réductrices, par exemple, employer le gaz H₂ pour favoriser la formation de H₂S au lieu de SO₂, SO₃²⁻ et SO₄²⁻. D'autre part, il sera

intéressant de caractériser les échantillons de CuInS_2 issus de la synthèse colloïdale, sans l'étape de recuit, par XPS, afin de vérifier si le soufre est uniquement dans son état d'oxydation -2 inséré dans la structure, et de vérifier la coexistence d'autres états du soufre, comme S^{4+} et S^{6+} qui proviennent de ses oxydes. Il serait aussi intéressant de réduire l'oxyde de graphène par voie chimique, en employant l'hydrazine (N_2H_4) et compléter la réduction thermiquement dans un four sous vide ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h), afin de réduire davantage le taux d'oxygène dans la structure de l'oxyde de graphène réduit.

Par ailleurs, dans le cadre de ce projet, quelques cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) ont été assemblées. Ces cellules étaient constituées de CuInS_2 avec et sans OGr-réd-non fonctionnalisé, déposé sur un substrat de verre/FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) comme photoanode, d'une cathode de sulfure de cobalt (CoS , obtenu à partir d'une solution à $\text{pH}=8,9$ [27-28] électrodéposé sur verre/FTO, et du milieu électrolytique constitué du couple redox $(\text{H}^+)\text{T}^-$ (200 mM)/ T_2 (200 mM) et du sel support TBAP (200 mM) dissous dans le solvant CH_3CN . Les contacts électriques sont en argent. La Figure 6.1 montre une cellule typique. Les premiers tests n'ont pas été concluants (court-circuit) en raison de la mauvaise qualité et de la trop grande épaisseur du film composite $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd-sans OLA}$, obtenu par dépôt direct à partir d'une suspension colloïdale fine de CuInS_2 dans NMP (solvant organique). Par la suite, des films déposés à la tournette ont été évalués, mais la formation de tels dépôts sur une petite surface géométrique ($0,8\text{ cm}\times 0,8\text{ cm}$) est plutôt ardue. Dans un avenir rapproché, il est envisagé d'utiliser des films minces photoactifs de $\text{CuInS}_2/\text{OGr-réd}$ (avec et sans OLA) obtenus par le procédé d'impression Jet-Aérosol, technologie de pointe permettant de contrôler à la fois la surface et l'épaisseur du film. Tel que discuté au chapitre V, la qualité du dépôt est alors uniforme et l'impression peut être réalisée sur n'importe quel substrat. Par ailleurs, pour la contre-électrode, en remplacement du platine plus dispendieux, il est proposé d'employer, outre un film

mince de CoS [27-28], le graphène qui est un matériau transparent et bon conducteur électronique (Figure 6.2) [83]. Les performances de ces dispositifs (diverses configurations sont proposées à la Figure 6.2) seront comparées entre elles afin de mieux comprendre l'influence de la nature des matériaux, notamment le graphène, sur les caractéristiques photovoltaïques des cellules: densité du photocourant en court-circuit (J_{CC}), photovoltage en circuit ouvert (V_{CO}), facteur de remplissage (FF) et rendement de conversion d'énergie (η). Pour ce faire, des courbes courant-potential seront enregistrées dans l'obscurité et sous illumination (100 mW/cm^2 avec un filtre solaire AM1.5G).

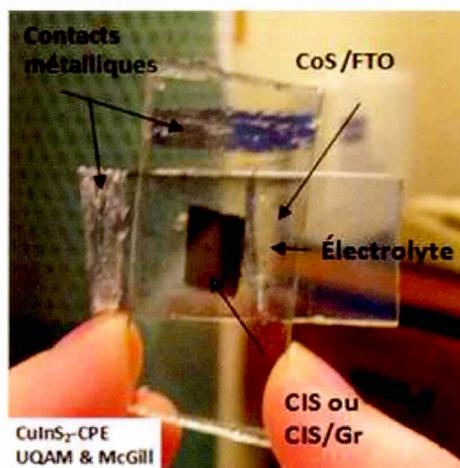
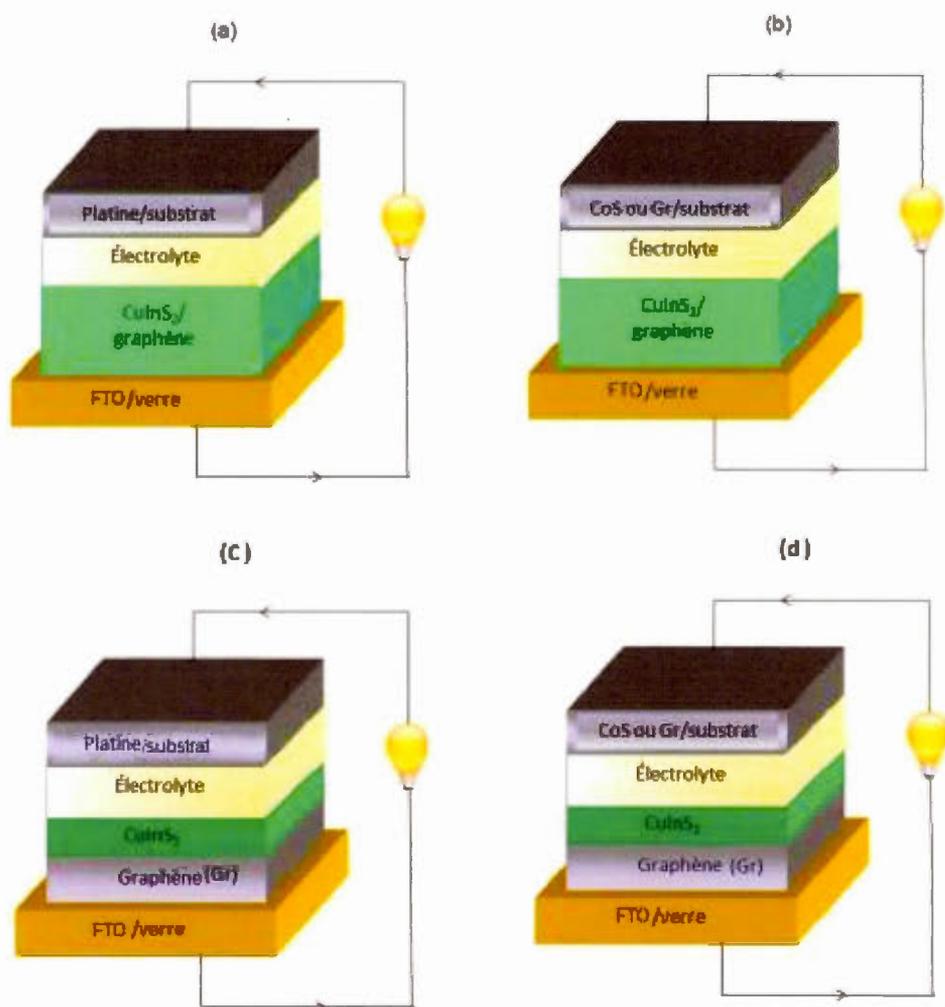


Figure 6.1 : Cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) assemblée à l'Université McGill, comportant CuInS_2 ($\text{In/Cu}=1,05$; recuit : $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) avec et sans OGr-réd comme photoanode, CoS comme cathode, et le milieu électrolytique transparent constitué du couple redox T^+/T_2^- (200 mM) et du sel support TBAP (200 mM) dissous dans le solvant CH_3CN . Les contacts métalliques en argent.



Figures 6.2 : Différentes structures hybrides ((a) et (b)) et hétérostructures ((c) et (d)) proposées pour la réalisation des dispositifs photovoltaïques électrochimiques (CPE) comprenant CuInS_2 /graphène/FTO comme matériau de photoanode, et platine ((a) et (c)) ou CoS ou graphène ((b) et (d)) sur substrat conducteur comme contre-électrode. L'électrolyte transparent comprend un couple redox de type thiolate/disulfure dans un solvant organique.

Il serait aussi intéressant de réaliser des mesures de la mobilité à travers de la caractérisation d'effet de Hall, pour des fins de comparaison par rapport aux mesures réalisées sur transistor FET. Le principe d'effet Hall consiste à faire traverser un courant électrique sur un matériau semi-conducteur (dans ce cas, il s'agit de CuInS_2 et $\text{CuInS}_2\text{-OGr-réd}$) ou conducteur, baignant dans un champ magnétique, tel que la direction du champ magnétique soit perpendiculaire au courant, cela engendre une tension perpendiculaire à celui-ci, appelée tension Hall.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells", *Nature*, **414**, 338, 2001.
2. H. Le Treut et J. M. Jancovici, "L'effet de serre. Allons-nous changer le climat ?", *Ed. Flammarion*, 224 pages, 2004.
3. OMS, Organisation Mondiale de la Santé, "Évaluation des risques pour la santé de l'accident nucléaire survenu après le grand tremblement de terre et le tsunami qui ont touché l'est du Japon en 2011 (sur la base d'une estimation préliminaire des doses)", Santé publique, environnement et déterminants sociaux de la santé, site internet: www.who.int/phe/publications/risk_assessment_radiation_japan_2013_exec_fr.pdf, accédé le 02 Août 2013.
4. M. Grätzel, "Powering the planet", *Nature*, **403**, 363, 2000.
5. J. P. Holdren, "Science and technology for sustainable well-being", *Science*, **319**, 424, 2008.
6. B. Marsan, "Une cellule photovoltaïque électrochimique originale", *La Maîtrise de l'énergie*, **23**, 27, 2008.
7. ADEME, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, "Le solaire photovoltaïque", Changement climatique-transition écologique, énergétique, site internet: <http://www.ademe.fr/expertises/energies-renouvelables-reseaux-stockage/passer-a-l'action/produire-lelectricite/solaire-photovoltaïque>, accédé le 20 Juillet, 2010.
8. A. E. Becquerel, "Recherche sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courant électriques", *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, **9**, 145, 1839.
9. A. E. Becquerel, "Untersuchungen über die Wirkungen der chemischen Strahlen des Sonnenlichts mittelst elektrischer ströme", *Ann. Phys. Chemie*, **54**, 18, 1841.
10. W. G. Adams et R. E. Day, "The Action of Light on Selenium", *Proceedings of the Royal Society of London*, **25**, 113, 1877.
11. D. M. Chapin, C. S. Fuller et G. L. Pearson, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", *J. Appl. Phys.*, **25**, 676, 1954.
12. R. McConnell et R. Matson, "National Renewable Energy Laboratory (NREL): Next-Generation Photovoltaic Technologies in the United States", *19th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, NREL/CP/520/35347, Paris (France), 7-11 Juin, 2004.
13. J. Zhao, A. Wang, M. A. Green et F. N. Ferrazza, "19.8% efficient "honeycomb" textured multi-crystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1991, 1998.

14. J. Zhao, A. Wang, F. Yun, G. Zhang, D. M Roche, S. R. Wenham et M. A. Green, "20,000 PERL silicon cells for the "1996 World Solar Challenge" solar car race", *Progress in Photovoltaics*, **5**, 269, 1997.
15. O. Schultz, S. W. Glunz et G. P. Willeke, "Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **12**, 553, 2004.
16. D. L. King, W. K. Schubert et T. D. Hund, "World's first 15 % efficiency multicrystalline silicon molecules", *Proceedings of the 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Hawaii, December, 1660, 1994.
17. A. Baumann, Y. Bhargava, Z. X. Liu, G. Nemet et J. Wilcox, *Photovoltaic Technology Review*, MSE/C226, University of California, Berkeley, 2004. <http://ist-socrates.berkeley.edu/~kammen/C226/Berkeley-C226 PVTechComp.pdf>.
18. X. Wu, J. C. Keane, C. DeHart, R. G. Dhere, D. S. Albin, A. Duda, T. A. Gessert, D. H. Lewi, P. Sheldon et S. Asher, "16,5 % Efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cell", *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Allemagne*, 995, 2001.
19. J. Poortmans, S. Sivoththaman et G. Beaucarne, "Study of Si Deposition in a Batch-Type LPCVD-System for Industrial Thin-Film Crystalline Si Solar Cells", *Proc. 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anchorage, Alaska, September, 347, 2000.
20. M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas et R. Noufi, "Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells", *Progress in Photovoltaic*, **13**, 209, 2005.
21. Y. Tanaka, N. Akema, T. Morishita, D. Okumura et K. Kushiya, "Improvement of Voc Upward of 600mV/cell with CIGS-based Absorber Prepared by Selenization/Sulfurization", *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Allemagne*, 989, 2001.
22. D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo et M. Pfeiffer, "Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **79**, 81, 2003.
23. A. J. Attias, "Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques", *Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique*, E1862, 1-20, 2002.
24. A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell et M. D. McGehee, "Polymer-based solar cells", *Materials Today*, **10**, 28, 2007.
25. R. W. Miles, G. Zoppi et I. Forbes, "Inorganic photovoltaic cells", *Materials Today*, **10**, 20, 2007.
26. Q. Wang, Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, "Enhancement of the performance of dye-sensitized solar cell by formation of shallow transport levels under visible light illumination", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7084, 2008.
27. M. Grätzel et P. Bonhôte, "Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées sur des films semiconducteurs nanocristallins", site internet:

<http://www.akademia.ch/~sebes/textes/1995/95PBGraetzel.html>, accédé le 02 Septembre, 2011.

28. B. Marsan et B. Bourguignon, "Electrode Having a CoS Layer Thereon, Process of Preparation and Uses Thereof", *CA 2,544,073* : brevet B. Marsan et B. Bourguignon, "Electrode Having a CoS Layer Thereon, Process of Preparation and Uses Thereof", *CA 2,544,073* : brevet canadien octroyé le 17 juillet 2007 ; *US 2005/0089681 A1*: demande de brevet US publiée le 28 avril 2005; *WO 2005/040458*: demande PCT publiée le 6 mai 2005; *EP 1680531* : demande de brevet européen publiée le 19 juillet 2006.
29. M. Wang, A. M. Anghel, B. Marsan, N. Le Cevey Ha, N. Pootrakulchote, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, "CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15976, 2009.
30. A. Hammami et B. Marsan, "Compositions, redox couples and uses thereof", *2, 588, 575* : demande PCT entrée en phase nationale le 23 mai 2007; *EP 05820779.6* : demande de brevet européen, 11 juillet 2007.
31. J. Burschka, V. Brault, S. Ahmad, L. Breau, M. K. Nazeeruddin, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, "Influence of the counter electrode on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a disulfide/thiolate redox electrolyte", *Energy and Environmental Science*, **5**, 6089, 2012.
32. M. A. Russak, J. Reichman, H. Witzke, S. K. Deb et S. N. Chen, "Thin Film CdSe Photoanodes for Electrochemical Photovoltaic Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 725, 1980.
33. J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle et A. Zaban, "Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells", *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 8106, 2004.
34. H. Gerischer et J. Gobrecht, "On the power-characteristics of electrochemical solar cells", *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie*, **80**, 327, 1976.
35. D. Jean Yves, "Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V à base de GaN = Wide bandgap GaN-based III-V semiconductors", *Techniques de l'ingénieur Électronique*, **1**, E1995.1, 1999.
36. H. J. Möller, "Semiconductors for solar cells", *Artech House*, London, 1993.
37. M. Krunk, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli et E. Mellikov, "Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films", *Thin Solid Films*, **338**, 125, 1999.
38. H. Metzner, M. Brüssler, K. D. Husemann et H. J. Lewerenz, "Characterization of phases and determination of phase relations in the Cu-In-S system by γ - γ perturbed angular correlations", *Phys. Rev. B*, **44**, 11614, 1991.
39. M. L. Fearheiley, N. Dietz et H. J. Lewerenz, "Phase relations in the Cu-In-S system and growth of large CuInS₂ single crystals", *Journal of the Electrochemical Society*, **139**, 512, 1992.

40. J. Alvarez Garcia, "Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy", *Mémoire de Ph.D., Barcelona, Espagne, Université de Barcelona*, 2002.
41. J. J. M. Binsma, L. J. Giling et J. Bloem, "Phase relations in the system Cu₂S-In₂S₃", *J. Cryst. Growth*, **50**, 429, 1980.
42. D. S. Su et S. H. Wei, "Transmission electron microscopy investigation and first-principles calculation of the phase stability in epitaxial CuInS₂ and CuGaSe₂ films", *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2483, 1999. http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000004628/2_02-material.pdf?hosts=.
43. F. R. White, A. H. Clark, M. C. Graf et L. L. Kazmerski, "Growth of CuInSe₂ on CdS using molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.*, **50**, 544, 1979.
44. H. Goslowsky, S. Fiechter, R. Konenkamp et H. J. Lewerenz, "Chemical vapor transport of CuInS₂: Correlation of growth induced defect structure and photoactivity", *Sol. Energy Mater.*, **13**, 221, 1986.
45. F. Payment, "Électrodéposition du semi-conducteur ternaire CuInS₂ pour utilisation dans une cellule photovoltaïque électrochimique", *M. Sc., Mémoire, Université du Québec à Montréal*, Montréal, Canada, 2003.
46. T. Yukawa, K. Kuwabara et K. Koumoto, "Electrodeposition of CuInS₂ from aqueous solution Part I. Electrodeposition of Cu-S film", *Thin Solid Films*, **280**, 160, 1996.
47. S. Morin, "Déposition galvanostatique du semi-conducteur CuInS₂ sur un substrat de titane", *M. Sc., Mémoire, Université du Québec à Montréal*, Montréal, Canada, 2006.
48. C. Czekelius, M. Hilgendorff, L. Spanhel, I. Bedja, M. Lerch, G. Müller, U. Bloeck, D. S. Su et M. Giersig, "A Simple Colloidal Route to Nanocrystalline ZnO/CuInS₂ Bilayers", *Adv. Mater.*, **11**, 643, 1999.
49. S. Ahn, K. Kim, Y. G. Chun et K. H. Yoon, "Nucleation and growth of Cu(In, Ga)Se₂ nanoparticles in low temperature colloidal process", *Thin Solid Films*, **515**, 4036, 2007.
50. F. Lohmann, "Fermi level and flat-band potential of molecular crystals of aromatic hydrocarbons", *Zeitschrift für Naturforschung A*, **22**, 843, 1967.
51. B. Marsan, "Cellules photovoltaïques électrochimiques à électrolyte polymère de configuration n-CdSe//POE modifié-M₂S/xS//ITO", *Thèse de doctorat, INRS*, 200 pages, 1988.
52. O. V. Prezhdo, P. V. Kamat et G. C. Schatz, "Virtual Issue: Graphene and Functionalized Graphene", *J. Phys. Chem. C*, **115**, 3195, 2011.
53. C. M. Reddy, G. R. Krishna et S. Ghosh, "Mechanical properties of molecular crystals-applications to crystal engineering", *Cryst. Eng. Comm.*, **12**, 2296, 2010.
54. A. K. Geim et K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature materials*, **6**, 183, 2007.

55. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva et A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, **306**, 666, 2004.
56. R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera et M. S. Strano, "Anomalously Large Reactivity of Single Graphene Layers and Edges toward Electron Transfer Chemistries", *Nano Lett.*, **10**, 398, 2010.
57. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov et A. K. Geim "The electronic properties of graphene", *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109, 2009; K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi et B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, **457**, 706, 2009.
58. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus et J. Kong, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition" *Nano Letters*, **9**, 30, 2009.
59. A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabri, J. Guillemette, H. S. Skulason, T. Szkopek et M. Sijaj, "Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors", *Carbon*, **49**, 4204, 2011.
60. W. S. Hummers, S. Jr et R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339, 1958.
61. H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao et Y. Chen, "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", *ACS Nano*, **2**, 463, 2008.
62. J. Kim, F. Kim et J. Huang, "Seeing graphene-based sheets", *Materials Today*, **13**, 28, 2010.
63. B. H. Juárez, "Nanoparticulas semiconductoras coloidales y aplicaciones", *An. Quím.*, **107**, 229, 2011.
64. S. Suraprapapich, S. Thainoi, S. Kanjanachuchai et S. Panyakeow, "Quantum dot integration in heterostructure solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 2968, 2006.
65. X. Brokmann, G. Messin, P. Desbiolles, E. Giacobino, M. Dahan et J. P. Hermier, "Colloidal CdSe/ZnS quantum dots as single-photon sources", *New J. Phys.*, **6**, 1, 2004.
66. S. Bera, S. B. Singh et S. K. Ray, "Green route synthesis of high quality CdSe quantum dots for applications in light emitting devices", *Journal of Solid State Chemistry*, **189**, 75, 2012.
67. M. A. Correa-Durate, J. Pérez-Juste, A. Sánchez-Iglesias, M. Giersig et L. M. Liz-Marzán, "Aligning Au nanorods by using carbon nanotubes as templates", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4375, 2005.

68. J. Guerra et M. A. Herrero, "Hybrid materials based on Pd nanoparticles on carbon nanostructures for environmentally benign C–C coupling chemistry", *Nanoscale*, **2**, 1390, 2010.
69. R. Muszynski, B. Seger et P. V. Kamat, "Decorating graphene sheets with gold nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5263, 2008.
70. J. Wu, S. Bai, X. Shen et L. Jiang, "Preparation and characterization of graphene/CdS nanocomposites", *Applied Surface Science*, **257**, 747, 2010.
71. G. Williams, B. Seger and P. V. Kamat, "TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide", *ACS Nano*, **2**, 1487, 2008.
72. J. A. Bard, "Photoelectrochemistry", *Science*, **207**, 139, 1980.
73. I. Renard, H. Li et B. Marsan, "Tonic properties of non-aqueous liquid and PVDF-based gel electrolytes containing a cesium thiolate/disulfide redox couple", *Electrochimica Acta*, **48**, 831, 2003.
74. M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, "An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells", *Nature Chemistry*, **2**, 385, 2010.
75. B. Parkinson, "An overview of the progress in photoelectrochemical energy conversion", *Journal of Chemical Education*, **60**, 338, 1983.
76. K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk et D. Bräunig, "Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP)", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **67**, 159, 2001.
77. J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer et D. Bräunig, "Efficient CuInS₂ thin-film solar cells prepared by a sequential process", *Semiconductor Science and Technology*, **13**, 1456, 1998.
78. A. Hammami, B. Marsan, F. Courtel et M. Morin, "Processes for preparing chalcopyrite-type compounds and other inorganic compounds", *Brevet WO/2006/119621*, PCT/CA2006/000738.
79. F. M. Courtel, A. Hammami, R. Imbeault, G. Hersant, R. W. Paynter, B. Marsan et M. Morin, "Synthesis of n-type CuInS₂ Particles Using N-methylimidazole, Characterization and Growth Mechanism", *Chem. Mater.*, **22**, 3752, 2010.
80. F. M. Courtel, R.W. Paynter, B. Marsan et M. Morin, "Synthesis, Characterization, and Growth Mechanism of n-Type CuInS₂ Colloidal Particles", *Chem. Mater.*, **21**, 3752, 2009.
81. F. Courtel, "Synthèses colloïdales de particules de CuInS₂ pour application en cellule photovoltaïque électrochimique", *Thèse de doctorat*, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications, Université du Québec à Montréal, Département de Chimie, 2007.
82. H. Cherfouh, T. Chari, A. Guermoune, M. Siaj et B. Marsan, "Preparation and characterization of a new CuInS₂/Graphene composite electrode, for

- application in electrochemical solar cells", *Proceedings of the 219th Electrochemical Society (ECS) Meeting*, **1870**, 2011.
83. H. Cherfouh, M., Siaj et B. Marsan, "CuInS₂/Graphene Composite Material for Electrochemical Photovoltaic Cell", *Photonics North, Green Energy*, 6-16-1, 2012.
 84. H. Cherfouh, M., Siaj et B. Marsan, "A novel CuInS₂/graphene nanocomposite material to be used in electrochemical photovoltaic cells", *Nanoscale, en préparation (soumission prévue en mars 2015)*.
 85. A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabri, J. Guillemette, H. S. Skulason, T. Szkopek et M. Siaj, "Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors", *Carbon*, **49**, 4204, 2011.
 86. T. Chari, Y. M. Chein, A. Guermoune, M. Siaj, R. Izquierdo et I. Shih, "Reduced graphene oxide transparent electrodes for organic light-emitting diodes", *Proceeding of the international conference on nanotechnology: Fundamentals and applications*, 2010.
 87. R. Jenkins et R. L. Snyder, "Introduction to X-ray powder diffractometry", in *Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J. D. Winefordner editor) Éd. Jhon Willey & Sons*, 269, 248 pages, 2012.
 - 88 B. D. Cullity et S. R. Stock, "Elements of X-ray Diffraction", *Éd Prentice Hall, Édition 3*, 664 pages, 2001.
 89. Y. Waseda et E. M. K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography", DOI 10.1007/978-3-642-16635-8, *Springer Heidelberg Dordrecht*, London New York, 2011.
 90. K. Kneipp, M. Moskovits et H. Kneipp, "Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications", *Éd Springer Science & Business Media, Topics in Applied Physics*, 103, 466 pages, 2006. Figure tirée de la page web consultée en avril 2014: http://131.104.156.23/Lectures/CHEM_207/vibrational_spectroscopy.
 91. E. Abbe, *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung, Archiv für mikroskopische Anatomie*, **9**, 413, 1873.
 92. D. B. Williams et C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy", *Textbook for materials science, Éd Plenum Press*, New York, London, 0-306-45324-X, 1996.
 93. J. Goldstein, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", *Third Ed., Springer US, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 1, 689 pages, 2003. Figure tirée de la page web consultée en Mars 2014: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Interaction.jpg>.
 94. P. V. Der Heide, "X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices", *Éd. John Wiley & Sons*, 256 pages, 2011.

95. D. Bertrand, "La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques", *Collection Sciences et techniques agro-alimentaires, Tec & Doc Lavoisier*, 660 pages, 2006.
96. É. Biémont, "Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale", *Éd. De Boeck Supérieur*, 428 pages, 2008.
97. I. Renard, H. Li et B. Marsan, "Tonic properties of non-aqueous liquid and PVDF-based gel electrolytes containing a cesium thiolate/disulfide redox couple", *Electrochimica Acta*, **48**, 831, 2003.
98. A. J. Bi et L. R. Faulkner, "Electrochemical methods: fundamentals and applications", *New-York (USA), Wiley*, 2nd Edition, 2000.
99. H. H. Girault, "Électrochimie, physique et analytique", *Éd. Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (Suisse)*, 514 pages, 2007.
100. A. J. Bard et L.R. Faulkner, "Electrochemical methods: Fundamentals and applications", *New-York (USA), Wiley*, 2nd edition, 864 pages, 2000.
101. E. Barsoukov et J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications", *John Wiley & Sons*, 2nd Édition, 608 pages, 2005.
102. R. A. Sperling et W. J. Parak, "Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles", *Phil. Trans. R. Soc. A*, **368**, 1333, 2010.
103. S. K. Batabyal, L. Tian, N. Venkatram, W. Ji et J. J. Vittal, "Phase-Selective Synthesis of CuInS₂ Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C*, **33**, 15037, 2009.
104. H. Cherfouh, M., Siaj et B., Marsan, "Fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite CuInS₂/Graphène pour application dans une pile solaire électrochimique", *78^e Congrès de l'Acfas*, 10-14 mai, 2010.
105. M. Ciszewski et A. Mianowski, "Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids", *CHEMIK*, **67**, 267, 2013.
106. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski et R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide", *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228, 2010.
107. T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides", *Chem. Mater.*, **18**, 274, 2006.
108. H. Cherfouh, M. Siaj et B. Marsan, "A novel CuInS₂/graphene composite material to be used as a photoanode in the electrochemical photovoltaic cell", *Nanoscale, en préparation (soumission prévue en Avril 2016)*.
109. H. Cherfouh, P. Brisebois, M. Siaj et B. Marsan "New chemical method for synthesizing CuInS₂/graphène composite material for electrochemical solar cells", *Nanoscale, en préparation (soumission prévue en Juin 2016)*.

110. X. Li, Y. Jia et A. Cao, "Tailored Single-Walled Carbon Nanotube–CdS Nanoparticle Hybrids for Tunable Optoelectronic Devices", *ACS NANO*, **4**, 506, 2010.
111. V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril et K. S. Kim, "Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications", *Chem. Rev.*, **112**, 6156, 2012.
112. D. W. P. Pang, F.W. Yuan, Y. C. Chang, G. A. Lia et H. Y. Tuan, "Generalized syntheses of nanocrystal–graphene hybrids in high-boiling-point organic solvents", *Nanoscale*, **4**, 4562, 2012.
113. R. Fan, D.C. Kim, S. H. Jung, J. H. Um, W. In Lee et C. W. Chung, "Characterization of CuInS₂ thin films prepared by aerosol jet deposition", *Thin Solid Films*, **521**, 123, 2012.
114. H. Hahn, "Powder Diffraction File of Inorganic Phases", *International Center for Diffraction Data. Swarthmore (USA)*, 27-0159, 1953.
115. H. L. Hwang, C.Y. Si, C. Y. Leu, C. L. Cheng et C. C. Tu, "Growth of CuInS₂ and its characterization", *Revue de physique appliquée, Optoelectronic Materials II*, **13**, 745, 1978.115.
116. J. P. Mercier, W. Kurz et G. Zambelli, "'Introduction à la science des matériaux", *Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, 3.Éd., 1999.
117. A. Rockett, "Surface analysis of chalcopyrite materials for photovoltaics", *Progress in Photovoltaics*, **20**, 575, 2012 *for Diffraction Data*, Swarthmore (USA), 27-0159, 1953.
118. E. Rudigier, "Phase transformations and crystalline quality of CuInS₂ thin films", *PhD Thesis, Marburg, Germany*, Philipps-Universität Marburg, 2004.
119. C. Christian, "Spray ILGAR growth and Raman spectroscopy of CuInS₂ thin films", *PhD Thesis, Berlin*, Freie Universität Berlin, 2008.
120. W. H. Koschel, F., Sorger et J. Baars, "Optical Phonons in I-II-VI₂ Compounds", *Journal de Physique*, **9**, C3-177, 1975.
121. W. H. Koschel et B. Mettini, "Zone-centered phonons in A^IB^{III}S₂ chalcopyrites", *Phys. Status Solidi B*, **72**, 729, 1975.
122. V. Izquierdo Roca, X. F. E. Saucedo, J. S. Jaime-Ferrer, J. Álvarez García, A. Pérez Rodríguez, V. Bermudez et J. R. Morante, "Process monitoring of chalcopyrite photovoltaic technologies by Raman spectroscopy: an application to low cost electrodeposition based processes", *New J. Chem.*, **35**, 453, 2011.
123. J. Alvarez-Garcia, "Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy", *Ph.D. Thesis, University of Barcelona, Barcelona, Spain*, 2002.
124. W. H. Koschel, "Zone-Centered Phonons in A^IB^{III}S₂ Chalcopyrites", *Physica Status Solidi b-Basic Solid State Physics*, **72**, 729, 1975.

125. I. Oja, M. N. A. Katerski, M. Krunks, A. Mere, J. Raudoja et A. Goossens, "Crystal quality studies of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, **480**, 82, 2005.
126. L. Y. Meng et S. J. Park, "Preparation and Characterization of Reduced Graphene Nanosheets via Pre-exfoliation of Graphite Flakes", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 209, 2012.
127. L. Tang, Y. W. Li, H. Feng, J. Lu et J. Li, "Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films", *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2782, 2009.
128. A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid state communications*, **143**, 47, 2007.
129. L. M. Malarda, D. L. Mafraa, S. K. Doornb et M. A. Pimentaa, "Resonance Raman scattering in graphene: Probing phonons and electrons", *Solid State Communications*, **149**, 1136, 2009.
130. D. Graf, F. M. K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold et L. Wirtz, "Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single and Few-Layer Graphene", *Nano Lett.*, **7**, 238, 2007.
131. X. Li, W. C. J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo et R. S. Ruoff, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, **324**, 1312, 2009.
132. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen et R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, **45**, 1558, 2007.
133. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen et R. S. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)", *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 155, 2006.
134. X. Lv, Y. H. Z. Liu, J. Tian, Y. Wang, Y. Ma, J. Liang, S. Fu, X. Wan et Y. Chen, "Photoconductivity of bulk-film-based graphene sheets", *small*, **5**, 1682, 2009.
135. R. S. Kajena, N. Chandrasekhar, K. L. Peyb, C. Vijilaa, M. Jaiswale, S. Saravanang, A. M. Hi, C. P. Ng., Wongh et K. P. Loh, "Trap Levels in Graphene Oxide: A Thermally Stimulated Current Study", *The Electrochemical Society*, **2**, 2162, 2013.
136. A. Cao, Z. Liu, S. Chu, M. Wu, Z. Ye, Z. Cai, Y. Chang, S. Wang, Q. Gong et Y. Li, "Facile One-step Method to Produce Graphene-CdS Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials", *Adv. Mater.*, **22**, 103, 2010.

137. A. Cao, Z. Liu, L. Chen, C. Fan, S. Chen, H. Wang, Q. Gong et Y. Li, "Synthesis of single-layer graphene-quantum dots nanocomposite directly from graphene oxide", *Nanoelectronics Conference (INEC), 3rd International*, 2010.
138. A. Dideykin, A. E. Aleksenskiy, D. Kirilenko, P. Brunkov, P. Goncharov, V. Baidakova, M. D. Sakseev, A. Ya.vul, "Monolayer graphene from graphite oxide", *Diamond and Related Materials*, **20**, 105, 2011.
139. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol et K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data", *Eden Prairie, Perkin-Elmer Corporation*, 1992.
140. W. H. Zhou, J. Jiao, Y. Zhao, X. Y. Cheng, D. X. Kou, Z. J. Zhou et S. X. Wu, "Synthesis of metastable wurtzite CuInS₂ nanocrystals and films from aqueous solution", *RSC Adv.*, **4**, 7617, 2014.
141. W. Yue, S. Han, R. Peng, W. Shen, H. Geng, F. Wu, S. Tao et M. Wang, "CuInS₂ quantum dots synthesized by a solvothermal route and their application as effective electron acceptors for hybrid solar cells", *J. Mater. Chem.*, **20**, 7570, 2010.
142. W. Xiang, H. Zhao, J. Zhong, X. Yang, Y. Guo, H. Luo, X. Liang, "The Preparation and the Third-Order Optical Nonlinearities of Sodium Borosilicate Glass Doped with CuInS₂ Quantum Dots", *Journal of the American Ceramic Society*, **95**, 1588, 2012.
143. H. Zhong, Y. Zhou, M. Ye, Y. He, J. Ye, C. He, C. Yang et Y. Li, "Controlled Synthesis and Optical Properties of Colloidal Ternary Chalcogenide CuInS₂", *Nanocrystals, Chem. Mater.*, **20**, 6434, 2008.
144. R. Dierick, B. Capon, H. Damm, "Annealing of sulfide stabilized colloidal semiconductor nanocrystal", *J. Mater. Chem. C*, **2**, 178, 2014.
145. G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", *Nature Nanotechnology*, **3**, 270, 2008.
146. C. Chen, M. M. Xia, C. Zhang et W. Cai, "Reduction of graphene oxide by an in-situ photoelectrochemical method in a dye-sensitized solar cell assembly", *Nanoscale Research Letters*, **7**, 1, 2012.
147. D. B. Mitzi, "Solution-transformés inorganiques semi-conducteurs", *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2355, 2004.
148. D. B. Mitzi, L. kosbar, C. Murray, M. Copel et A. Afzali, "High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating", *Nature*, **428**, 299, 2004.
149. R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, "Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements", *American Chemical Society*, **19**, 2854, 1980.

150. C. W. Tobias, "*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*", New-York, Wiley Interscience, **1**, 2, 1961.
151. P. J. Boddy, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 199, 1965.
152. C. Sauvé, H. Cherfouh, N. P. Bénékhal, G. Demopoulos et B. Marsan, Development and characterization of CoS catalytic film for DSSCs counter electrode, *Electrochimica Acta*, en préparation (soumission prévue en Avril 2016).

APPENDICE A

A.1 78^e Congrès de l'Acfas, du 10 au 14 mai 2010.

Fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite CuInS₂/Graphène pour application dans une pile solaire électrochimique

Hayet Cherfouh, Mohamed Siaj et Benoît Marsan,

Département de Chimie, UQAM, Case postale 8888, succursale Centre-ville,
Montréal (Québec) H3C 3P8 Canada

Les principaux défis relatifs aux piles solaires sont une longue durée de vie et un rendement de conversion d'énergie élevé. Ce travail vise à mettre au point, pour la première fois, une électrode composite CuInS₂/Graphène qui combine les excellentes propriétés optiques de CuInS₂ et celles du graphène (bidimensionnel, excellente résistance mécanique et flexibilité, mobilité électronique très élevée, bonne transparence). Cette électrode constituera une solution innovante dans le domaine des piles solaires. Certains paramètres de synthèse des particules de CuInS₂, obtenues par une nouvelle voie colloïdale¹, ont été modifiés afin d'obtenir des particules très cristallines et de dimension nanométrique bien déterminée. L'analyse par DRX a permis d'identifier que le CuInS₂ croît dans la phase chalcopyrite et que la taille des cristallites est d'environ 13 nm. L'analyse par MEB a permis de visualiser des particules de taille nanométrique (≤ 50 nm) agglomérées. L'analyse EDX montre que le ratio Cu:In:S est de 1,0 :1,02 :1,65, en accord avec l'excès d'indium employé lors de la synthèse qui suggère un semi-conducteur de type n. La croissance du graphène est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur. Les nanoparticules de CuInS₂ seront attachées chimiquement sur le graphène, puis les propriétés chimiques, physico-chimiques et électrochimiques des électrodes composites CuInS₂/Graphène seront étudiées.

1. A. Hammami, B. Marsan, F. Courtel et M. Morin, *Brevet PCT (WO 2006/119621)* 2006.

A.2 219th ECS Meeting and SOFC XII-12th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Montréal, Canada, May 1-6, 2011

Preparation and characterization of a new CuInS₂/Graphene composite electrode, for application in electrochemical solar cells

H. Cherfouh, T. Chari, A. Guermoune, M. Siaj and B. Marsan
 Département de chimie, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal (Québec) Canada H3C 3P8

INTRODUCTION

The direct conversion of solar energy into electricity is used for the operation of solid photovoltaic cells (SPC) and electrochemical photovoltaic cells (EPC). The SPC uses a solid junction between two semiconductor materials, while the EPC is based on the junction between a semiconductor and an electrolyte containing one redox couple. Current studies on electrochemical solar cells are focusing on electrode materials that have good stability under illumination, high energy conversion efficiency, low manufacturing cost and good transparency in the visible part of the solar spectrum. Many semiconductor materials have been investigated in the literature, including CdS, CdSe, CdTe, CuInS₂, CuInSe₂, CuGaSe₂ and CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS). These electrode materials are typically deposited onto a metallic substrate (titanium, molybdenum), or glass coated with indium-tin oxide (ITO)¹.

This study is based on the composite electrode CuInS₂/graphene². A number of experimental techniques have been used to characterize the CuInS₂ particles, prepared using a colloidal method, graphene sheets and the composite electrode.

EXPERIMENTAL

The CuInS₂ particles were obtained by using a colloidal method³ that was optimized in this work. The synthesis begins with the preparation of indium trichloride solution (0.07 M), lithium sulfide suspension (0.11 M) and copper chloride solution (0.16 M) in N-methylimidazole (NMI). The LiInS₂ precursor was obtained by adding the InCl₃/NMI transparent solution to the suspension of Li₂S/NMI; the CuInS₂ particles were produced after addition of the CuCl/NMI solution to the LiInS₂ precursor solution. The addition was done dropwise to control the growth of the colloidal particles. The precursor solution loses its transparency and gradually undergoes color changes, from yellow to yellow/orange, to orange/brown opaque. The mixture was then heated at 100° C for 3 h, and became dark brown and finally black, with precipitation of CuInS₂ particles. The particles were filtered, washed with acetonitrile, dried and crushed in a mortar. Finally, the particles were dried at 500 °C for 3 h under vacuum (100 mTorr).

Graphene sheets can be formed on copper through heterogeneous catalysis in a CVD apparatus; this method involves high temperature and low pressure. Moreover, graphene was also prepared by a chemical route⁴. The main steps are: (i) formation of graphite oxide by oxidation of graphite in acidic medium, (ii) purification of the oxide, (iii) extraction of graphene oxide through ultracentrifugation cycles, and (iv) reduction of graphene oxide in the presence of hydrazine.

The CuInS₂/graphene composite electrodes were produced from CuInS₂ particles dispersed on graphene using specific processes (physisorption or chemisorption).

X-ray diffraction (XRD) analyses of CuInS₂ particles were performed with a cobalt X-ray source (Co-Kα₁, λ= 1.789 Å) to identify the

nature of the crystalline phase. Information regarding the shape and size of CuInS_2 particles was obtained using scanning electron microscopy (SEM). The stoichiometry was determined by energy-dispersive X-ray analysis (EDX), and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to determine the type of semiconductivity and the majority charge carrier density of a CuInS_2 film prepared onto ITO glass substrate. The film is composed of 98% CuInS_2 , 1% carbon black and 1% PVDF. Raman spectroscopy was used to identify the formation of graphene sheet. SEM and optical images were employed to characterize the morphology of graphene sheets. The percentage of transmittance was determined using UV-Visible spectroscopy. Cyclic voltammetry (CV) was employed to study the electrochemical behavior of the T^-/T_2 redox couple on CuInS_2 and CuInS_2 /graphene electrodes, where T^- stands for 5-mercapto-1-methyltetrazole ion and T_2 for the corresponding disulfide.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD analysis demonstrates that CuInS_2 grows in the tetragonal-chalcopyrite phase, and SEM analysis shows agglomerated particles having a diameter ≤ 50 nm for particles annealed at 500 °C for 3h (Fig. 1a). Based on EDX and ICP-AES analyses, indium is in excess compared to copper. EIS measurements confirm the n-type semiconductivity of the material, in agreement with the excess of indium. Cyclic voltammetry experiments show that the thiolate/disulfide (T^-/T_2) redox couple is characterized by an irreversible behavior ($\Delta E_p = 2.5$ V) at the CuInS_2 electrode.

Raman spectroscopy indicates the presence of two characteristic peaks of graphene located at 1600 and 2700 cm^{-1} (Fig. 1b). SEM, AFM and optical microscopy analyses show images of perfectly uniform surface. The percentage of transmittance ranges between 78% and 82%; the graphene films are transparent.

The electrochemical behavior of the T^-/T_2 redox couple is better on the CuInS_2 /graphene

electrode compared to the CuInS_2 electrode: the ΔE_p value is decreased significantly and the current density is much higher. The chemical, physicochemical, and electrical properties of this new electrode will be presented.

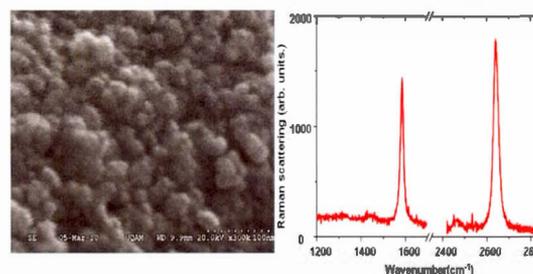


Figure 1: (a) MEB image of CuInS_2 particles annealed at 500 °C for 3 h; (b) Raman spectrum of a graphene sheet.

REFERENCES

1. B. Marsan, *La Maîtrise de l'énergie*, **23**, 27 (2008).
2. H. Cherfouh, M. Sijaj and B. Marsan, 78^e Congrès de l'Acfas, Montréal, 10 mai 2010.
3. F. M. Courtel, R. W. Paynter, B. Marsan and M. Morin, *Chem. Mater.*, **21**, 3752 (2009).
4. T. Chari, Y. M. Chein, A. Guermoune, M. Sijaj, R. Izquierdo and I. Shih, *Proceeding of the international conference on nanotechnology: Fundamentals and applications*, Montreal, 4-6, (2010).

**A.3 13th Annual Chemistry and Biochemistry Graduate Research Conference,
CBGRC, 2010**

**Préparation et caractérisation d'une nouvelle électrode composite
CuInS₂/Graphène, pour application dans une pile solaire électrochimique**

Hayet Cherfouh, Mohamed Siaj et Benoît Marsan

Département de Chimie, UQAM, Case postale 8888, succursale Centre-ville,
Montréal (Québec) H3C 3P8 Canada

Le présent travail consiste à mettre au point une nouvelle électrode composite CuInS₂/graphène pour application dans une pile solaire électrochimique. La préparation des particules de CuInS₂ est réalisée par synthèse colloïdale. L'analyse DRX démontre que le CuInS₂ croît dans la phase tétragonale-chalcopyrite tandis que l'analyse par MEB montre des particules nanométriques agglomérées de taille ≤ 50 nm. Les analyses EDX et AES-ICP indiquent que l'indium est en excès par rapport au cuivre, en accord avec l'excès d'indium employé lors de la synthèse. Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) indiquent une semi-conductivité de *type-n* pour ce matériau, en accord avec l'excès d'indium. La voltampérométrie cyclique montre que le couple redox thiolate/disulfure (T⁻/T₂) se comporte de manière irréversible à l'électrode de CuInS₂. Une analyse détaillée des couches de graphène obtenue par CVD a été effectuée en utilisant la spectroscopie Raman, la cartographie Raman, la caractérisation électrique des dispositifs de l'échelle micrométrique, le MEB, l'imagerie optique et la AFM. Une comparaison du graphène produit par exfoliation mécanique du graphite et par la décomposition du méthane a été aussi réalisée. Des structures hybrides à base de monocouches de graphène et de particules de CuInS₂ sont obtenues en utilisant des procédés spécifiques. Les propriétés chimiques, physico-chimiques et électrochimiques de cette nouvelle électrode seront présentées.

**A.4 94th Canadian Chemistry Conference and Exhibition (CSC 2011), Montreal, QC
June 6–10, 2011**

A new CuInS₂/graphene composite electrode for application in electrochemical solar cells

Hayet Cherfouh, Mohamed Siaj and Benoît Marsan

Département de Chimie, UQAM, Case postale 8888, succursale Centre-ville,
Montréal (Québec) H3C 3P8 Canada

This study is related to the development of a new CuInS₂/graphene composite electrode for application in electrochemical solar cells. The CuInS₂/graphene film was obtained from CuInS₂ nanoparticles dispersed in a graphene oxide solution, the resulting suspension being sonicated. An aliquot of this suspension was then deposited on precleaned substrates and the solvent was evaporated. Finally, the films were annealed at 400°C for 3 hours under high vacuum in order to reduce graphene oxide to graphene and to increase the crystallinity of CuInS₂. The X-ray diffraction analysis demonstrated that CuInS₂ grows in the tetragonal-chalcopyrite phase, while graphene presents a hexagonal structure. TEM and SEM images indicate that CuInS₂ particles have spherical morphologies with diameters ranging from 10 to 15 nm. These nanoparticles were found to be agglomerated on the graphene sheets. The energy-dispersive X-ray analysis reveals the presence of the expected elements, which are C and O for graphene, and In, Cu and S for CuInS₂. The Raman analysis gives the characteristic bands of graphene (1360 and 1600 cm⁻¹) and of CuInS₂ (300 and 400 cm⁻¹). Cyclic voltammetry experiments show that a thiolate/disulfide redox couple possesses an irreversible behavior at a CuInS₂/PVdF electrode, where PVdF represents poly(vinylidene fluoride). The addition of graphene to the film composition reduces significantly the irreversibility and gives enhanced oxidation and reduction currents. This result is explained by the excellent electronic properties of graphene that improves the electron transfer between the CuInS₂ particles.

**A.5 ECS Montral Student Chapter, 1st Annual Symposium, Montral, Canada,
June 20 th, 2011**

**Electrochemical properties of $\text{Cu}_1\text{In}_Y\text{S}_{2.1}$ ($1 \leq Y < 1.125$) used as a photoanode material in
an electrochemical solar cell**

Hayet Cherfouh, Mohamed Siaj and Benoît Marsan

Université du Québec à Montréal, Faculté des Sciences, Département de Chimie,
C.P. 8888, Suc. Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

Current studies on electrochemical solar cells focus on research and development of electrode materials which have good stability under illumination, high energy conversion efficiency and low manufacturing cost. Copper indium disulfide has been studied because of its remarkable properties: optimum bandgap (1.5 eV), high photon absorption coefficient (10^5 cm^{-1}) and stoichiometry effect on semiconductivity (an atomic In/Cu ratio >1 favoring n-type). The aim of this work is to study the electrochemical properties of CuInS_2 as a function of indium contents. The CuInS_2 film was obtained from CuInS_2 nanoparticles dispersed in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent, the resulting suspension being sonicated. An aliquot of this suspension was then deposited onto precleaned substrates and the solvent was evaporated. Cyclic voltammetry was used to study the behavior of a thiolate/disulfide redox couple (HT/T_2) on CuInS_2 electrode. Electrochemical impedance spectroscopy was used to determine the type of semi-conductivity of CuInS_2 , its Fermi level and its majority charge carrier density. The chemical, physicochemical and electrical properties of this new electrode will be presented.

A.6 80^e Congrès de l'Acfas, Montréal, Canada, 7-11 Mai 2012**Étude des propriétés chimiques, physiques et électrochimiques d'une nouvelle électrode composite CuInS₂/graphène, pour application dans une pile solaire électrochimique**

Hayet Cherfouh, Ahmed Enmili, Mohamed Sijaj et Benoît Marsan

Département de Chimie, UQAM, Case postale 8888, succursale Centre-ville,
Montréal (Québec) H3C 3P8 Canada

La conversion directe de l'énergie solaire en électricité est réalisée à l'aide de cellules photovoltaïques. Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) sont basées sur la jonction entre un semi-conducteur et un milieu électrolytique contenant un couple redox. Le présent travail vise à étudier les propriétés d'une nouvelle électrode composite CuInS₂/graphène, pour application dans une CPE. Cette électrode est formée par déposition, sur un substrat de verre conducteur, d'un volume d'une solution d'oxyde de graphène contenant des particules de CuInS₂ en suspension, préparées par synthèse colloïdale. Les films obtenus sont recuits à 400°C pendant 3 h sous vide. Les analyses par diffraction des rayons X et par diffraction électronique démontrent que le CuInS₂ croît dans la phase tétragonale-chalcopyrite tandis que le graphène présente une structure hexagonale. Les images de microscopie électronique à transmission et à balayage montrent des particules de diamètre ≤ 10 nm, dispersées sur les feuilles de graphène. La voltampérométrie cyclique montre que le couple redox 5-mercapto-1-méthyltétrazole/disulfure di-5-(1-méthyltétrazole) (T/T₂) se comporte de manière irréversible à une électrode de CuInS₂/poly(fluorure de vinylidène). L'ajout de graphène à la composition du film réduit considérablement cette irréversibilité et l'augmentation de sa concentration, de 0,2 à 12 mg/mL, en intensifie les courants. Ce résultat s'explique par les excellentes propriétés électroniques du graphène qui améliorent le transfert d'électrons entre les particules de CuInS₂.

A.7 Photonics North, Green Energy, 6-16-1, 2012**CuInS₂/Graphene Composite Material for Electrochemical Photovoltaic Cell**

Hayet Cherfouh, Mohamed Siaj et Benoît Marsan

Département de Chimie, UQAM, Case postale 8888, succursale Centre-ville,
Montréal (Québec) H3C 3P8 Canada

Electrochemical photovoltaic cells are based on a junction between a semiconductor and an electrolyte containing one redox couple; an auxiliary electrode completes the device. CuInS₂ is one of the most promising semiconducting materials for photovoltaic applications. In order to improve the electron transfer between CoInS₂ particles, which affects significantly the device energy conversion efficiency, the main objective of the present work is to prepare and characterize CuInS₂/graphene/PVdF composite electrodes, where PVdF is poly(vinylidene difluoride), and to compare with the electrochemical behavior of CuInS₂/PVdF electrodes. Furthermore, for a better understanding, synthesized CoInS₂ particles and graphene sheets were characterized separately.

Recently, our laboratory discovered a novel and simple colloidal method to prepare pure and highly crystalline CoInS₂ nanoparticles [1]. An aqueous suspension of graphene oxide (00) was prepared using a modified Hummer's method. CuInS₂/graphene composite films were obtained by preparing a suspension of CoInS₂ particles in the solution, followed by deposition of an aliquot onto an ITO/glass substrate (8 Ω/□), where ITO is indium tin oxide, drying at 40 °C, and annealing at 400 °C for 2h. X-ray and electronic diffraction analyses demonstrated that CoInS₂ grows in the tetragonal-chalcopyrite phase, and that annealing enhances the crystallinity of CoInS₂, while graphene presents an hexagonal structure. Scanning and transmission electron microscopy images indicate that CuInS₂ particles have spherical morphology with diameters ranging from 10 to 15 Dm. The Raman spectrum of the CuInS₂/graphene film shows the characteristic bands of CuInS₂ and graphene. Cyclic voltammetry shows that the addition of graphene to the film composition reduces significantly the irreversibility of the oxidation and reduction processes of the redox couple in acetonitrile, where T stands for 5-mercapto-1-methyltetrazole ion and for the corresponding disulfide, and gives enhanced current densities. This result is explained by the excellent electronic properties of graphene that improves the electron transfer between the CoInS₂ particles, and of CuInS₂ particles with the substrate. CoInS₂ graphene/PVdF composite film is therefore a very promising candidate to be used in electrochemical photovoltaic cells.

[1] FM. Courtel, A. Hammami, R. Imbeault, R.W. Payotter, B. Marsan and M. Morin, Chem. Mater., 22, 3752-3761 (2010).

**A.8 ECS Montreal Student Chapter, 3rd Annual Symposium, Montreal, Canada,
June 27 th, 2013**

**Preparation and Characterization of a New CuInS₂/Graphene Composite System,
for Application as Photoanode in Electrochemical Photovoltaic Cells**

H. Cherfouh, P. Brisebois, M. Sijaj and B. Marsan
Département de chimie, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-
ville, Montréal (QC), H3C 3P8

Current studies on electrochemical photovoltaic cells (EPC) are focusing on electrode materials characterized by a high absorptivity in the visible part of the solar spectrum, leading to efficient devices, good stability under sustained illumination and low manufacturing costs. Many semiconducting materials have been investigated in the literature, including CdS, CdSe, CdTe, CuInS₂, CuInSe₂, CuGaSe₂ and CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS). In this work, we report the study of a novel CuInS₂/graphene (CIS/Gr) composite electrode to be used as a photoanode in an EPC. Cobalt sulfide (CoS), prepared via a new synthesis method, will serve as the device counter electrode owing to its low cost and excellent catalytic properties and stability (compared to Pt) in selected electrolyte medium. CuInS₂ (CIS) particles were prepared using an optimized colloidal method, graphene oxide suspension was obtained via modified Hummer's method and the CIS/Gr composite material was formed using a new chemical method. X-ray diffraction and electronic diffraction analyses demonstrated that CuInS₂ grows in the tetragonal-chalcopyrite phase, while graphene presents an hexagonal structure. TEM images show semi-spherical particles (dia~10 nm) dispersed on graphene sheets. The EDX analysis has detected the expected elements, namely Cu, In and S for CuInS₂, and carbon with traces of oxygen for graphene. FTIR spectroscopy analysis was used to identify the characteristic bands of CIS and of graphene functionalized with CIS nanoparticles. The T⁻/T₂ thiolate/disulfide redox couple was used in the cell, where T⁻ stands for 5-mercapto-1-methyltetrazole ion and T₂, the oxidized species, is di-5-(1-methyltetrazole) disulfide. Electrochemical measurements show that the redox couple possesses a quasi reversible behavior at a CuInS₂ electrode. The addition of graphene to the film composition improves the stability of the CIS film and the transport of charges carriers between the CuInS₂ particles. The optimized CuInS₂/graphene (photoanode) and CoS (counter electrode) materials will be tested in photoelectrochemical devices.

A.9 Le 82e Congrès de l'Acfas, qui se déroulera du 12 au 16 mai 2014

Nouvelle méthode de synthèse chimique du matériau composite CuInS₂/graphène pour application dans une cellule solaire électrochimique

Hayet Cherfouh, Patrick Brisebois, Mohamed Sijaj et Benoît Marsan

Département de Chimie, UQAM, Case postale 8888, succursale Centre-ville,
Montréal (Québec) H3C 3P8 Canada

Les matériaux composites de type nanoparticules semi-conductrices/graphène ont suscité beaucoup d'intérêt, en raison de leurs excellentes propriétés physiques et optiques. Dans ce travail, nous nous intéressons à préparer et caractériser, pour la première fois, un système composite à base de nanoparticules de CuInS₂/graphène (CIS/Gr), initialement obtenu via un processus de physisorption, à l'aide d'une nouvelle méthode de synthèse colloïdale impliquant le précurseur de CIS et l'oxyde de graphène fonctionnalisé. Les analyses de diffraction (DRX et électronique) démontrent que le CIS croît dans la phase tétragonale, tandis que le Gr présente une structure hexagonale. Les analyses Raman du matériau composite présentent les bandes caractéristiques du CIS et du Gr. Les images MET et MEB montrent des particules semi-sphériques de diamètre ≤ 10 nm, dispersées sur les feuillets de graphène. L'analyse XPS révèle la présence des éléments Cu, In et S (CIS), et C et O (Gr). Un léger déplacement vers des énergies de liaison plus élevées a été noté pour les orbitales Cu 2p_{3/2}, In 3d_{5/2}, S 2p_{1/2} et S 2p_{3/2}; ce résultat est lié à la présence du graphène dans l'environnement des nanoparticules. Les mesures de capacité par spectroscopie d'impédance révèlent un comportement de type n pour le CIS. L'ajout d'un faible pourcentage massique de graphène (0,2 à 1%) conserve les propriétés semi-conductrices du CIS mais améliore significativement le transfert de charge (Fig.1).