Etude expérimentale des réactions de transfert de charges sur électrodes semiconductrices : oxydoréduction des anions complexes $M(CN)_6^{3-/4-}$ sur des électrodes de tellurure de zinc et de cadmium

J.-L. Sculfort, A.-M. Baticle

► To cite this version:

J.-L. Sculfort, A.-M. Baticle. Etude expérimentale des réactions de transfert de charges sur électrodes semiconductrices : oxydoréduction des anions complexes $M(CN)_6^{3-/4-}$ sur des électrodes de tellurure de zinc et de cadmium. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (7), pp.1209-1217. 10.1051/rphysap:019800015070120900 . jpa-00244843

HAL Id: jpa-00244843

<https://hal.science/jpa-00244843>

Submitted on 1 Jan 1980

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

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

Etude expérimentale des réactions de transfert de charges sur électrodes semiconductrices : oxydoréduction des anions complexes $M(CN)_6^{3-/4-}$ sur des électrodes de tellure de zinc et de cadmium

J.-L. Sculfort et A.-M. Baticle

Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale du C.N.R.S. 92190 Meudon, France

(Reçu le 22 décembre 1978, révisé le 11 mars 1980, accepté le 1^{er} avril 1980)

Résumé. — Ce travail concerne l'étude expérimentale des réactions de transfert de charges à l'interface électrode semiconductrice électrolyte aqueux. La voltamétrie cyclique dans le noir et sous éclaircissement a permis d'étudier les réactions d'oxydoréduction des anions complexes $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ et $Co(CN)_6^{3-/4-}$ sur les électrodes de tellure de zinc et de cadmium. $Fe(CN)_6^{3-}$ se comporte comme un injecteur de trous et $Co(CN)_6^{3-}$ comme capteur d'électrons. Au-delà d'une concentration de 10^{-2} M, l'étape déterminant la vitesse de la réaction de transfert de charges est la transition électronique entre la bande de valence ou la bande de conduction et les états en surface. Ce processus permet d'expliquer les faibles rendements obtenus sur les électrodes de CdTe en conversion de l'énergie solaire.

Abstract. — This work concern the experimental study of reactions of charge transfer on semiconducting electrodes in aqueous medium. Cyclic voltametry in the dark and under illumination is used to obtain the process of redox reaction ($Fe(CN)_6^{3-/4-}$ and $Co(CN)_6^{3-/4-}$) on CdTe and ZnTe electrodes. The reduction proceeds by hole injection in valence band for Fe anions and electron capture by conduction band for Co anions. If the concentration of anions is larger as 10^{-2} M, the rate determining process is the electronic transition between surface states and bands. This process explained the poor efficiencies obtained with CdTe electrodes in solar energy conversion.

1. Introduction. — Les hétérojonctions semiconducteur-electrolyte peuvent être utilisées comme générateurs de phototension sous éclaircissement et ainsi servir de base à la conversion directe de l'énergie solaire en électricité [1, 2, 3]. Faciles à réaliser ces systèmes présentent très souvent un inconvénient majeur, car, sous l'effet de la lumière, la plupart des composés semiconducteurs possédant une largeur de bande interdite (E_G) convenable pour l'absorption de la lumière solaire ($2,3 \text{ eV} > E_G > 1,3 \text{ eV}$) se décomposent anodiquement (électrodes de type n utilisées comme photocathodes) ou cathodiquement (photoanodes, type p) [4]. Les décompositions peuvent s'expliquer par l'atténuation des liens chimiques en surface due à la présence des trous (type n) ou des électrons (type p) créés par la lumière pourvu que son énergie $h\nu$ soit supérieure à E_G . Cette atténuation favorise l'attaque des espèces nucléophiles (type n) ou électrophiles (type p) toujours présentes dans l'électrolyte. Les trous (type n) prennent une part directe dans les réactions de décomposition anodique par la lumière et les électrons (type n) dans le cas de la photodécomposition cathodique. Un potentiel redox critique noté ${}_pE_d$ (ou ${}_nE_d$) est calculé ; il indique si thermodynamiquement la réaction de décomposition est possible, ce qui est le cas chaque fois que le niveau ${}_pE_d$ (ou ${}_nE_d$) est placé dans le diagramme énergétique

en face de la bande interdite du semiconducteur. Il est parfois possible d'éviter la photodécomposition du cristal en introduisant dans l'électrolyte un système oxydoréducteur possédant un niveau de Fermi redox (E_F^{RO}) supérieur au niveau de photodécomposition ($E_F^{RO} > {}_pE_d$ ou $E_F^{RO} < {}_nE_d$) (Fig. 1). Ces effets sont souvent contrariés par la cinétique des réactions.

Fig. 1. — Diagramme des niveaux d'énergie des semiconducteurs et des systèmes redox.

[Diagramm of energy levels.]

Même si thermodynamiquement la réaction est probable, le semiconducteur peut être stabilisé un certain temps si la vitesse de transfert de charges de la réaction redox est supérieure à celle de la décomposition. De plus l'état de la surface de l'électrode joue un rôle important : si des états en surface sont présents et s'ils possèdent une section de capture de trous suffisante, ils peuvent fixer le potentiel et garder l'activité des trous à la surface inférieure à la limite critique de décomposition. En tout état de cause, la vitesse de transfert de charges de la réaction redox doit être rapide.

Afin de pouvoir répondre à certaines de ces questions, nous avons étudié expérimentalement sur des composés semiconducteurs (II. VI) à large bande interdite, la réaction de transfert de charge des anions complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

2. Matériaux et techniques expérimentales. — Les électrodes sont taillées dans des blocs polycristallins de tellure de cadmium (CdTe) (de type n ou p selon le dopant) et monocristallins de tellure de zinc (ZnTe) (type p non dopé intentionnellement) orientés selon le plan $\langle 100 \rangle$ [5]. La mise en place du collecteur de courant est différente selon le type de conduction du cristal, mais le contact obtenu sur la face arrière possède un comportement ohmique vérifié pour chaque électrode [6]. La résistivité des matériaux est assez élevée. L'ensemble contact et électrode est noyé dans une résine inerte chimiquement et monté dans un support d'électrode à disque tournant permettant des vitesses de rotation ω allant jusqu'à 300 rd.s^{-1} avec une excentricité inférieure à 2 % [6]. Avant chaque mesure, les électrodes subissent un polissage mécanique sur feutres doux à l'aide de pâte diamants de grains allant de $25 \mu\text{m}$ à $0,25 \mu\text{m}$. Après un lavage à l'eau millipore ($\rho > 18 \text{ M}\Omega$) sous ultrasons, la couche écrouie est éliminée quelques instants avant immersion par un décapage chimique pendant 10 s dans une solution de méthanol bromé à 2 %. Les mesures sont effectuées en présence d'électrolyte indifférent de $\text{pH} \simeq 14$, les anions complexes étudiés étant très peu stables à pH neutre et acide.

Deux techniques opératoires sont utilisées :

— En milieu électrolyte indifférent suffisamment concentré ($C > 0,1 \text{ M}$), et dans le noir, les mesures d'impédances donnent une idée assez précise du comportement de la jonction semiconducteur-électrolyte. Si l'on superpose une polarisation continue lentement variable régulée par un potentiostat à une perturbation sinusoïdale ($v \simeq 5 \times 10^{-3} \text{ V}$) de fréquence variable (le spectre de fréquences comprend 20 valeurs comprises entre 100 kHz et 20 Hz) la réponse de l'électrode est une impédance et l'on obtient à l'aide d'un détecteur de phase programmée sur un enregistreur à deux voies en Y les composantes en phase et en quadrature de phase avec la perturbation [7]. Ces mesures permettent de mettre en évidence la présence d'états d'énergie localisés en

surface et de déterminer la position du potentiel de bandes plates du semiconducteur (V_{BP}) par rapport à l'électrode de référence (électrode normale à hydrogène notée ENH). Ce positionnement peut être ramené par simple calcul à la référence de l'électron dans le vide, car d'après Lohmann [8] on a : $\text{ENH} = -4,5 \text{ eV}/E_e$ (E_e est l'énergie d'un électron dans le vide).

— Les courbes courant potentiel ($i = f(V)$) sont obtenues par voltamétrie cyclique. On compare les courbes dans le noir et en présence d'une lumière monochromatique de longueur d'onde (λ) et d'intensité (ϕ) variable produite par une lampe de 150 W et un monochromateur à réseau de haute résolution (10 Å) en additionnant des quantités croissantes d'anions complexes. Il est également possible de faire varier simultanément ou non la vitesse de balayage en tension et la vitesse de rotation de l'électrode.

2. Comportement des électrodes en milieu indifférent dans le noir. — Les interfaces semiconducteur-solution présentent un comportement légèrement différent selon le cation (Zn ou Cd) [6, 9]. En milieu alcalin une couche d'appauvrissement est présente en surface dans le domaine d'idéale polarisation de l'électrode (domaine de potentiel pour lequel le courant est très faible : $i < 1 \mu\text{A.cm}^{-2}$) donc en polarisation inverse pour lesquelles ces interfaces présentent un sens bloquant. Les mesures d'impédances dans le noir [9] et les valeurs des masses effectives des trous et des électrons données par la littérature [10] ont permis de déterminer la position des potentiels de bandes plates des cristaux en milieu support et ainsi de positionner les niveaux d'énergies relatifs aux bandes de conduction (E_c) et de valence (E_v) par rapport à notre référence (Fig. 1). Ces valeurs de V_{BP} peuvent être comparées avec les résultats d'autres auteurs [11, 12]. Les différences tiennent à la nature de la référence et pour les monocristaux à l'index de la face de travail.

Les voltammogrammes (Fig. 2a) réalisés dans le noir à faible vitesse de balayage ($v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$) ont permis certaines observations :

— Le courant anodique observé dans le noir sur les cristaux de type p est dû à la dissolution anodique du cristal qui consomme des trous. La pente de Tafel de cette réaction (Fig. 2b) est de 70 mV pour CdTe et de 150 mV pour ZnTe ; cette dernière valeur très supérieure à la théorie implique que la vitesse de la réaction de dissolution n'est pas seulement déterminée par la densité de trous à la surface. Les cristaux de ZnTe se corrodent en milieu alcalin ; cette corrosion est mise en évidence par la variation du courant anodique avec la vitesse de rotation de l'électrode (ω) ; nous constatons que cette corrosion est lente car le courant n'augmente plus pour un potentiel donné dès que $\omega \geq 25 \text{ rd.s}^{-1}$. Sur ces cristaux de ZnTe, apparaît un courant cathodique ; le potentiel de départ de ce courant dépend fortement de l'état de la

Fig. 2. — a) Voltammogrammes dans le noir. Electrolyte pH = 14 : 1. CdTe type n : i en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 2. CdTe type p : i en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 3. ZnTe type p : i en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. b) Courbes de Tafel. Polarisation anodique (type p) : 1. CdTe; 2. ZnTe.

[a) Voltamogram in the dark. Electrolyte pH = 14, i in $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. 1. CdTe n type; 2. CdTe p type; 3. ZnTe p type.]

surface de l'électrode après décapage. Les courbes $i = f(V)$ se déplacent en bloc de 60 mV/u pH lorsque le pH de l'électrolyte varie; l'influence des ions OH^- est donc à envisager dans le processus de la dissolution anodique des cristaux [6]. Aucune corrosion apparente n'est observée sur les électrodes de CdTe; le courant anodique ne varie sensiblement pas avec la vitesse de rotation de l'électrode. Les électrodes présentent un sens bloquant dans un large domaine de potentiel (3 V).

— Sur les électrodes de CdTe de type n, le courant cathodique, à partir de -1 V/ENH est lié à l'évolution de l'hydrogène sur l'électrode car nous n'observons pas de variation de l'état de la surface après traitement. La dissolution anodique n'apparaît pas en raison du nombre de trous très faible dans ces cristaux.

3. Comportement des électrodes en milieu indifférent sous éclairage. — Lorsque la jonction est éclairée monochromatiquement avec une énergie $h\nu \geq E_G$, un photocourant anodique est obtenu sur les semi-conducteurs de type n (photocourant cathodique sur ceux de type p). Ce photocourant est mesuré sous différentes conditions (φ et λ). A partir des courbes $J_{ph} = f(\lambda)$, la largeur de la bande interdite E_G des cristaux a été retrouvée (Fig. 3); nous avons égale-

Fig. 3. — Photocourants J_{ph} en fonction de la longueur d'onde : 1. CdTe type n; 2. CdTe type p.

[Photocurrents J_{ph} versus the wave length : 1. CdTe n type; 2. CdTe p type.]

ment confirmé le type de leur transition électronique [13] : les mesures donnent $E_G = 1,45\text{ eV}$ pour CdTe (n et p) et $E_G = 2,25\text{ eV}$ pour ZnTe. Les transitions électroniques sont directes pour les deux semi-conducteurs. Les photocourants permettent également, sous certaines conditions, de mesurer les potentiels de bandes plates [14, 15]. Le tableau I montre que les valeurs de V_{BP} ainsi obtenues sont comparables à celles extrapolées à partir des mesures d'impédances.

Tableau I.

Type	SC	V_{BP} (impédance)	V_{BP} (photocourant)
n	CdTe	$-0,9\text{ V/ENH}$	-1 V/ENH
p	CdTe	$+0,3\text{ V}$	$+0,3\text{ V}$
p	ZnTe	$-0,1\text{ V}$	$+0,5\text{ V}$

La différence observée pour le ZnTe est liée à la corrosion des électrodes qui perturbe les mesures.

Les voltammogrammes des électrodes de CdTe sont présentés à la figure 4. Les photocourants peuvent

Fig. 4. — Voltammogrammes des électrodes de CdTe : CdTe type n : 1 dans le noir; 2 lumière $\lambda = 550\text{ nm}$. CdTe type p : 3 dans le noir; 4 lumière $\lambda = 550\text{ nm}$.

[Voltammograms on CdTe electrodes : CdTe n type : 1 in the dark; 2 with light $\lambda = 550\text{ nm}$. CdTe p type : 3 in the dark; 4 with light $\lambda = 550\text{ nm}$.]

être dus soit à la photodissolution du cristal, soit à la génération des paires électrons-trous à l'intérieur du semiconducteur si l'intensité de la lumière est suffisamment faible ce qui est notre cas puisque les surfaces des électrodes sont inchangées après traitement (ce fait est confirmé par observation microscopique des surfaces à fort grandissement $\times 1\,000$). La réaction de transfert de charges est due à l'électrolyte support. Si l'intensité de la lumière est plus élevée, le photocourant décroît légèrement au cours du temps ; on peut alors envisager un recouvrement des électrodes : les réactions globales de dissolution anodiques et cathodiques des tellurures s'écrivent :

— dissolution anodique :

— dissolution cathodique :

A partir des données de Latimer [16], il est possible de calculer les valeurs des potentiels thermodynamiques des réactions de photodécompositions correspondantes aux éqs (1) à (4).

$${}_pE_d = + 0,18 \text{ eV/ENH} \quad (1)$$

$${}_pE_d = + 0,62 \text{ eV/ENH} \quad (2)$$

$${}_nE_d = + 1,65 \text{ eV/ENH} \quad (3)$$

$${}_nE_d = + 1,74 \text{ eV/ENH} \quad (4)$$

Ces données impliquent une photodissolution des électrodes très probable en milieu alcalin, mais il ne faut pas oublier que sous illumination l'interface n'est pas à l'équilibre et que le mécanisme de photodissolution fait intervenir préférentiellement la nature microscopique des surfaces en contact. Cela est confirmé par l'expérience. Ainsi, pour des intensités lumineuses suffisamment faibles ($\varphi \leq 1 \text{ mW.cm}^{-2}$) et des longueurs d'onde proches du seuil d'absorption, les photocourants restent très stables avec le temps montrant ainsi que la réaction (1) n'a pas lieu sur les électrodes de type n ; en effet si un film de tellure se formait sur l'électrode, le photocourant devrait

décroître avec le temps ce qui est observé sous polarisation très anodique lorsque l'intensité de la lumière est élevée et la longueur d'onde de la lumière plus courte ($\lambda < 600 \text{ nm}$).

4. Influence des espèces oxydées $\text{M}(\text{CN})_6^{3-}$ sur le comportement des jonctions CdTe/Electrolyte dans le noir. — Le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ possède un potentiel de Fermi redox $E_F^{\text{RO}} = - 0,5 \text{ eV/ENH}$ très proche de la bande de valence (E_v) des électrodes. La répartition des niveaux d'énergies correspondant aux espèces oxydées et réduites a été évaluée [17]. L'énergie de réarrangement Δ est de l'ordre de $0,75 \text{ eV}$ (Fig. 1). Le système $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ a un potentiel de Fermi redox $E_F^{\text{RO}} = + 0,8 \text{ eV/ENH}$ très proche de la bande de conduction de CdTe mais dans la bande interdite de ZnTe. La courbe de répartition des niveaux d'énergies n'est pas connue mais on peut penser vu la similitude de structure de ces complexes que l'énergie de réarrangement est du même ordre de grandeur que celle de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Si l'on ajoute des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en concentration 10^{-3} M , les courbes de la figure 5 montrent que :

— le potentiel de repos des électrodes de type n est déplacé de 300 mV vers les potentiels négatifs ce qui prouve l'existence d'une courbure de bandes vers le haut avant addition de l'agent oxydant. Le courant anodique est très légèrement accru par cette addition. Un courant cathodique (Fig. 5a) élevé existe pour des valeurs très inférieures à V_F^{RO} ; ce courant dû à la réduction des ions précède le courant de l'évolution de l'hydrogène. On observe un courant limite i_{lim} qui augmente régulièrement avec la concentration C des espèces Ox . Au-delà de $C = 10^{-2} \text{ M}$ le courant reste sensiblement constant ;

— sur les électrodes de type p (Fig. 5b) le courant de réduction débute à des potentiels nettement plus proches de $V_F^{\text{RO}} = + 0,5 \text{ V/ENH}$ et présente un palier de saturation dans un large domaine de polarisation. Le potentiel de repos de l'électrode (potentiel de l'électrode mesuré en circuit ouvert par rapport à l'électrode de référence) est déplacé vers les potentiels positifs. Si la concentration des espèces augmente, le courant limite est proportionnel à cette concentration, même sans agitation de la solution, tant que C reste inférieur à 10^{-2} M (Fig. 6). La réduction des ions augmentant aussi notablement le courant cathodique doit donc faire intervenir la bande de valence du semiconducteur.

Le transfert de charges s'effectue par l'intermédiaire d'une injection de trous dans la bande de valence du semiconducteur. La figure 7 montre qu'il existe un recouvrement des niveaux d'énergies des espèces red et de la bande de valence en polarisation cathodique. La réaction de transfert de charges s'écrit :

Fig. 5. — a) Electrodes de type n en présence de système redox CdTe; électrolyte pH = 14; $C = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; $C' = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: 1. $C = 0$ dans le noir; 2. $C = 5 \times 10^{-3}$ M dans le noir; 3. $C + C' = 5 \times 10^{-3}$ M dans le noir; 4. $C = 0$ lumière $\lambda = 550$ nm; 5. $C = 5 \times 10^{-3}$ M lumière $\lambda = 550$ nm. b) Electrodes de type p en présence de système redox: 1. $C = 0$ dans le noir; 2. $C = 10^{-3}$ M dans le noir; 3. $C = 10^{-2}$ M dans le noir; 4. $C = 0$ lumière $\lambda = 550$ nm; 5. $C = 10^{-3}$ M lumière $\lambda = 550$ nm; 6. $C = 10^{-2}$ M lumière $\lambda = 550$ nm.

[a] n type CdTe with redox system: $C = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; $C' = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: 1. $C = 0$ in the dark; 2. $C = 5 \times 10^{-3}$ M in the dark; 3. $C + C' = 5 \times 10^{-3}$ M in the dark; 4. $C = 0$ with light $\lambda = 550$ nm; 5. $C = 5 \times 10^{-3}$ M with light $\lambda = 550$ nm. b) p type CdTe with redox system: 1. $C = 0$ in the dark; 2. $C = 10^{-3}$ M in the dark; 3. $C = 10^{-2}$ M in the dark; 4. $C = 0$ with light $\lambda = 550$ nm; 5. $C = 10^{-3}$ M with light $\lambda = 550$ nm; 6. $C = 10^{-2}$ M with light $\lambda = 550$ nm.]

Si l'on ajoute des anions $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ à la même concentration ($C = 10^{-3}$ M), le comportement des électrodes (Fig. 8) est radicalement différent. Une augmentation notable du courant cathodique est observée sur les électrodes de type n (Fig. 8a) pour des potentiels très négatifs. Ce courant augmente avec la concentration des espèces mais il est masqué par l'évolution de l'hydrogène qui débute sensiblement au même potentiel. Aucun courant de réduction n'apparaît sur les électrodes de type p. Le potentiel de repos des électrodes ne varie pas. La réduction des anions $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ conformément à la position des niveaux d'énergies du système redox à l'équilibre et sous polarisation cathodique (Fig. 7b) s'effectue

Fig. 6. — Electrode de CdTe (type n) électrolyte pH = 14. Variation du courant limite de réduction en fonction de la concentration des espèces: $i_{\text{lim}} = f(C)$; $C = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: 1. dans le noir; 2. sous éclairissement: $\lambda = 550$ nm.

[n type CdTe; électrolyte pH = 14. Influence of the concentration on diffusion limited current i_{lim} : 1. in the dark; 2. with light $\lambda = 550$ nm.]

Fig. 7. — Niveaux d'énergie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$: type n a) 1 à l'équilibre; 2 sous polarisation cathodique; type p b) 3 à l'équilibre; 4 sous polarisation cathodique. Niveaux d'énergie $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-/4-}$: type n c) 5 à l'équilibre; 6 sous polarisation cathodique; type p d) 7 à l'équilibre; 8 sous polarisation cathodique.

[Energy levels of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$: 1. CdTe n type at equilibrium; 2. CdTe n type with cathodic polari; 3. CdTe p type at equilibrium; 4. CdTe p type with cathodic polari. Energy levels of $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-/4-}$: 5. CdTe n type at equilibrium; 6. CdTe n type with cathodic polari; 7. CdTe p type at equilibrium; 8. CdTe p type with cathodic polari.]

par transfert d'électrons de la bande de conduction aux états vides du redox selon la réaction:

4. Illumination des électrodes en présence d'espèces redox. — Ce mécanisme de transfert de charges doit être confirmé par le comportement des électrodes sous éclairissement. En circuit ouvert, le photopotential en présence de système redox varie très légèrement

Fig. 8. — Voltammogrammes des électrodes de CdTe en présence d'anions $\text{Co(CN)}_6^{3-} = C$. a) Electrodes de type n : 1 dans le noir ; 2 sous éclaircissement $\lambda = 550$ nm. — $C = 0$; ---- $C = 10^{-3}$ M. b) Electrodes de type p : 1 dans le noir ; 2 sous éclaircissement $\lambda = 550$ nm. — $C = 0$; ---- $C = 10^{-3}$ M.

[Voltammograms of CdTe n type with Co(CN)_6^{3-} anions : a) n type : 1 in the dark ; 2 with light $\lambda = 550$ nm ; b) type : 1 in the dark ; 2 with light $\lambda = 550$ nm ; — $C = 0$; ---- $C = 10^{-3}$ M ; $C = \text{Co(CN)}_6^{3-}$.]

avec la longueur d'onde et augmente avec l'intensité de la lumière. Sa valeur maximale est théoriquement égale à la différence entre le niveau de Fermi redox E_F^{RO} et le niveau de Fermi du matériau $E_F \simeq E_{\text{BP}}$. Il est négligeable avec $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ sur CdTe (type p) et avec $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$ sur CdTe (type n). La valeur expérimentale reste très inférieure à la valeur théorique pour CdTe(p) et (n). Elle est de l'ordre de 0,1 V à pleine puissance.

Si on choisit une lumière monochromatique d'énergie $h\nu \geq E_G$, non absorbée par l'électrolyte ($\lambda > 450$ nm pour $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ et $\lambda > 400$ nm pour $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$) les paires électrons-trous formées interviennent dans la réaction à l'interface et l'influence des porteurs minoritaires est privilégiée. Sur une électrode de CdTe de type n en présence d'anions Fe(CN)_6^{3-} , on observe une augmentation sensible du courant anodique mais pas de variation notable du courant cathodique. Sur les électrodes de type p,

l'augmentation du courant cathodique n'est pas liée à la réduction des espèces car elle reste indépendante de la présence et de la concentration des anions (Fig. 6). L'augmentation du nombre de porteurs minoritaires due à l'éclaircissement a une influence négligeable sur la réduction des ions considérés. L'injection des trous dans la bande de valence, conséquence de la réduction explique la légère augmentation du courant anodique observé dans le noir sur les électrodes de type n et retrouvé sur les électrodes de type p.

De la même manière, il est facile de confirmer le transfert de charges par l'intermédiaire de la bande de conduction dans le cas des ions Co(CN)_6^{3-} . En effet sur CdTe (type n), l'illumination n'augmente en rien le courant cathodique dû à la réduction des espèces prouvant ainsi que les trous n'interviennent pas dans cette réaction. Sur les électrodes de type p, les électrons plus nombreux sous éclaircissement permettent une légère augmentation du courant cathodique (Fig. 8b).

5. Etude qualitative de la cinétique des réactions redox : CdTe. — Il est possible d'envisager une étude qualitative de la cinétique des réactions d'oxydo-réduction sur les électrodes semiconductrices en utilisant une électrode tournante et la méthode de voltamétrie cyclique.

Lorsque la concentration des ions Fe(CN)_6^{3-} reste inférieure à $C = 10^{-3}$ M, le courant limite (i_{lim}) obtenu dans le noir sur les électrodes de type p varie avec la vitesse de rotation de l'électrode pour une vitesse de balayage en tension fixée. L'étape déterminant la vitesse n'est pas l'étape de transfert de charges à l'électrode mais la diffusion des espèces réagissantes vers l'électrode car i_{lim} varie avec ω selon la loi de Levich [18] ($i_{\text{lim}} = A\omega^{1/2}$).

Au-delà de cette concentration, et jusqu'à $C = 10^{-2}$ M, le transfert de charges direct entre l'électrolyte et le solide est l'étape déterminant la vitesse ; la loi de Levich n'est plus vérifiée et i_{lim} reste proportionnel à la concentration. Si $C > 10^{-2}$ M, nous n'observons plus cette proportionnalité ; il faut donc envisager un transfert de charges indirect ; ceci peut être réalisé soit par l'intermédiaire de la bande de conduction, soit par l'existence d'une étape supplémentaire dans la réaction globale faisant intervenir les états en surface mis en évidence par les mesures d'impédance sur les semiconducteurs de type p en particulier.

D'autres expériences confirment l'influence non négligeable des états en surface. Si l'on ajoute des anions d'espèces réduites Fe(CN)_6^{4-} , on observe sur les électrodes de type n un léger déplacement du potentiel de repos vers les potentiels négatifs et une augmentation du courant anodique dans le noir. Ce courant d'oxydation ne peut être dû à un transfert d'électrons directement par la bande de conduction qui se trouve très éloignée sur le diagramme d'énergie (Fig. 1) des états occupés du redox ; or

l'oxydation ne peut faire intervenir directement la bande de valence car aucun courant anodique n'est obtenu sur les électrodes de type p. Nous avons donc envisagé une intervention des états en surface, la réaction de transfert s'effectuant en deux étapes :

Ce mécanisme est par ailleurs confirmé par l'expérience car sur les électrodes de type p, au-delà d'une concentration $C = 10^{-2}$ M, le courant limite ne varie plus proportionnellement à C ; il tend vers une valeur limite. Il faut donc penser que dès lors l'étape limitant la vitesse est le transfert électronique entre la bande de valence et l'état en surface conformément aux travaux de Gerischer [19].

En ce qui concerne la réduction des ions $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, l'influence des états en surface n'est pas aussi nette.

6. Comparaison avec les électrodes de ZnTe : type p. — Les résultats expérimentaux obtenus sur les électrodes de ZnTe corroborent les mécanismes de réaction envisagés sur CdTe.

La réduction des anions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est du même type que sur les électrodes de CdTe ; la bande de valence et les électrons des états en surface participent à la réaction selon le schéma décrit précédemment. Si la concentration $C \leq 5 \times 10^{-3}$ M, c'est la diffusion des espèces vers l'électrode qui limite la vitesse ; le courant limite ne suit pas exactement la loi de Levich car $i_{\text{lim}} = A\omega^{1/2} + B$ (Fig. 9b), bien que $i_{\text{lim}} = kC$ (Fig. 9a) jusqu'à $C = 10^{-2}$ M. Le terme

Fig. 9. — Courant limite de réduction dans le noir : ZnTe (type p) électrolyte pH = 14 : a) $i_{\text{lim}} = f(C)$, $C = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; b) $i_{\text{lim}} = f(\omega^{1/2})$.

[p type ZnTe electrodes : a) $i_{\text{lim}} = f(C)$, $C = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; b) $i_{\text{lim}} = f(\omega^{1/2})$.]

constant, B , peut s'expliquer par l'influence à faible vitesse de rotation de l'électrode de la corrosion des cristaux [20]. La pente de la courbe, A , permet une évaluation du coefficient de diffusion des espèces. La valeur de D tirée de la courbe est

$$D = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

D'autres méthodes donnent des résultats supérieurs à cette valeur ; en particulier la méthode optique utilisant la fente de Philpot-Swenson [21] qui donne une valeur proche de $D = 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'intervention des états en surface est importante dans la vitesse de la réaction de transfert ; la bande de conduction est très éloignée de E_F^{RO} (E_C est à une énergie de 1 eV supérieure à E_C des CdTe), et ne peut contribuer à la réaction directement ; l'augmentation très légère du courant cathodique obtenu sous éclaircissement n'est la conséquence que de l'influence des électrons des états en surface très nombreux en densité et répartis dans toute la largeur de la bande interdite comme le montrent les mesures d'impédances [6].

Si l'on ajoute des anions $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, aucun courant cathodique n'est observé dans le noir. L'illumination de l'électrode augmente très légèrement ce courant. La réduction des anions est réalisée uniquement par l'intermédiaire des états en surface car le potentiel E_F^{RO} de ces anions est situé au milieu de la bande interdite.

7. Utilisation des électrodes en convertisseur d'énergie. — Il est possible de convertir directement l'énergie lumineuse en électricité en utilisant une cellule électrochimique du type suivant :

métal/semiconducteur/électrolyte/métal.

La cellule photoélectrochimique peut fonctionner en générateur si la lumière est reçue par l'électrode semiconductrice [22, 23]. La largeur de la bande interdite de CdTe (1,45 eV) est particulièrement bien adaptée [24] à l'absorption de la lumière solaire et le rendement théorique attendu est optimal [25]. Mais nous avons pu constater que sous illumination intense le photocourant obtenu en milieu support seul avait tendance à décroître lentement dans le temps du fait de la dissolution de l'électrode. Ceci est explicable à partir des courbes $i = f(V)$ de la figure 4 ; ainsi, pour les électrodes de type p, la courbe globale obtenue sous éclaircissement est due, dans la région anodique, à la composition de deux courants partiels (un courant anodique dans le noir et le photocourant cathodique). Puisque la dissolution anodique intervient sur ces électrodes à des potentiels très nettement plus cathodiques que le potentiel de bandes plates, ce courant compense le photocourant et contribue à accroître la dissolution du cristal. De plus le photopotential sera réduit et par là même le rendement de la conversion. Les caractéristiques des courbes semblent plus favorable pour les électrodes de type n.

Certains auteurs ont pensé, malgré ce handicap utiliser ces électrodes en ajoutant dans le milieu un système redox particulièrement bien choisi, de manière à limiter la décomposition, selon les critères définis par Gerischer [26]. Sur des électrodes CdTe (type n), Wrighton et ses collaborateurs [27, 28, 29], ont obtenu des résultats encourageants avec des systèmes redox peu courants et très colorés. Nous avons tenté l'expérience avec les anions étudiés en déterminant les caractéristiques électriques des cellules photoélectrochimiques suivantes :

Fig. 10. — Photopiles électrochimiques; réactions aux électrodes : a) CdTe(n)/KOH 1 M + $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ 10^{-1} M/Au; b) CdTe(p)/KOH 1 M + $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$ 10^{-1} M/Au.

[Electrochemical photocell :

a) CdTe(n)/KOH 1 M + $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ 10^{-1} M/Au;

b) CdTe(p)/KOH 1 M + $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$ 10^{-1} M/Au.]

Ces anions présentent l'intérêt de donner des photopotentiels théoriques élevés (de l'ordre de 1 V). Les caractéristiques des photopiles $i_{ph} = f(V_{ph})$ obtenues en refermant le circuit sur une résistance de charge variable donnent des résultats peu satisfaisants.

Les rendements en puissance en lumière monochromatique restent faibles $\rho \leq 1$ à 2 % et le *fit factor* est de l'ordre de 0,65. Le seul point réellement positif est la stabilisation du photocourant dans le temps de CdTe(p) en présence de $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$. Il semble donc que les électrons créés par la lumière sont présents à la surface du semiconducteur et servent à réduire les anions du redox, limitant ainsi d'autant la réaction de photodissolution. A cette concentration, l'étape limitant la vitesse est le transfert de charges par l'intermédiaire des états en surface. Il existe un recouvrement entre les espèces Ox et la bande de conduction mais également des niveaux en surface. Les électrons passent de la bande de conduction à l'état en surface puis sont utilisés par l'électrolyte pour le réduire. Ce mécanisme conduit à une régénération des liaisons en surface et diminue le photopotentiel. Cela explique le fait observé par Wrighton [27] sur CdTe(p) qui trouve des valeurs de photopotentiels très faibles. Le phénomène est aussi sensible pour les électrodes de type n utilisées en photoanodes. Sur la figure 11, sont représentés les mécanismes de transferts de charges pour chacune des photopiles étudiées.

Fig. 11. — Mécanisme de transfert de charges par l'intermédiaire des états en surface : a) CdTe(n) avec $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$; b) CdTe(p) avec $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$.

[Process of charge transfer with surface states. a) n type CdTe with $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$; b) p type CdTe with $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$.]

8. Conclusion. — Les interfaces CdTe/solutions aqueuses ne semblent pas être d'un grand intérêt dans la conversion de l'énergie solaire. Le point le plus délicat à éviter est la décomposition des électrodes sous éclaircissement en présence d'eau. Nous avons pu montrer ici que même en ajoutant des systèmes redox appropriés permettant une stabilisation à court terme des électrodes, il restait très difficile d'obtenir des rendements corrects et surtout des photopiles se régénérant. Le mécanisme de transfert de charges à l'électrode est déterminant pour la stabilisation, mais surtout faisant intervenir les états en surface,

il permet d'expliquer la limitation des photopotentiels et par là même des rendements. Il est donc fondamental de connaître ces mécanismes de transfert de charges pour pouvoir espérer une utilisation pratique des interfaces électrodes semiconducteur/électrolyte.

Remerciements. — Les auteurs remercient les équipes du Laboratoire de Physique des solides du CNRS de Meudon qui ont réalisé la croissance des semi-conducteurs utilisés dans ce travail et particulièrement M. Rodot et M. Triboulet.

Bibliographie

- [1] Semiconductor liquid-junction solar cells ed. by A. Heller. Proceedings, Vol. 77.3 Electrochemical Society (1977).
- [2] GERISCHER, H., Symposium on electrode materials and process for energy conversion and storage Electrochemical Society Philadelphie (1977).
- [3] MANASSEN, J., COHEN, D., HODES, G., *Nature* **263** (1976) 97.
- [4] GERISCHER, H., *J. Electro. Chem.* **82** (1977) 133.
- [5] SCULFORT, J. L., ETCHEBERRY, A. et PESLERBE, G., à publier.
- [6] SCULFORT, J. L., Thèse Doctorat d'Etat Paris (1976).
- [7] SCULFORT, J. L. et BATICLE, A. M., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris Série C* **288** (1979) 109.
- [8] LOHMANN, F., *Z. Naturforsch.* **224** (1967) 843.
- [9] SCULFORT, J. L., *Revue Phys. Appl.* **14** (1979) 829.
- [10] RODOT, M. (communication personnelle).
- [11] TYAGAI, A. et KOLBASOV, G. Yu., *Elektrokhimiya* **11** (1975) 1514.
- [12] CHAI, Y. G., Ph. D. Ohio State University Microfilms (1976).
- [13] PANKOVE, J. I., *Optical process in semiconductors* (Dover N.Y.) 1975.
- [14] GARTNER, W. W., *Phys. Rev.* **116** (1959) 84.
- [15] GAUTRON, J., LEMASSON, P., RABAGO, F. et TRIBOULET, R., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris Série C* **288** (1979) 149.
- [16] LATIMER, W. H., *Oxidation potentials* Prentice (Hall N.Y.) 1964.
- [17] GOMES, W. P. et CARDON, F., *Z. Phys. Chem.* **86** (1973) S 330.
- [18] LEVICH, V. G., *Physicochemical hydrodynamics* (Prentice Hall ed. N.Y.) 1962.
- [19] GERISCHER, H., *Surface Sci.* **18** (1969) 97.
- [20] PLESKOV, Yu., Communication personnelle.
- [21] DE MENDE, J., Communication personnelle.
- [22] GERISCHER, H., *J. Electro. Chem.* **58** (1975) 263.
- [23] MEMMING, R., *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 117.
- [24] RODOT, M., *Acta electron.* **18** (1975) 345.
- [25] LOFERSKI, J., *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 777.
- [26] GERISCHER, H., *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 1422.
- [27] BOLTS, J. M., ELLIS, A. B., LEGG, K. D., WRIGHTON, M. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **99** (1979) 4826.
- [28] ELLIS, A. B., KAISER, S. W., WRIGHTON, M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6418.
- [29] DANAHER, W. J., LYONS, L. E., *Nature* **271** (1978) 139.