



Morphological and electric characterizations of a nanometric material α -CuMoO₄ for photovoltaic application

M. Benchikhi¹, R. El Ouatib¹, L. Er-Rakho¹, S. Guillemet-Fritsch², B. Durand²,
F. Olivie³, K. Kassmi^{4*}

¹ Université Hassan II- Faculté des Sciences Ain Chock de Casablanca, Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Inorganiques (LPCMI), Morocco.

² Université Paul Sabatier, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) CNRS, Toulouse- France

³ Université de Toulouse – Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) CNRS: UPR8001 – Université Paul Sabatier - Toulouse III – Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) – Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.

⁴ Université Mohamed Premier, Faculté des Sciences, département de Physique, Laboratoire LETAS, Oujda - Morocco

Received 14 July 2013, Revised 30 Nov 2013, Accepted 30 Nov 2013

* Corresponding Author. E-Mail: khkassmi@yahoo.fr; Tel.: +212-5-36500601/02; Fax: +212-5-36500603.

Abstract

The work presented in this publication concerns the elaboration by soft chemistry and the structural, morphological and physical characterizations of semiconductors with metallic Oxides CuMoO₄. Particularly, we study the caking of powders of molybdate of copper: conventional sintering and Spark Plasma Sintering (SPS). The characterization by X-rays diffraction analyses (DRX) and scanning electronic microscopy (SEM) show that the ceramic obtained by SPS at 300°C for 5 min has a densification of 98.0 %, superior to that of the ceramic sintered in a conventional way (94.8 %), with a grain size (0.2 μ m) significantly lower than that obtained by conventional sintering (2.0 μ m). The study of the electric properties by the method of the current-voltage measurements (I-V) of the non doped ceramic CuMoO₄ shows on one hand, the semiconductor character of the material and on the other hand, a clear improvement of the thermal activation of the carriers in the case of the ceramic obtained by SPS at 300°C. The width of the forbidden gap (Eg) deduced from these measurements is 1.8 ± 0.1 eV.

Keywords: CuMoO₄, soft chemistry, semiconductor, nanoparticles, conventional caking, spark plasma sintering, forbidden band width, morphology.

Résumé

Le travail présenté dans cette publication concerne l'élaboration par chimie douce et la caractérisation structurale, morphologique et physique des semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques CuMoO₄. Plus particulièrement, nous étudions le frittage des poudres de molybdate de cuivre : frittage conventionnel et frittage par Spark Plasma Sintering (SPS). La caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la céramique obtenue par frittage SPS à 300°C pendant 5 min présente une densification de 98 %, supérieure à celle de la céramique frittée de façon conventionnelle (94,8 %), avec une taille de grains (0,2 μ m) largement inférieure à celle obtenue par frittage conventionnel (2 μ m). L'étude des propriétés électriques par la méthode des mesures courant-tension (I-V) de la céramique CuMoO₄ non dopée montre d'une part, le caractère semi-conducteur du matériau et d'autre part, une nette amélioration de l'activation thermique des porteurs de charges dans le cas de la céramique obtenue par frittage SPS à 300°C. La largeur de la bande interdite (Eg) déduite de ces mesures est de $1,8 \pm 0,1$ eV.

Mots clés : CuMoO₄, chimie douce, semi-conducteur, nanoparticules, frittage conventionnel, frittage SPS, largeur de bande interdite, morphologie.

Introduction

La recherche de ressources alternatives d'énergie est devenue une question cruciale de nos jours [1-2]. Beaucoup de recherches scientifiques ont été développées dans le secteur des sources illimitées d'énergie telles que la production d'électricité par la transformation d'énergie solaire [3,4]. La majorité des études concerne la réalisation de nouveaux matériaux nanométriques, permettant la réalisation des cellules photovoltaïques (PV) de faible coût et de propriétés électriques et de rendement meilleurs que ceux des cellules à base de semi-conducteurs classiques (Si,...). Depuis plusieurs décennies, un effort important de la recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse. En effet, le contrôle des caractéristiques morphologiques des particules

nanométriques de matériaux présente un grand intérêt pour optimiser leurs propriétés dans des domaines d'application photovoltaïque. De nombreuses méthodes de synthèse aussi bien physiques que chimiques ont été développées pour permettre l'obtention des matériaux présentant des caractéristiques morphologiques bien définies. Les méthodes physiques telles que l'ablation laser [5], la pulvérisation cathodique [6], l'évaporation [7], et l'électrodéposition [8] sont basées sur la décomposition d'un matériau massif afin d'en réduire la taille. Ces méthodes nécessitent généralement des installations lourdes et coûteuses sans pour autant forcément assurer l'obtention de préparations homogènes (films uniformes, composition chimique stable, etc.). Les méthodes chimiques quant à elles, sont moins onéreuses, plus accessibles et consistent à faire croître les particules en utilisant des précurseurs (molécules, complexes, etc.) comme entités de départ. Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration par voie chimique, on peut citer la synthèse solvothermale [9-13], la précipitation [14-16], la méthode Pechini [17,18], le procédé glycine-nitrate [19], la méthode sels fondus [20] et la voie sol-gel [21, 22].

L'objectif de ce travail est de proposer de nouveaux matériaux nanostructurés photo-actifs pour la conversion photovoltaïque. Deux études sont réalisées :

- matériau CuMoO_4 fritté par la méthode conventionnelle. Ces matériaux sont élaborés par voie de chimie douce des matériaux nanométriques à base de cuivre et de molybdène (Cu-Mo),
- matériau CuMoO_4 fritté par voie conventionnelle et sous charge par Spark Plasma Sintering (SPS) à basse température.

Les différents matériaux sont caractérisés par diffraction des Rayons X(DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et électriquement à partir du banc DLTS automatisé.

2. Résultats et discussions

2.1. Synthèse de la poudre CuMoO_4

La synthèse de la variété alpha du molybdate CuMoO_4 a été faite par voie de chimie douce au Laboratoire LPCMI de Casablanca, en mettant en œuvre la pyrolyse d'un complexe polymérisable synthétisé selon la méthode de Pechini [17-18]. La figure 1 résume les étapes de cette synthèse.

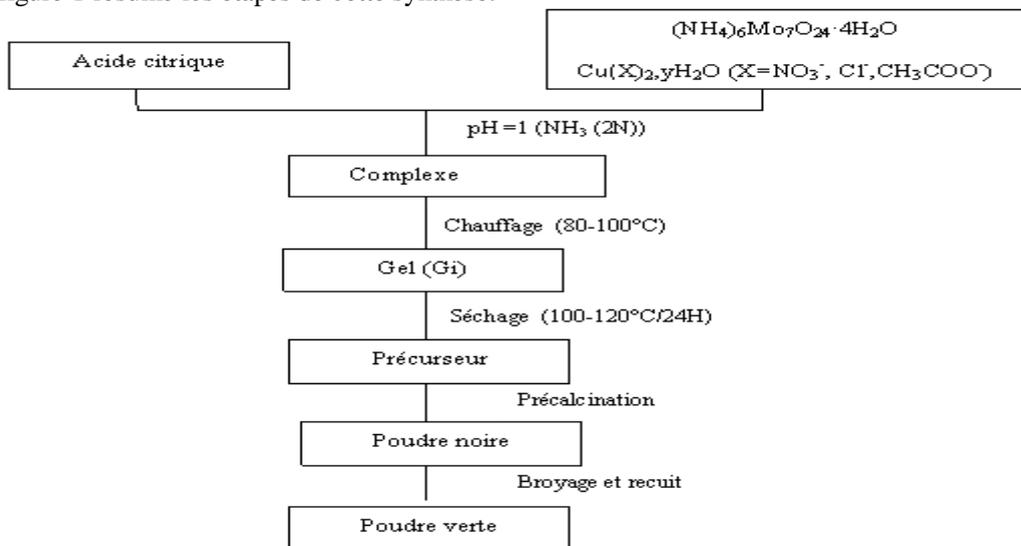


Figure 1: Procédé d'élaboration du composé $\alpha\text{-CuMoO}_4$ [6].

2.2. Frittage

Le frittage de la poudre du matériau $\alpha\text{-CuMoO}_4$ (Figure 2) a été réalisé, de façon conventionnelle au laboratoire du CIRIMAT de Toulouse, et par SPS à la plate Forme Nationale de Frittage Flash (PNF2) de Toulouse:

- ✓ La méthode conventionnelle [4]: L'oxyde $\alpha\text{-CuMoO}_4$ a été fritté à l'air en présence d'un liant organique (Rhodoviol), par traitement thermique avec une vitesse de chauffe de $2,5^\circ\text{C}/\text{mn}$ d'un cru obtenu par compression uniaxiale, suivant la procédure classique.-L'optimisation du cycle thermique du frittage et notamment la durée du palier, a permis d'obtenir un matériau fritté présentant un taux de densification de 95% (Figure 3).
- ✓ La méthode de frittage flash, SPS : Cette technique est intéressante car elle permet de fritter à des températures beaucoup plus basses et des durées beaucoup plus courtes que celles requises pour des frittages «conventionnels ». Les poudres de molybdates CuMoO_4 (Figure 3) sont introduites dans une matrice en carbure de tungstène sans aucun liant. Le chauffage est assuré par un courant électrique pulsé de faible tension et très forte intensité avec application d'une pression pendant tout le cycle thermique. L'enregistrement du retrait des pastilles crues est

effectué in situ directement dans l'enceinte du SPS sous atmosphère d'argon. Différents paramètres de frittage, la température, la durée du palier, la pression appliquée, ont été optimisés en vue d'obtenir une densification la plus élevée possible.

Dans les conditions optimales de température et de palier (300°C, 5 min), la pression a également été optimisée. On obtient une densité maximale pour une pression de 225 MPa, i.e 97,70 %.

2.3. Caractérisation DRX et MEB

La caractérisation par diffraction des Rayons X(DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre obtenue a été réalisée au CIRIMAT. Les diagrammes de diffraction X des céramiques du matériau α -CuMoO₄, après frittage, conventionnel et SPS à basse température (Figure 4), montrent la conservation de la phase α -CuMoO₄ pour les deux types de frittage. On constate également un élargissement des pics de diffraction pour la céramique frittée par SPS attribuable à la conservation d'une taille de cristallites beaucoup plus faible. Les micrographies MEB des céramiques (Figure 5) confirment que le frittage flash conduit à une céramique avec une taille de grains (0,2 μ m) dix fois plus faible que celle de la céramique frittée par la méthode conventionnelle (2,0 μ m).



Figure 2 : Machine SPS de la Plate Forme de frittage Flash.

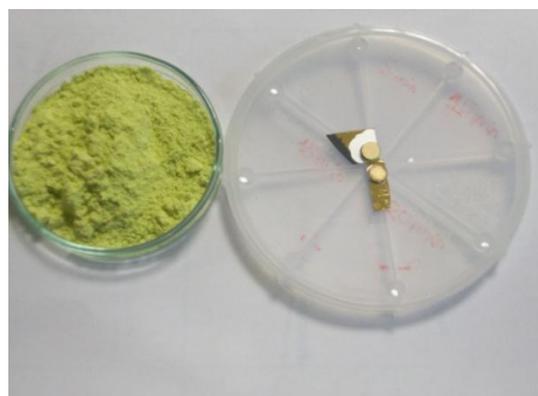


Figure 3 : Poudre et matériau α -CuMoO₄.

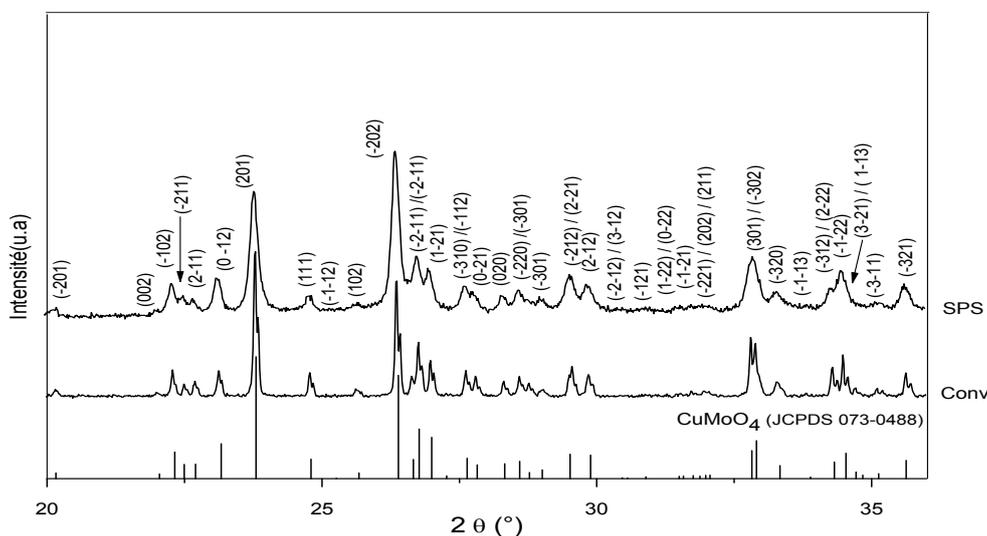


Figure 4 : Diagramme DRX du matériau α -CuMoO₄ fritté par la méthode conventionnelle (a) et par SPS (b).

2.4. Caractérisation électrique des céramiques du matériau α -CuMoO₄

2.4.1. Densité de courant et résistivité

Les propriétés électriques de l'oxyde α -CuMoO₄ ont été étudiées au LAAS/CNRS (Toulouse). Le matériau α -CuMoO₄ fritté (Figure 3) est métallisé face avant et face arrière par une couche d'or par évaporation, puis déposé et soudé à un substrat en silicium par une couche d'aluminium. Ce substrat constitue un support nécessaire aux mesures DLTS (Figure 6). Le banc DLTS permet de relever les caractéristiques courant-tension en fonction de la température et en conséquence d'analyser l'activation thermique des porteurs de charges libres et d'estimer la largeur de la bande interdite (Eg) du matériau α -CuMoO₄.

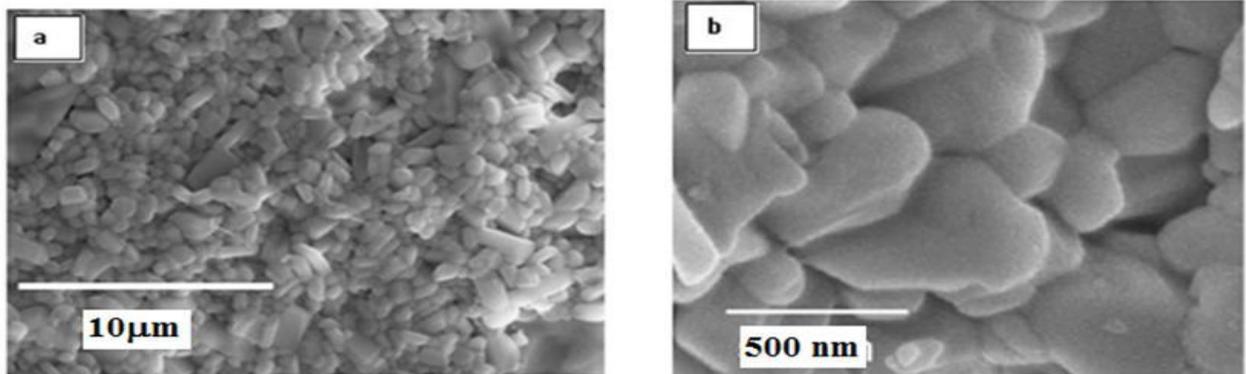


Figure 5 : Micrographie MEB du matériau CuMoO_4 fritté par la méthode conventionnelle (a) et SPS (b).



Figure 6 : Banc de mesure DLTS du LAAS.

Les caractéristiques densité de courant-tension typiques ainsi que la résistivité du matériau en fonction de la température sont représentées sur les figures 7 et 8. Toutes les céramiques ont été caractérisées dans les mêmes conditions.

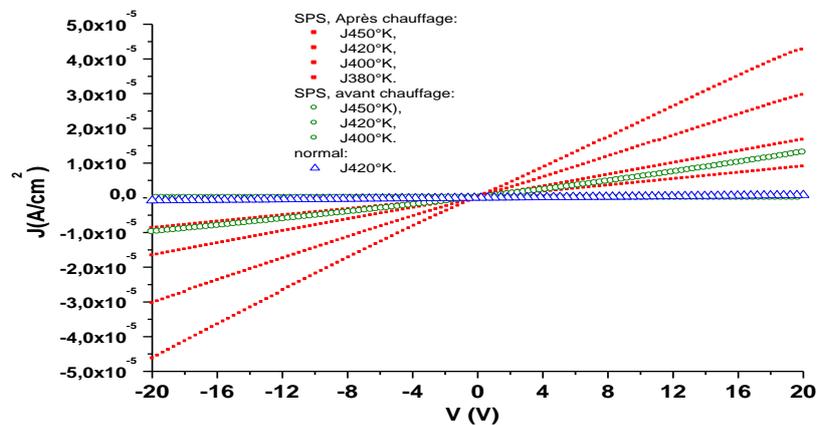


Fig. 7: Caractéristiques densité de courant-tension du matériau $\alpha\text{-CuMoO}_4$ en fonction de la température et du type de frittage.

Lorsque la pastille est chauffée à 450 K pendant 5 min, il apparaît un comportement ohmique et le matériau $\alpha\text{-CuMoO}_4$ montre les propriétés électriques d'un semi-conducteur, dépendantes de la température et du type de frittage :

- Dans le cas d'un frittage normal, le matériau a un caractère ohmique et les densités de courant observées sont très faibles (inférieures à 10^{-6} A/cm²). La résistivité du matériau diminue avec la température à partir de 360K environ. Ceci montre la présence des porteurs de charges libres dont la création et la densité augmentent avec la température.
- Dans le cas d'un frittage SPS, les densités de courant sont nettement plus importantes que celles obtenues par frittage conventionnel, en particulier après chauffage du matériau. Lorsque la tension appliquée est de 10V et la température de l'ordre de 450K, la densité de courant (résistivité) augmente (diminue) d'un facteur de 20 pour un frittage SPS avant chauffage et de 100 après chauffage.

L'ensemble des résultats montre des propriétés électriques dépendantes de la température, similaires à celles des semiconducteurs conventionnels au silicium [22]. Dans la suite, nous analysons la largeur de bande interdite de chaque type de matériau (frittage conventionnel et SPS).

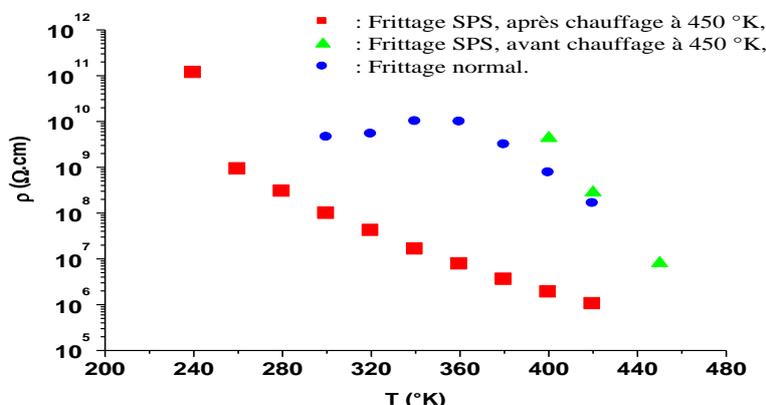


Fig. 8 : Résistivité du matériau α -CuMoO₄ en fonction de la température et du type de frittage.

2.4.2. Largeur de la bande interdite

Nous avons estimé la largeur de la bande interdite (E_g) du molybdate de cuivre à partir de la relation qui régit les semi-conducteurs au silicium [23]:

$$\text{Log} \left(R \cdot T^{\frac{3}{2}} \right) = \frac{E_g}{K_B} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante} \quad (1)$$

où ; K_B est la constante de Boltzmann.

Le tracé de la résistance R du matériau suivant cette relation (Figure 9) montre un comportement linéaire, pour chaque cas de matériau. Ceci traduit que le matériau synthétisé possède bien les propriétés d'un semi-conducteur dont la largeur de bande interdite (E_g) peut être déterminée par la relation 1.

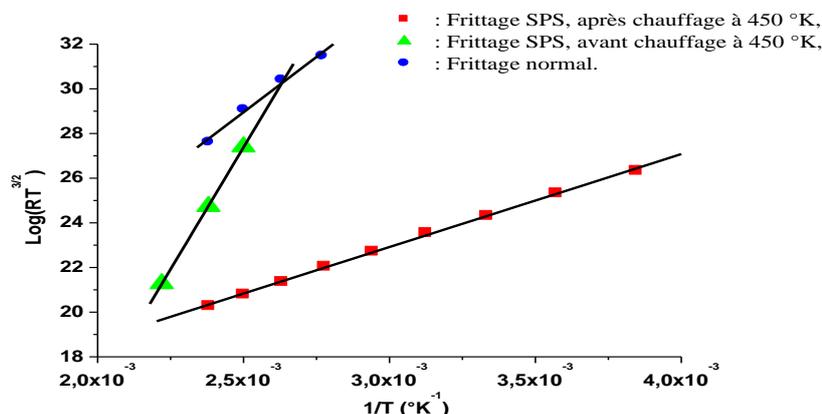


Figure 9 : Tracé permettant d'estimer la bande interdite du matériau α -CuMoO₄

A partir de la pente de chaque caractéristique, nous avons déterminé et reporté dans le tableau 1 les valeurs de E_g pour chaque type de matériau. Il apparaît que :

- Avant traitement thermique, la largeur de bande de la céramique α -CuMoO₄frittée par SPS, 1,89 eV est du même ordre de grandeur que celle de la céramique frittée par voie conventionnelle, 1,71-1,94 eV. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées pour des céramiques α -CuMoO₄, frittées par la méthode conventionnelle (2,00 eV).
- Le recuit à 450 K de la céramique frittée à basse température par SPS influe sur l'activation des porteurs de charges et en particulier sur le gap (E_g).

L'ensemble des résultats obtenus montre la faisabilité du semi-conducteur nanométrique α -CuMoO₄, fritté par la méthode SPS à basse température. Le matériau obtenu présente des grains de taille voisine de 200 nm et un gap de

l'ordre de 2 eV. Afin de réduire la résistivité du matériau, des études sont en cours sur la possibilité d'augmenter le nombre de porteurs de charge par des dopages de type N ou P.

	Frittage conventionnel	Frittage SPS	
		Avant chauffage	Après chauffage
Eg (eV)	1,71 – 1,937	1,89	0,35

Tableau 1 : Largeur de la bande interdite du matériau α -CuMoO₄.

Conclusion

Les premiers résultats obtenus sur le matériau α -CuMoO₄ montrent que la taille des grains et les propriétés électriques du matériau dépendent fortement du type de frittage (conventionnel ou SPS à basse température). Les résultats obtenus mettent en évidence :

- Le frittage SPS à basse température conduit à des céramiques de faible taille de grains. Les tailles de grains des céramiques obtenues sont de l'ordre de 200 nm (soit une réduction d'un facteur de 10 par rapport au frittage conventionnel).
- les propriétés électriques des matériaux sont similaires à celles des semiconducteurs conventionnels : lorsque la température augmente la densité de courant augmente et la résistivité diminue.
- le matériau α -CuMoO₄ possède les propriétés d'un semi-conducteur de bande interdite de largeur de l'ordre de 2 eV. Ces dernières valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature dans le cas d'un matériau proche de celui de CuMoO₄.

Remerciements-Ce travail est soutenu par le Comité Franco - Marocain 'Action Intégrée N° MA/09/205 et la Convention CNRS/CNRST N° Chimie 14/11.

Références

1. Clark M., Paul N. E., Changing the Atmosphere Expert Knowledge and Environmental Governance. Cloth / (2001) June.
2. Iskander C.Y., Recent developments of applying solar photovoltaic technologies in Malta. Proceedings of the Enemalta 25th Anniversary Conference on Energy Efficiency. Mediterranean Conference Centre. 18th-19th October. Valletta. (2002) Malta.
3. Wijesundera R.P., Siripala W., *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 81 (2004) 147-154.
4. Sebastian T., Manju Gopinath., SudhaKartha C., Vijayakumar K.P., Abe T., Kashiwaba Y., Role of substrate temperature in controlling properties of sprayed CuInS₂ absorbers. *Solar Energy*. 83 (2009) 1683-1688.
5. Zeng H., Cai H., Li Y., Hu J., Liu P., *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 18260.
6. Benchikhi M., El Ouati R., Guillemet-Fritsch S., Chane-Ching J., Er-rakho L., Durand B., *Ceramics International*. sous presse, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.118>.
7. Wagner S., Shay J-L., Tell B., Kasper H-M., *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 351.
8. Garcia-Miquel H., Bhagat S-M., Lofland S-E., Kurlyandskaya G-V., Svalov A-V., *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 1868.
9. Das K., Panda S-K., Gorai S., Mishra P., Chaudhuri S., *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2742.
10. Jiang Y., Wu Y., Mo X., Yu W., Xie Y., Qian Y., *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2964.
11. Jiang Y., Wu Y., Yuan S., Xie B., *J. Mater. Res.* 16 (2001) 2805.
12. Du W., Qian X., Yin J., Gong Q., *Chem J., Eur.* 13 (2007) 8840.
13. Li T-L., Teng H., *Mater J. Chem.* 20 (2010) 3656.
14. Palacio L-A., Echavarrri A., Sierra L., Lombardo E-A., *Catalysis Today*. 107 (2005) 338.
15. Yabe S., Sato T., *Journal of Solid State Chem.* 171 (2003) 7.
16. Yue L., Zhang X-M, *Journals of Alloys and Compounds*. 475 (2009) 702.
17. Ryu J-H., Yoon J-W., Bo-Shim K., *Journal of Alloys and Compounds*. 413 (2006) 144.
18. Yang W-D., Chang Y-H., Huang S-H., *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005) 3611.
19. Bates J-L., Chick L-A., Weber W-L., *Solid State Ionics*. 52 (1992) 235.
20. Benchikhi M., Zaberca O., El Ouati R., Durand B., Oftinger F., Balocchi A., Chane-Ching J-Y., *Mater. Lett.* 68 (2012) 340.
21. Arnes M-D-B., Menta A., Thundat T., Bhargava R-N., Chhabra C., Kulkarni B., *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 6099
22. Zhang J., Zhang Z., Tang Z., Lin Y., Zheng Z., *J. Mater. Proc. Techn.* 5622 (2002) 1.
23. Sze SM., Kwok K. Ng., *Physics of semiconductor devices*, 3rd Edition. Copyright 2007 John Wiley & Sons, Inc.

(2014) ; <http://www.jmaterenvionsci.com>