

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/049172 A2

(51) Classification internationale des brevets :

H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/072 (2012.01)
C01G 29/00 (2006.01) H01L 31/042 (2014.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2013/070350

(22) Date de dépôt international :

30 septembre 2013 (30.09.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1202589 28 septembre 2012 (28.09.2012) FR

(71) Déposants : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris (FR).

(72) Inventeurs : LE MERCIER, Thierry; 12, rue du Rhin, F-93110 Rosny Sous Bois (FR). BARBOUX, Philippe; 1, Villa Pierre Loti, F-94240 L'Hay Les Roses (FR). LE BAHERS, Tanguy; 163, rue Vendôme, F-69003 Villefranche sur Saone (FR).

(74) Mandataires : DELENNE, Marc et al.; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : MIXED BISMUTH AND COPPER OXIDES AND SULPHIDES FOR PHOTOVOLTAIC USE

(54) Titre : OXYDES ET SULFURES MIXTES DE BISMUTH ET CUIVRE POUR APPLICATION PHOTOVOLTAÏQUE

(57) Abstract : The present invention relates to the use of a material comprising at least one compound of formula (I): $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$ (I), where $0 \leq z \leq 0.2$; $0 \leq a \leq 2$; $0 \leq b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$; $0 \leq d \leq 2$; and $a + b + c + d = 2$, as a p-type semiconductor, for providing a photocurrent. The invention also relates to the photovoltaic devices using these semiconductors.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau comprenant au moins d'un composé de formule (I) : $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$ (I), où $0 \leq z \leq 0,2$; $0 \leq a \leq 2$; $0 \leq b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$; $0 \leq d \leq 2$; et $a+b+c+d=2$; à titre de semi-conducteur de type p, pour fournir un photocourant. L'invention concerne également les dispositifs photovoltaïques mettant en œuvre ces semi-conducteurs.



WO 2014/049172 A2

Oxydes et sulfures mixtes de bismuth et cuivre pour application photovoltaïque

La présente invention a trait au domaine des composés inorganiques destinés à
5 fournir un photocourant, notamment par effet photovoltaïque.

De nos jours, les technologies photovoltaïques employant des composés
inorganiques sont principalement fondées sur les technologies du silicium (plus de 80%
du marché) et sur les technologies dites « couche mince » (principalement le CdTe et le
10 CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium), représentant 20% du marché). La croissance du
marché du photovoltaïque semble exponentielle (40 GW cumulés en 2010, 67 GW
cumulés en 2011).

Malheureusement, ces technologies souffrent d'inconvénients limitant leur
15 capacité à satisfaire ce marché grandissant. Ces inconvénients incluent une mauvaise
flexibilité pour ce qui est du silicium d'un point de vue mécanique et d'installation, et la
toxicité et la rareté des éléments pour les technologies « couche mince ». En particulier,
le cadmium, le tellure et le sélénium sont toxiques. Par ailleurs, l'indium et le tellure sont
rares, ce qui se répercute notamment sur leur coût.

20

Pour ces raisons, on cherche à s'affranchir au maximum de la mise en œuvre de
l'indium, du cadmium, du tellure et du sélénium.

Une voie qui a été préconisée pour remplacer l'indium dans le CIGS est de le
25 remplacer par le couple (Zn^{2+} , Sn^{4+}). Dans ce cadre, il a été notamment proposé le
composé $Cu_2ZnSnSe_4$ (dit CZTS). Ce matériau est aujourd'hui considéré comme le plus
sérieux successeur du CIGS en termes d'efficacité, mais qui présente l'inconvénient de
toxicité du sélénium.

30 Pour ce qui est du sélénium et du tellure, peu de solutions de substitution ont été
proposées et elles s'avèrent généralement peu intéressantes. Les composés comme le
 SnS , le FeS_2 et le Cu_2S ont bien été testés mais, bien qu'ils aient des propriétés
intrinsèques intéressantes (gap, conductivité...), ils ne s'avèrent pas assez stables
chimiquement (ex : le Cu_2S se transforme très facilement en Cu_2O au contact de l'air et
35 de l'humidité).

A ce jour, à la connaissance des inventeurs, il n'a pas été publié de solution satisfaisante permettant d'obtenir une bonne efficacité photovoltaïque sans problèmes liés à la toxicité et/ou la rareté des éléments employés dans un système photovoltaïque.

5 Un but de la présente invention est justement de fournir des composés inorganiques alternatifs à ceux utilisés dans les technologies photovoltaïques actuelles, qui permettent d'éviter les problèmes précités.

10 A cet effet, la présente invention propose d'utiliser une nouvelle famille de matériaux inorganiques, dont les inventeurs ont maintenant mis en évidence que, de façon inattendue, ils s'avèrent présenter une bonne efficacité, et qu'ils présentent l'avantage de ne pas avoir à utiliser des métaux rares ou toxiques du type In, Te, Cd précités, et offrent en outre la possibilité d'employer des anions, tels que Se ou Te, en une teneur réduite, voire de ne pas utiliser ce type d'anions.

15

Plus précisément, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un matériau comprenant au moins d'un composé de formule(I) :



où $0 \leq z \leq 0,2$ (par exemple, $0 \leq z \leq 0,1$) ; $0 \leq a < 2$; $0 \leq b < 2$; $0 \leq c < 2$; $0 \leq d < 2$; et $a+b+c+d=2$;

20

à titre de semi-conducteur de type p, pour fournir un photocourant.

Préférentiellement, $c=d=0$, et a et b sont non nuls, auquel cas le matériau contient au moins un composé $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b$.

25

Selon un mode de réalisation intéressant, $z=0$, $a=1$, $b=1$, $c=0$ et $d=0$, auquel cas le composé qui est présent dans le matériau semi-conducteur inorganique est typiquement BiCuOS .

30

Dans le cadre de la présente invention, les inventeurs ont maintenant mis en évidence que les matériaux répondant à la formule (I) précitée sont capables de fournir un photocourant lorsqu'ils sont irradiés sous une longueur d'onde supérieure à leur gap (à savoir la génération d'une paire électron-trou au sein du matériau sous l'effet d'un photon incident d'énergie suffisante, les espèces chargées formées (l'électron et le « trou », à savoir la lacune d'électron) étant libres de se déplacer pour engendrer un courant).

35

En particulier, les inventeurs ont maintenant mis en évidence que les matériaux de l'invention s'avèrent propres à assurer un effet photovoltaïque.

De façon générale, un effet photovoltaïque est obtenu par mise en œuvre conjointe de deux composés semi-conducteurs de type distincts, à savoir :

- un premier composé présentant un caractère semi-conducteur de type p ; et
- un deuxième composé présentant un caractère semi-conducteur de type n.

5 Ces composés sont placés à proximité l'un de l'autre de façon connue en soi (à savoir en contact direct ou tout au moins à une distance suffisamment faible pour assurer l'effet photovoltaïque) pour former une jonction de type p-n. Les paires électron-trou créées par absorption de lumière sont dissociées au niveau de la jonction p-n et les électrons excités peuvent être véhiculés par le semi-conducteur de type n vers l'anode, les trous étant
10 quant à eux conduits vers la cathode via le semi-conducteur de type p.

Dans le cadre de l'invention, l'effet photovoltaïque est typiquement obtenu en plaçant un matériau à base d'un semi-conducteur de formule (I) précitée en contact avec un semi-conducteur de type n entre deux électrodes, en contact direct ou éventuellement
15 connectés au moins à une des électrodes par l'intermédiaire d'un revêtement supplémentaire, par exemple un revêtement collecteur de charge ; et en irradiant le dispositif photovoltaïque ainsi réalisée par un rayonnement électromagnétique adéquat, typiquement par la lumière du spectre solaire. Pour ce faire, il est préférable qu'une des électrodes laisse passer le rayonnement électromagnétique employé.

20

Selon un deuxième aspect particulier, la présente invention a pour objet les dispositifs photovoltaïques comprenant, entre un matériau conducteur de trous et un matériau conducteur d'électrons, une couche à base d'un composé de formule (I), notamment à base de BiCuOS, et une couche à base d'un semi-conducteur de type n,
25 où :

- la couche à base du composé de formule (I) est en contact avec la couche à base du semi-conducteur de type n ;
- la couche à base du composé de formule (I) est à proximité du matériau conducteur de trous ; et
- 30 - la couche à base du semi-conducteur de type n est à proximité du matériau conducteur d'électrons.

Par « matériau conducteur de trous » au sens de la présente description, on entend un matériau qui est capable d'assurer une circulation du courant entre le semi-
35 conducteur de type p et le circuit électrique.

Le semi-conducteur de type n employé dans les dispositifs photovoltaïques selon l'invention peut être choisi parmi tout semi-conducteur qui présente un caractère accepteur d'électrons plus marqué que le composé de formule (I) ou un composé favorisant l'évacuation des électrons. De préférence, le semi-conducteur de type n peut
5 être un oxyde, par exemple ZnO, ou TiO₂, ou un sulfure, par exemple CdS.

Le matériau conducteur de trous employé dans les dispositifs photovoltaïques selon l'invention peut être par exemple un métal, comme l'or, le tungstène, ou le molybdène ; ou un métal déposé sur un support, tel que Pt/FTO (platine déposé sur du
10 dioxyde d'étain dopé au fluor) ; ou un oxyde conducteur comme de l'ITO (oxyde d'indium dopé étain), par exemple, déposé sur du verre ; ou un polymère conducteur de type p.

Selon un mode de réalisation particulier, le matériau conducteur de trous peut comprendre un matériau conducteur de trous du type précité et un médiateur rédox, par exemple un électrolyte contenant le couple I₂/I⁻, dans quel cas, le matériau conducteur de
15 trous est typiquement Pt/FTO.

Le matériau conducteur d'électrons peut être, par exemple FTO, ou AZO (oxyde de zinc dopé aluminium), ou un semi-conducteur de type n.

Dans un dispositif photovoltaïque selon l'invention, les trous générés à la jonction
20 p-n sont extraits *via* le matériau conducteur de trous et les électrons sont extraits *via* le matériau conducteur d'électrons du type précités.

Dans un dispositif photovoltaïque selon l'invention, il est préférable que le matériau conducteur de trous et/ou le matériau conducteur d'électrons soit un matériau au moins
25 partiellement transparent qui permet de laisser passer le rayonnement électromagnétique employé. Dans ce cas, le matériau au moins partiellement transparent est avantageusement placé entre la source du rayonnement électromagnétique incident et le semi-conducteur de type p.

A cet effet, le matériau conducteur de trous peut par exemple être un matériau
30 choisi parmi un métal ou un verre conducteur.

Alternativement ou conjointement, le matériau conducteur d'électrons peut être au moins partiellement transparent, et on le choisit alors par exemple parmi FTO (dioxyde d'étain dopé au fluor), ou AZO (oxyde de zinc dopé aluminium), ou un semi-conducteur de type n.

Selon un autre mode de réalisation intéressant, la couche à base d'un semi-conducteur de type n qui est en contact avec la couche à base d'un composé de formule (I) peut en outre être au moins partiellement transparente.

5 Par « matériau partiellement transparent », on entend ici un matériau qui laisse passer une partie au moins du rayonnement électromagnétique incident, utile pour fournir le photocourant, et qui peut être :

- un matériau qui n'absorbe pas totalement le champ électromagnétique incident ;
et/ou
- 10 - un matériau qui est sous une forme ajourée (comportant typiquement des trous, des fentes ou des interstices) propre à laisser passer une partie du rayonnement électromagnétique sans que celui-ci rencontre le matériau.

Le composé de formule (I), notamment BiCuOS, employé selon la présente invention est avantageusement utilisé sous la forme d'objets isotropes ou anisotropes
15 ayant au moins une dimension inférieure à 50 μm , de préférence inférieure à 20 μm , typiquement inférieure à 10 μm , préférentiellement inférieure à 5 μm , généralement inférieure à 1 μm , plus avantageusement inférieure à 500 nm, par exemple inférieure à 200 nm, voire à 100 nm.

20 Typiquement, la dimension inférieure à 50 μm peut être :

- le diamètre moyen dans le cas d'objets isotropes ;
- l'épaisseur ou le diamètre transversal dans le cas d'objets anisotropes.

Selon une première variante, les objets à base d'un composé de formule (I) sont
25 des particules, ayant typiquement des dimensions inférieures à 10 μm . Ce mode est notamment intéressant lorsque le composé de formule (I) est BiCuOS.

Par « particules », on entend ici des objets isotropes ou anisotropes, qui peuvent être des particules individuelles, ou bien des agrégats.

30

Les dimensions des particules auxquelles il est fait référence ici peuvent typiquement être mesurées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Avantageusement, le composé de formule (I) est sous la forme de particules
35 anisotropes de type plaquette, ou d'agglomérats de quelques dizaines à quelques centaines de particules de ce type, ces particules de type plaquette ayant typiquement

des dimensions restant inférieures à 5 μm , (préférentiellement inférieures à 1 μm , plus avantageusement inférieures à 500 nm), avec une épaisseur qui reste typiquement inférieure à 500 nm, par exemple inférieure à 100 nm.

5 Les particules du type décrit selon la première variante peuvent typiquement être employées à l'état déposé sur un support conducteur ou semi-conducteur de type n.

Une plaque d'ITO ou de métal recouverte de particules selon l'invention peut ainsi, par exemple jouer le rôle d'une électrode photoactive pour un dispositif de type photoélectrochimique qui peut être utilisé notamment comme photodétecteur.

10

Typiquement, un dispositif de type photoélectrochimique mettant en œuvre une électrode photoactive du type précité, comprend un électrolyte qui est généralement une solution de sel, par exemple, une solution de KCl, ayant typiquement une concentration de l'ordre de 1 M, dans lequel sont plongées :

- 15
- une électrode photoactive du type précité (plaque d'ITO ou métal recouverts de particules de composé de formule (I) selon l'invention) ;
 - une électrode de référence ; et
 - une contre-électrode ;

ces trois électrodes étant liées entre elles, typiquement par un potentiostat.

20

Selon un mode de réalisation possible, le dispositif électrochimique peut comprendre :

- à titre d'électrode photoactive : un support (tel qu'une plaque d'ITO) recouvert des particules de BiCuOS ;
- 25 - à titre d'électrode de référence : par exemple, une électrode Ag/AgCl ; et
- à titre de contre-électrode : par exemple, un fil de platine ;

ces trois électrodes étant liées entre elles, typiquement par un potentiostat.

30 Lorsqu'un dispositif électrochimique de ce type est placé sous une source lumineuse, sous l'effet d'irradiation, des paires électrons-trous se forment et sont dissociées.

Lorsque l'électrolyte est une solution aqueuse, ce qui est le plus souvent le cas, l'eau dans l'électrolyte est réduite à proximité de l'électrode photoactive par les électrons générés, produisant de l'hydrogène et des ions OH^- . Les ions OH^- ainsi produits vont migrer vers la contre-électrode via l'électrolyte ; et les trous du composé de formule (I) vont être extraits via le conducteur du type ITO et vont entrer dans le circuit électrique

35

externe. Finalement, l'oxydation des OH⁻ se réalise à l'aide des trous à proximité de la contre-électrode en produisant de l'oxygène. La mise en mouvement de ces charges (trous et électrons), induite par l'absorption de la lumière du composé de formule (I), génère un photocourant.

5 Le dispositif peut notamment être utilisé comme photodétecteur, le photocourant n'étant généré que lorsque le dispositif est éclairé.

10 Une électrode photoactive telle que décrite ci-dessus peut notamment être réalisée en employant une suspension, comprenant les particules d'un composé de formule (I) du type précité dispersés dans un solvant, et en déposant cette suspension sur un support, par exemple une plaque de verre recouvert d'ITO ou une plaque de métal, par la voie humide ou toute méthode d'enduction, par exemple, par dépôt de gouttes (« drop-casting » en anglais), centrifugation (« spin-coating » en anglais), trempage (« dip-coating » en anglais), jet d'encre ou encore par sérigraphie. Pour plus de détail à ce sujet, 15 on pourra se reporter à l'article : R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'Hayre, dans *Chem. Soc. Rev.*, vol 40, pp. 5406-5441, 2011. De préférence, les particules à base d'un composé de formule (I) qui sont présentes dans la suspension ont un diamètre moyen tel que mesuré par granulométrie laser (par exemple, au moyen d'une granulométrie laser de type Malvern) qui est inférieur à 5 µm.

20

Selon un mode de réalisation préférentiel, les particules de composé de formule (I) peuvent être préalablement dispersées dans un solvant, par exemple, le terpineol ou l'éthanol.

25 La suspension contenant les particules de composé de formule (I) peut être déposée sur un support, par exemple une plaque recouverte d'oxyde conducteur.

30 Des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$, par exemple de BiCuOS, bien adaptées à la mise en œuvre de l'invention peuvent typiquement être obtenues selon un procédé comprenant un traitement thermique d'un mélange de composés inorganique à l'état dissous, dispersé ou divisé (typiquement sous forme d'une solution ou d'une poudre), comprenant :

- des composés du bismuth et du cuivre (et éventuellement du tellure ce qui conduit à des composés où $d > 0$), comprenant,
- une source d'oxygène (incluant de préférence au moins un oxyde de bismuth ou cuivre) et une source de soufre (et optionnellement 35 une source de sélénium, ce qui conduit à des composés où $c > 0$)

ce par quoi on forme des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$, qui sont en général récupérées à l'issue d'un refroidissement suite au traitement thermique.

Le traitement thermique peut avantageusement être réalisé

- 5 - en traitant dans des conditions hydrothermales, de préférence sous agitation, les composés inorganique à l'état dissous dans l'eau, la dissolution pouvant être opérée pendant le traitement hydrothermale pour tout ou partie des composés inorganiques et/ou préalablement au traitement hydrothermale pour tout ou partie des composés organiques;
- 10 ou
- en traitant à une température d'au moins 500°C (de préférence de l'ordre de 520 à 600°C, par exemple d'environ 550°C) un mélange des composés sous la forme d'une poudre solide

15 Des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b$, par exemple de BiCuOS , de dimensions inférieures à 5 μm bien adaptées à la mise en œuvre de l'invention peuvent typiquement être obtenues selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- (a) fourniture d'un mélange de composés inorganiques de bismuth et cuivre à l'état dispersé comprenant de préférence au moins un oxyde de bismuth ou cuivre, et une
- 20 source de soufre ;
- (b) dissolution du mélange dans l'eau ou un milieu aqueux dans des conditions hydrothermales et de préférence sous agitation ; et
- (c) refroidissement de la solution obtenue, ce par quoi on forme des particules de
- 25 $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b$.

Ce procédé spécifique, qui conduit à des suspensions contenant des particules de dimensions réduites, constitue également, selon encore un autre aspect, un objet particulier de l'invention.

30 Plus généralement, des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$ de formule (I) de dimensions inférieures à 5 μm bien adaptées à la mise en œuvre de l'invention peuvent typiquement être obtenues selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- (a') fourniture d'un mélange de composés inorganiques de bismuth et cuivre à l'état dispersé (et le cas échéant, de tellure, ce qui conduit à des composés où

d>0) comprenant de préférence au moins un oxyde de bismuth ou cuivre, une source de soufre et, le cas échéant, une source de sélénium (ce qui conduit à des composés où c>0) ;

5 (b') dissolution du mélange dans l'eau ou un milieu aqueux dans des conditions hydrothermales et de préférence sous agitation ; et

(c') refroidissement de la solution obtenue, ce par quoi on forme des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$.

10 Le milieu aqueux employé dans les étapes (a) et (a') peut notamment être un solvant, par exemple, un mélange d'éthylène glycol ou un liquide ionique à reflux.

Eventuellement, après l'étape (c) ou (c'), on peut réaliser une étape de désagglomération, par exemple, avec une sonde ultra-son.

15

Les composés inorganiques de bismuth et de cuivre fournis dans le mélange de l'étape (a) ou (a') sont par exemple Bi_2O_3 et Cu_2O . Selon un autre mode de réalisation possible, on peut employer des sels solubles de bismuth et de cuivre. Notamment, en cas d'absence d'oxyde des composés inorganiques dans l'étape (a) (et respectivement (a')), l'étape (b) (et respectivement (b')) est avantageusement conduite en présence d'une

20

source d'oxygène, telle que l'eau, des nitrates ou encore des carbonate.

Le composé inorganique de tellure dans le mélange de l'étape (a') est par exemple le tellure, l'oxyde de tellure ou encore un sel de tellure.

25

La source de soufre employée dans les étapes (a) et (a') peut être choisie parmi le soufre, le sulfure d'hydrogène H_2S et ses sels, un composé organique soufré (thiol, thioether, thioamide...), de préférence un sulfure de sodium anhydre ou hydraté.

La source de sélénium employée dans l'étape (a') peut être choisie parmi le sélénium, l'oxyde de sélénium ou encore un sel de sélénium, par exemple Na_2Se .

30

Préférentiellement, quelle que soit leur nature exacte, les oxydes à l'état dispersé sont employés dans les étapes (a) et (a') sous la forme de particules, typiquement sous la forme de poudres, ayant une granulométrie inférieure à 5 μm , typiquement inférieur à 1 μm , préférentiellement inférieure à 500 nm. Cette granulométrie peut par exemple être

35

obtenue par broyage préalable des oxydes (séparément, ou plus avantageusement dans le cas de mélanges d'oxydes, ce broyage peut être effectué sur le mélange d'oxydes), par

exemple, à l'aide d'un dispositif de type microniseur ou broyeur humide à billes.

Dans les étapes (b) et (b'), la dissolution est opérée dans des « conditions hydrothermales ». On entend par ce terme au sens de la présente description que l'étape
5 est conduite à une température supérieure à 180°C sous la pression de vapeur saturante de l'eau.

Lorsqu'on effectue un broyage, la température de l'étape (b) ou (b') peut être inférieure à 240°C, voire inférieure à 210°C, par exemple entre 180°C et 200°C.

Alternativement, on peut effectuer l'étape (b) ou (b') sans broyage préalable,
10 auquel cas il est cependant préférable de conduire l'étape à une température supérieure à 240°C, de préférence supérieure à 250°C.

De préférence, dans les étapes (b) et (b'), on place le mélange dans l'eau à une température inférieure aux conditions hydrothermales (typiquement à température
15 ambiante et sous pression atmosphérique), puis on monte lentement la température, avantageusement à raison de, moins de 10°C/min, par exemple entre 0,5 et 5°C/min, typiquement 2,5°C/min, en opérant typiquement en milieu fermé (en employant un dispositif de type bombe hydrothermale, notamment bombe Parr) jusqu'à atteindre la température d'opération.

20

Dans les étapes (b) et (b'), la dissolution est spécifiquement effectuée sous agitation. Cette agitation peut être notamment réalisée par une agitation magnétique, par exemple en plaçant la bombe hydrothermale, sur un agitateur magnétique, l'ensemble étant placé dans une enceinte chauffante (telle une étuve).

25

Les étapes (b) et (b') sont conduits pendant une durée suffisante pour obtenir la dissolution. Typiquement, la température est maintenue à au moins 190°C pendant au moins 12h, par exemple pendant 48h, voire 7 jours.

30

A l'issue de la dissolution opérée dans les étapes (b) et (b'), dans les étapes (c) et (c'), la solution obtenue est typiquement ramenée à température ambiante ou plus généralement à une température comprise entre 10 et 30 °C par un refroidissement, par exemple en diminuant la température à raison d'au moins 1°C/min, de préférence par un refroidissement plus rapide, avec une diminution typiquement d'au moins 3°C/min, par
35 exemple de 3 à 5°C/min. Ce type de refroidissement conduit typiquement à des particules ayant une longueur comprise entre 50 nm et 5 µm, typiquement entre 100 nm et 1 µm, et

une épaisseur de 50 nm. Par ailleurs, sans vouloir être lié à une théorie particulière, les vitesses de refroidissement élevées précitées conduisent en général à de très faibles taux d'impuretés (Cu_2S , Bi_2O_3 et Cu_3BiS_3 , notamment).

5 Alternativement, des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$ de formule (I) de dimensions inférieures à 5 μm bien adaptées à la mise en œuvre de l'invention peuvent être obtenues selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- fourniture d'une solution aqueuse de composés inorganiques comprenant :

- 10
- des composés du bismuth et du cuivre (et éventuellement du tellure ce qui conduit à des composés où $d>0$), comprenant,
 - une source d'oxygène (incluant de préférence au moins un oxyde de bismuth ou cuivre) et une source de soufre (et optionnellement une source de sélénium, ce qui conduit à des composés où $c>0$)

15

- traitement de la solution dans des conditions hydrothermales, de préférence sous agitation ; et
- refroidissement de la solution obtenue, ce par quoi on forme des particules de de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$

20

Un autre procédé envisageable, qui conduit à des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$ de formule (I) bien adaptées à la mise en œuvre de l'invention, typiquement de dimensions inférieures à 5 μm , comprend les étapes suivantes :

25 - fourniture d'un mélange solide de composés inorganiques à l'état divisé (typiquement à l'état de poudre) comprenant :

- des composés du bismuth et du cuivre (et éventuellement du tellure ce qui conduit à des composés où $d>0$), comprenant,
- une source d'oxygène (incluant de préférence au moins un oxyde de bismuth ou cuivre) et une source de soufre (et optionnellement une source de sélénium, ce qui conduit à des composés où $c>0$)

30

- traitement du mélange solide à une température d'au moins 500°C (de préférence de l'ordre de 520 à 600°C, par exemple d'environ 550°C), ce par quoi on forme des particules de de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$ (qu'on récupère ensuite typiquement après refroidissement).

35

Selon une deuxième variante de l'invention qui se révèle bien adaptée à la réalisation de dispositifs photovoltaïques, le composé de formule (I) est sous la forme d'une couche continue à base du composé de formule (I) dont l'épaisseur est inférieure à 50 μm , de préférence inférieure à 20 μm , plus avantageusement inférieure à 10 μm , par exemple inférieure à 5 μm et typiquement supérieure à 500 nm. Dans cette deuxième variante, le composé de formule (I) peut notamment être BiCuOS.

Par « couche continue », on entend ici un dépôt homogène réalisé sur un support et recouvrant ledit support, non obtenu par un simple dépôt d'une dispersion de particules sur le support.

La couche continue à base d'un composé de formule (I) selon cette variante particulière de l'invention est typiquement placée à proximité d'une couche d'un semi-conducteur de type n, entre un matériau conducteur de trous et un matériau conducteur d'électrons, pour former un dispositif photovoltaïque destiné à fournir un effet photovoltaïque.

Un semi-conducteur de type n dans l'utilisation selon l'invention peut être un oxyde conducteur, par exemple ZnO, ou TiO₂, ou un sulfure, par exemple CdS.

Par ailleurs, on entend par couche « à base du composé de formule (I) » une couche comprenant du composé de formule (I), de préférence à raison d'au moins 50% en masse, voire à raison d'au moins 75% en masse.

Selon un mode de réalisation, la couche continue selon la deuxième variante est essentiellement constituée par du composé de formule (I), et elle comprend typiquement au moins 95% en masse, voire au moins 98% en masse, plus préférentiellement au moins 99% en masse du composé de formule (I).

La couche continue à base d'un composé de formule (I) employé selon ce mode de réalisation peut prendre plusieurs formes :

- **Variante 1** : la couche continue est une couche continue à base d'un composé de formule (I) déposée sur un support.

Typiquement, selon cette variante, la couche est essentiellement constituée par le composé de formule (I).

La couche continue peut typiquement être obtenue :

- par voie électrochimique :

En général, le dépôt par voie électrochimique comprend les étapes suivantes :

5 (1a) on plonge le support (à titre de cathode) dans un bain d'électrolyte contenant des ions de cuivre et bismuth et éventuellement de tellure, et une contre-électrode (à titre d'anode) et, par passage d'un courant électrique entre les deux électrodes, on induit le dépôt d'un alliage à base de Bi et Cu, et éventuellement de Te, sur le support;

10 (1b) on fait réagir le support recouvert de l'alliage obtenu à l'issue de l'étape (1a) sous une atmosphère contenant une source d'oxygène, et/ou une source de soufre et/ou une source de sélénium.

L'épaisseur de la couche obtenue sur le support peut être contrôlée très aisément, à savoir, par simple modulation de la durée de l'opération d'électrodépôt (plus on laisse circuler le courant, plus l'épaisseur de la couche est importante).

- par dépôt par voie physique, notamment par pulvérisation cathodique ou pulvérisation cathodique magnétron) :

En général, le dépôt par pulvérisation cathodique ou pulvérisation cathodique magnétron comprend les étapes suivantes :

20 (2a) on introduit un support dans une chambre d'un réacteur de dépôt sous-vide ;

(2b) on applique une différence de potentiel entre une ou plusieurs cibles contenant du Bi et Cu et éventuellement de tellure, et les parois du réacteur, où un plasma créé bombarde la cible dont les éléments sont éjectés et se condensent sur le support pour former un alliage à base de Bi et Cu, et éventuellement de Te;

25 (2c) on fait réagir le support recouvert de l'alliage obtenu à l'issue de l'étape (2b) sous une atmosphère contenant une source d'oxygène, et/ou une source de soufre et /ou une source de sélénium.

30 Pour une condition de dépôt choisie (généralement il s'agit de la condition optimisée), l'épaisseur de la couche peut être contrôlée par le temps du dépôt, plus le temps de dépôt est long, plus l'épaisseur de la couche est importante.

- par co-évaporation :

En général, le dépôt par co-évaporation comprend les étapes suivantes :

(3a) on évapore sous vide simultanément des éléments métalliques cuivre et bismuth et éventuellement de Te sur un support pour former un alliage à base de Bi et Cu, et éventuellement de Te;

(3b) on fait réagir le support recouvert de l'alliage obtenu à l'issue de l'étape (3a) sous une atmosphère contenant une source d'oxygène, et/ou une source de soufre et/ou une source de sélénium.

L'épaisseur de la couche peut être contrôlée par le temps d'évaporation, à savoir plus le temps de dépôt est long, plus l'épaisseur de la couche est importante.

La source de soufre, utilisée dans l'étape (1b) ou (2c) ou (3b), peut être choisie parmi le soufre, le sulfure d'hydrogène H_2S et ses sels, un composé organique soufré (thiol, thioether, thioamide...).

La source de sélénium employée dans les étapes (1b), (2c) et (3b) peut être choisie parmi le sélénium, l'oxyde de sélénium ou encore un sel de sélénium, par exemple Na_2Se .

Le support sur lequel déposé le composé de formule (I) du type couche précité selon l'invention peut par exemple être un matériau conducteur ou semi-conducteur de type n.

- **Variante 2** : la couche continue comprend une matrice polymère et, dispersées au sein de cette matrice, des particules à base d'un composé de formule (I), typiquement de dimensions inférieures à 10 μm , voire inférieure à 5 μm , notamment du type de celles employées dans le premier mode de l'invention.

Typiquement, la matrice polymère comprend un polymère conducteur de type p, qui peut notamment être choisi parmi les dérivés du polythiophène, plus particulièrement parmi les dérivés du poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS).

Les particules à base du composé de formule (I) présentes dans la matrice polymère ont de préférence, des dimensions inférieures à 5 μm , qui peuvent notamment être déterminées par MEB.

Dans certains cas, la dispersion des particules dans la matrice polymère autorise une analyse de dimension par granulométrie laser, le cas échéant, le diamètre moyen des particules est généralement inférieure à 5 μm .

5 L'invention va maintenant être illustrée plus en détails, en référence aux exemples illustratifs donnés ci-après et aux Figures ci-annexées, sur lesquelles :

- la Figure 1 est une représentation schématique en coupe d'une cellule photoélectrochimique utilisée dans l'exemple 2 décrit ci-après;
- 10 • la Figure 2 est une représentation schématique en coupe du dispositif photodétecteur utilisé dans l'exemple 3;
- la Figure 3 est une représentation schématique en coupe du dispositif photovoltaïque utilisé dans l'exemple 4;
- la Figure 4 est une représentation schématique en coupe d'un dispositif
- 15 photovoltaïque selon l'invention, non exemplifié.

Sur la Figure 1 est représentée une cellule photoélectrochimique 10 qui comprend :

20 - une électrode photoactive 11 constituée par un support 12 à base d'un verre recouvert d'une couche conductrice d'ITO de 2 cm x 1 cm sur lequel a été déposé sur toute la surface une couche 13 d'épaisseur de l'ordre de 1 μm à base de particules 14 de BiCuOS préparées selon le protocole de l'exemple 1 décrit ci-après, les particules 14 de BiCuOS ont été préalablement dispersées dans du terpéneol puis déposées par enduction (« Doctor Blade Coating » en anglais) sur la plaque de verre conducteur 11.

- 25 - une électrode de référence (Ag/AgCl) 15 ; et
- une contre-électrode (fil de platine) 16 ;

Les trois électrodes 11, 15 et 16 sont plongées dans un électrolyte 17 de KCl à 1M. Les trois électrodes sont reliées par un potentiostat 18.

30 Sur la Figure 2 est représenté un dispositif photodétecteur 20 qui comprend des particules 21 de BiCuOS préparées dans les conditions de l'exemple 1 décrit ci-après. Ce dispositif comprend une couche 22 FTO d'épaisseur de l'ordre de 500 nm sur laquelle est électrodéposée une couche 23 d'épaisseur de l'ordre 1 μm à base de ZnO. La couche 24 d'épaisseur de l'ordre de 1 μm à base des particules 21 de BiCuOS est déposée à la

35 surface de la couche 23 par dépôt des gouttes à partir d'une suspension de BiCuOS à 25-

30% en masse dans l'éthanol. Une couche d'or 25 d'épaisseur de l'ordre de 1 μm déposée sur la couche 24 par évaporation.

5 Sur la Figure 3 est représenté le dispositif photovoltaïque 30 qui comprend des particules 31 de BiCuOS préparées dans les conditions de l'exemple 1 décrit ci-après. Ce dispositif comprend une couche 32 FTO d'épaisseur de l'ordre de 500 nm sur laquelle est électrodéposée une couche 33 d'épaisseur de l'ordre 1 μm à base de ZnO. La couche 34 d'épaisseur de l'ordre de 1 μm à base des particules 31 de BiCuOS est déposée à la surface de la couche 33 par dépôt des gouttes à partir d'une suspension de BiCuOS à 25-
10 30% en masse dans l'éthanol. Un électrolyte contenant le couple de I_2/I^- 35 servant de médiateur rédox est déposé par dépôt des gouttes sur la surface de la couche 34, et sur lequel une couche d'or 36 d'épaisseur de l'ordre de 1 μm étant déposée par évaporation.

15 Sur la Figure 4 est représenté le dispositif photovoltaïque qui comprend une couche 41 à base de BiCuOS déposé sur une couche 42 à base de ZnO par enduction, la couche 42 à base de ZnO étant préparée par la dépôt sol-gel, la couche 41 à base du BiCuOS étant en contact avec d'une couche 43 d'or et la couche 42 à base du ZnO étant en contact avec une couche FTO 44.

20 La mise en contact du BiCuOS avec un semi-conducteur de type n ZnO forme une jonction p-n. Lorsque le dispositif est placé sous une source lumineuse, les électrons générés vont dans le ZnO et les trous générés restent dans le BiCuOS. Le ZnO est en contact avec du FTO (conducteur des électrons) pour en extraire les électrons et le BiCuOS est en contact avec de l'or (conducteur des trous) pour en extraire les trous.

25

17
EXEMPLES

EXEMPLE 1**Procédé de préparation des particules BiCuOS par voie hydrothermale**

- 5 On a préparé une poudre de BiCuOS par voie hydrothermale, selon le protocole suivant :
- on broie 429 mg de Bi₂O₃ (pureté >99,8%), 132 mg de Cu₂O (pureté >99%) et 442 mg de Na₂S,9H₂O (pureté >98%):
 - les oxydes broyés sont introduits dans une chemise en téflon avec 75 ml d'eau
 - 10 (qualité milliQ);
 - la chemise en téflon est placée dans une bombe Parr de 125 ml et l'ensemble est placé dans une enceinte chauffante ;
 - le système est mis sous agitation magnétique et en maintenant cette agitation ;
 - la température de l'enceinte est montée de 25°C à 190°C à raison de
 - 15 2,5°C/min ;
 - la température est laissée à 190°C pendant 2 jours ;
 - le système est ensuite ramené à température ambiante à raison de 3°C/min, ce par quoi on obtient une suspension.
 - la suspension obtenue est filtrée, lavée par 3 fois 100 ml d'eau (qualité MilliQ)
 - 20 puis par 3 fois 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 4% en masse puis lavée de nouveau par 3 fois 100 ml d'eau (qualité MilliQ).
 - le solide obtenu est séché à 80°C à l'étuve pendant 2h.

EXEMPLE 2

- 25 **Procédé de préparation des particules BiCuOS par voie hydrothermale (avec prédissolution)**

On a préparé une poudre de BiCuOS par voie hydrothermale en dissolvant les précurseurs minéraux sous la forme d'une solution S préalablement au traitement

30 hydrothermal, selon le protocole suivant :

Préparation d'une solution S1 à base de composés du bismuth

- Du nitrate de bismuth est solubilisé à 0,2 M dans une solution aqueuse de HNO₃ 5% massique.

50 ml de la solution obtenue est ajoutée lentement dans 50 ml d'une solution contenant 15 g de NaOH et 0,2 M d'acide tartrique, ce par quoi une solution S1 est obtenue.

5 Préparation d'une solution S2 à base de composés de Cuivre (I)

- 1 ml d'ammoniaque à 28 % en masse est ajoutée au goutte à goutte sous agitation dans 50 ml d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) à 0,2 M, ce par quoi on obtient une solution d'une couleur bleu profond ;

10 - A la solution ainsi obtenue, on ajoute au goutte à goutte sous agitation 50 ml d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 1 M, ce par quoi on obtient une solution S2 incolore.

Préparation de la solution S

15 - les solutions S1 (25 ml) et S2 (25 ml) sont mélangées, ce qui forme une solution transparente, puis 25 ml d'une solution de Na₂S à 0,1 M est ajouté, ce par quoi est formée la solution S (noire).

Préparation des particules

20

- 75 ml de solution S est introduite dans une chemise en téflon ;

- la chemise en téflon est placée dans une bombe Parr de 125 ml et l'ensemble est placé dans une enceinte chauffante ;

- le système est mis sous agitation magnétique et en maintenant cette agitation ;

25 - la température de l'enceinte est montée de 25 °C à 240 °C à raison de 2,5°C/min ;

- la température est laissée à 240 °C pendant 2 jours ;

- le système est ensuite ramené à température ambiante à raison de 3°C/min, ce par quoi on obtient une suspension.

30

- la suspension obtenue est filtrée, lavée par 3 fois 100 mL d'eau (qualité MilliQ) puis par 3 fois 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 4% en masse puis lavée de nouveau par 3 fois 100 mL d'eau (qualité MilliQ).

- le solide obtenu est séché à 80°C à l'étuve pendant 2h.

EXEMPLE 3**Procédé de préparation des particules BiCuOS par voie solide**

- 5 On a préparé une poudre de BiCuOS par voie solide, selon le protocole suivant :
- on broie au mortier :
 - 8,224 g de Bi_2S_3 (pureté >99,9%),
 - 14,912 g de Cu_2S (pureté >99,5%) et
 - 7,632 g de Bi_2O_3 (pureté >98%) jusqu'à obtenir un mélange homogène ;
 - 10 - le mélange de poudres obtenu est mélangé pendant une heure au turbulat ;
 - le mélange est alors introduit dans un tube en silice d'un volume de 200 cm^3 , le tube est mis sous vide et scellé, puis introduit dans un four à 550°C pendant 2 jours (calcination).
 - A l'issue de la calcination, une poudre noire, extraite du tube scellé à froid, est
 - 15 obtenue.

EXEMPLE 4**Utilisation du BiCuOS de l'exemple 1 dans un dispositif photoélectrochimique**

- 20 On a utilisé le dispositif décrit sur la Figure 1, en polarisant l'électrode de travail à un potentiel de $-0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Le système est irradié sous une lampe à incandescence (température de couleur de 2700 K) alternant des périodes d'obscurité et des périodes lumineuses. L'intensité du courant a augmenté lorsque le système a été placé à la lumière. Il s'agit d'un photocourant ce qui confirme l'aptitude du BiCuOS à
- 25 générer un photocourant. Ce photocourant est cathodique (c'est-à-dire négatif) ce qui est en accord avec le fait que BiCuOS est un semi-conducteur de type p.

EXEMPLE 5**Utilisation du BiCuOS de l'exemple 1 dans un dispositif photodétecteur**

- 30 On a utilisé le dispositif décrit sur la Figure 2, où une jonction p-n est réalisée entre du BiCuOS et du ZnO. Le ZnO est en contact avec du FTO pour en extraire les électrons et le BiCuOS est en contact avec de l'or pour en extraire les trous. Une augmentation significative du courant (de $1,1 \text{ mA/cm}^2$ à 1 V) est observée lorsque le système est placé
- 35 à la lumière irradiée sous une lampe à incandescence (température de couleur de 2700 K).

EXEMPLE 6**Utilisation du BiCuOS de l'exemple 1 dans un dispositif photovoltaïque**

- 5 On a utilisé le dispositif décrit sur la Figure 3 irradié sous une lampe à incandescence (température de couleur de 2700 K). Le couple redox I_2/I^- est utilisé comme médiateur redox pour transporter les trous. La contre électrode est du platine. Les paramètres caractéristiques la cellule photovoltaïque sont sont les suivants : $V_{oc} = 39$ mV ; $J_{sc} = 1,5 \mu A.cm^{-2}$.

10

REVENDEICATIONS

- 5 1. Utilisation d'un matériau comprenant au moins d'un composé de formule (I) :
- $$\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d \quad (\text{I})$$
- où $0 \leq z \leq 0,2$; $0 \leq a < 2$; $0 \leq b < 2$; $0 \leq c < 2$; $0 \leq d < 2$; et $a+b+c+d=2$;
à titre de semi-conducteur de type p, pour fournir un photocourant.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, où $z=0$, $a=1$, $b=1$, $c=0$ et $d=0$.
3. Utilisation selon les revendications 1 ou 2, où le composé de formule (I) est employé sous la forme d'objets isotropes ou anisotropes ayant au moins une dimension inférieure à 50 μm , de préférence inférieure à 20 μm .
- 15 4. Utilisation selon la revendication 3, où le composé de formule (I) est employé sous la forme de particules de dimensions inférieures à 10 μm .
5. Utilisation selon la revendication 4, où le composé de formule (I) est sous la forme de particules anisotropes de type plaquette, ou d'agglomérats de quelques dizaines à quelques centaines de particules de ce type.
- 20 6. Utilisation selon la revendication 3, où le composé de formule (I) est sous la forme d'une couche continue à base d'un composé de formule (I) dont l'épaisseur est inférieure à 50 μm , de préférence inférieure à 20 μm , où la couche à base d'un composé de formule (I) est une couche comprenant du composé de formule (I) à raison d'au moins du 95% en masse.
- 25 7. Utilisation selon la revendication 3, où le composé de formule (I) est sous la forme d'une couche continue à base d'un composé de formule (I) dont l'épaisseur est inférieure à 50 μm , de préférence inférieure à 20 μm , où la couche à base d'un composé de formule (I) comprend une matrice polymère et, dispersées au sein de cette matrice, des particules à base d'un composé de formule (I) de dimensions inférieures à 5 μm .
- 30 8. Procédé de préparation de particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$, où a , b , c et d sont tels que définis dans la revendication 1, qui comprend un traitement
- 35

thermique d'un mélange de composés inorganique à l'état dissous, dispersé ou divisé, ledit mélange comprenant :

- des composés du bismuth et du cuivre, plus éventuellement du tellure ; et
- 5 ▪ une source d'oxygène, incluant de préférence au moins un oxyde de bismuth ou cuivre, et une source de soufre, plus optionnellement une source de sélénium

10 ce par quoi on forme des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b\text{Se}_c\text{Te}_d$, de préférence récupérées à l'issue d'un refroidissement postérieur au traitement thermique.

15 **9.** Procédé de préparation de particules de dimensions inférieures à 5 μm à base de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b$ où a et b sont tels que définis dans la revendication 1 qui comprend les étapes suivantes:

- (a) fourniture d'un mélange de composés inorganiques de bismuth et cuivre à l'état dispersé comprenant de préférence au moins un oxyde de bismuth ou cuivre, et une source de soufre ;
- (b) dissolution du mélange dans l'eau ou un milieu aqueux dans des conditions hydrothermales et de préférence sous agitation ; et
- 20 (c) refroidissement de la solution obtenue, ce par quoi on forme des particules de $\text{BiCu}_{1-z}\text{O}_a\text{S}_b$.

25 **10.** Dispositif photovoltaïque comprenant, entre un matériau conducteur de trous et un matériau conducteur d'électrons, une couche à base d'un composé de formule (I), notamment à base de BiCuOS , et une couche à base d'un semi-conducteur de type n, où :

- la couche à base du composé de formule (I) est en contact avec la couche à base du semi-conducteur de type n ;
- 30 - la couche à base du composé de formule (I) est à proximité du matériau conducteur de trous ; et
- la couche à base du semi-conducteur de type n est à proximité du matériau conducteur d'électrons.

FIGURE 1

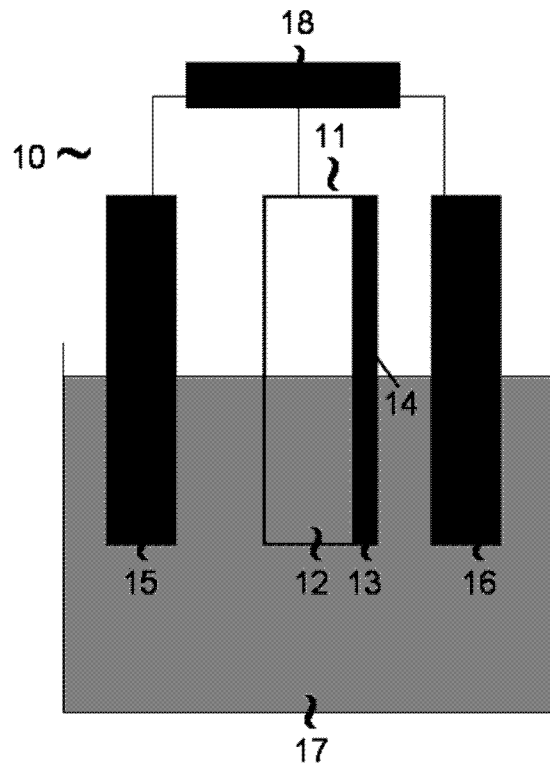


FIGURE 2

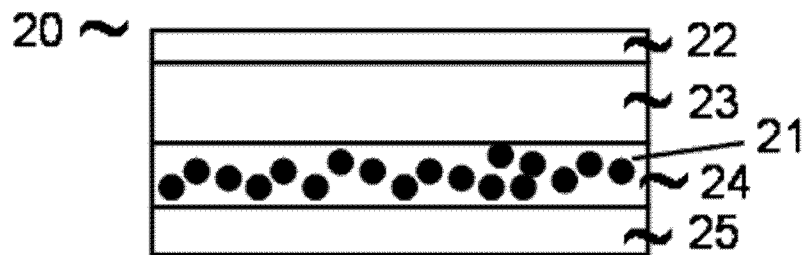


FIGURE 3

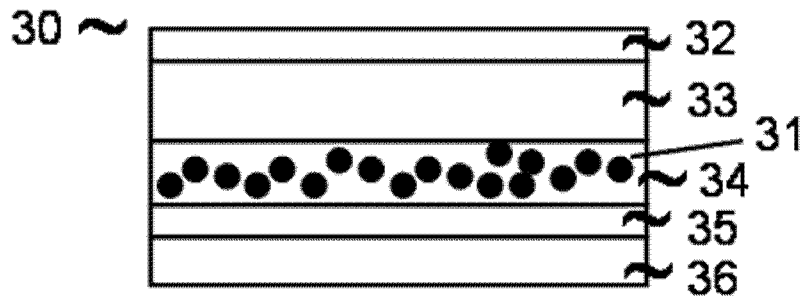


FIGURE 4

