

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 80 24947

⑤4 Procédé de traitement anticorrosion d'un semi-conducteur d'une cellule photoélectrochimique.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 L 21/316, 31/00.

②2 Date de dépôt..... 25 novembre 1980.

③3 ③2 ③1 Priorité revendiquée :

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 21 du 28-5-1982.

⑦1 Déposant : Société dite : ETAT FRANÇAIS, représenté par le DELEGUE GENERAL POUR
L'ARMEMENT, résidant en France.

⑦2 Invention de : Michel Paul Herlem, Dominique Jean Guyomard, Rudolf Wilhelm Heindl, Jean-
Lou, Alain Sculfort et Geneviève Aline Van Amerongen.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Bureau des brevets et inventions,
14, rue Saint-Dominique, 75997 Paris Armées.

PROCEDE DE TRAITEMENT ANTICORROSION D'UN SEMI-CONDUCTEUR D'UNE CELLULE PHOTOELECTROCHIMIQUE.

Le secteur technique de la présente invention est celui des procédés de traitement des surfaces de semi-conducteurs équipant des cellules photoélectrochimiques.

Pour transformer l'énergie solaire en énergie électrique il est connu d'utiliser une cellule photoélectrochimique dans laquelle un semi-conducteur de type n ou p est mis en contact avec une solution électrolytique. L'éclairement de la jonction semi-conducteur/électrolyte engendre une phototension. Toutefois, on s'est aperçu qu'au niveau de l'interphase il se produisait une dégradation chimique du semi-conducteur sous l'action des photons ; il est indispensable de prévenir cette photodécomposition pour que l'hétérojonction semi-conducteur/électrolyte soit utilisable industriellement dans le domaine de la photoconversion de l'énergie solaire en énergie électrique. On a proposé diverses solutions pour résoudre ce problème. Ainsi, on a réalisé des cellules photoélectrochimiques comportant un électrolyte constitué par un solvant non aqueux et/ou un solvant aqueux dans lequel on dissout un couple oxydo-réducteur par exemple un couple sulfure/polysulfure ou ferrocyanure/ferricyanure afin de prévenir la réaction de décomposition du semi-conducteur avec l'électrolyte. On a utilisé principalement l'ammoniac liquide et l'acétonitrile ; ce dernier est un produit coûteux toxique et difficile à obtenir sous forme anhydre.

On a également réalisé des cellules dans lesquelles la surface du semi-conducteur en contact avec la solution électrolytique est recouverte à l'aide d'un film transparent mince de manière à contrôler les phénomènes de corrosion à l'interphase, KOHL et al ont décrit dans la revue Electrochem. Soc. 124, 225, 1977 l'influence d'un dépôt d'oxyde tel que le dioxyde de titane de bande interdite très large donc stable. NAKATO et al dans la revue "Chem. Letters, 863 - 86, 1975 ont proposé de protéger GaP(n) par un dépôt de métal (or) d'une épaisseur de 30 nm. Les études citées par NOZIK dans la revue "Ann.Rev. Phys. Chem. 29, P. 189-222 (1978) ont montré que le film transparent doit être d'une épaisseur suffisante pour empêcher toute photodécomposition du semi-conducteur. Les résultats obtenus ne sont pas concluants car ces épaisseurs ne permettent pas le transport des porteurs minoritaires (\bar{e} , trous) engendrés par l'éclairement d'une jonction fabriquée à l'aide de semi-conducteurs de faible largeur de bande interdite. Ainsi, il a été évalué que l'épaisseur critique empêchant tout transport des

porteurs minoritaires est égale à 50 nm. On pourrait envisager d'utiliser des épaisseurs moindres, mais il est plus difficile de réaliser des recouvrements continus de la surface du semi-conducteur, ce qui a pour inconvénient de ne pas éviter la corrosion et/ou la photocorrosion.

5 Le but de la présente invention est de mettre à la disposition de l'homme de l'art un nouveau procédé de traitement d'un semi-conducteur évitant sa dégradation électrochimique ou photoélectrochimique en présence d'un électrolyte aqueux ou non.

L'invention a pour objet un procédé de traitement anticorrosion d'un
10 semi-conducteur de type n ou p équipant une cellule photoélectrochimique dans laquelle le semi-conducteur est en contact avec une solution électrolytique aqueuse ou non, caractérisé en ce qu'on dépose sur la surface à immerger d'un semi-conducteur amorphe, mono ou polycristallin ou fritté une couche homogène de monoxyde de silicium.

15 L'épaisseur de la couche de monoxyde de silicium est de l'ordre de 5 - 200 nm.

Le monoxyde de silicium est constitué par une solution solide de silicium dans la silice.

Le semi-conducteur est représenté par le silicium mono-ou polycristal-
20 lin ou fritté et on dépose le monoxyde de silicium par évaporation sous vide à température élevée.

L'électrolyte est représenté par une solution aqueuse de PH variable de LiClO_4 ou par une solution non aqueuse d'un électrolyte à base d'ammoniacate d'halogénure alcalin MX, $x\text{NH}_3$ de PH variable, où x représente un
25 nombre de mole, M un métal alcalin ou l'ion ammonium, et X un halogène. Dans le cas où $\text{M}=\text{Na}^+$, $\text{X}=\text{I}^-$ x est compris entre 3 et 3,5 à température ordinaire.

Il est démontré que le monoxyde de silicium ne peut exister à l'état solide car il est, dans cet état, thermodynamiquement instable à toute tem-
30 pérature. Ce monoxyde de silicium, qui comme indiqué est une solution solide de silicium dans la silice est préparé par réduction de la silice par le carbone, le silicium, les siliciures, l'hydrogène, ou encore par réduction des oxydes métalliques par le silicium ou réduction des silicates par le silicium ou le carbone. Dans l'invention, on a utilisé le produit vendu par la Société
35 "MERK" sous la marque "PATINAL".

Le semi-conducteur est ainsi protégé contre la corrosion chimique ou électrochimique (réaction d'oxydation ou de réduction) et la photocorrosion et peut être utilisé dans les cellules électrochimiques de transformation de

l'énergie lumineuse en énergie chimique, par exemple lors de l'électrolyse dissociante de l'eau ou de tout autre solvant, ou de transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Le procédé selon l'invention est applicable à tous les semi-conducteurs utilisables dans une cellule photoélectrochimique. Parmi ceux-ci, on peut citer à titre d'exemple : les oxydes tel l'oxyde cuivreux, les éléments au degré d'oxydation zéro tels le silicium et le germanium, les composés comme les phosphures, GaP, InP, $Ga_x In_{1-x}P$ et les arséniures Ga As qu'ils soient de type n ou p.

10 Le dépôt de la couche de monoxyde de silicium sur la surface du semi-conducteur est réalisé de la manière suivante. Les différents échantillons de semi-conducteurs sont d'abord polis mécaniquement puis découpés. Ces échantillons sont ensuite placés dans une enceinte à vide par exemple un tube de silice très pure soigneusement dégazé. Cette enceinte renferme également un
15 creuset en molybdène contenant le monoxyde de silicium. On fait un vide de l'ordre de 10^{-7} mm de mercure et on chauffe le creuset à une température de l'ordre de $1500^\circ C$. Dans ces conditions opératoires, le monoxyde est vaporisé et il se dépose sur le semi-conducteur à raison d'une épaisseur de 50nm par quart d'heure. Il est ainsi possible d'obtenir l'épaisseur désirée en adap-
20 tant les conditions opératoires.

Pour tester les semi-conducteurs fabriqués selon l'invention, on utilise une cellule électrochimique dont l'électrolyte est soit un ammoniacate liquide soit une solution aqueuse. On opère à la température ambiante et sous pression voisine de la pression atmosphérique. L'ammoniacate utilisé
25 est une solution très concentrée d'un sel minéral soluble dans de l'ammoniac liquide par exemple un halogénure alcalin. La solution électrolytique est ainsi en équilibre avec l'ammoniac gazeux sous une pression très inférieure à la pression de vapeur saturante de ce gaz à la même température. A titre
d'exemple on peut utiliser l'ammoniacate d'iodure de sodium NaI, xNH_3 qui
30 est liquide à $19^\circ C$ pour un nombre de mole x compris entre 3 et 3,5. Alors que l'ammoniac liquide est un solvant moyennement dissociant, l'ammoniacate est comparable à un sel fondu ; son ionisation est très importante et c'est un bon conducteur. On prépare l'ammoniacate en plaçant l'halogénure alcalin très pur dans une atmosphère d'ammoniac. L'ammoniac utilisé est obtenu
35 anhydre par distillation sur l'amidure de potassium ; l'halogénure alcalin est déshydraté sous vide à $150^\circ C$.

L'invention sera mieux comprise à la lumière de la description qui va suivre de modes de réalisation particuliers donnés à titre d'illustration.

La figure 1 représente le schéma de montage d'une cellule photoélectrochimique.

La figure 2 illustre la variation du photocourant I_{ph} en fonction du photopotentiel, c'est-à-dire la caractéristique de la photopile.

5 La figure 3 représente les voltammogrammes d'une électrode non-protégée et protégée par le monoxyde de silicium.

La figure 4 représente les voltammogrammes comparatifs d'électrodes protégée et non protégée placées dans un électrolyte aqueux.

10 La figure 5 représente la variation du photocourant en fonction du temps d'électrodes protégée et non protégée en milieu aqueux à pH \gg 7.

Pour évaluer la durée de vie du semi-conducteur fabriqué selon l'invention, on utilise la cellule électrochimique représentée sur la Fig. 1. Cette cellule comprend une enceinte (1) munie d'une fenêtre (2) en silice par laquelle on éclaire la surface du semi-conducteur. A l'intérieur de
15 l'enceinte, on place une électrode (3) constituée par un barreau de semi-conducteur, ici le silicium monocristallin, protégé par une couche de monoxyde de silicium.

La contre électrode (4) est constituée par une grille de platine de grande surface. L'électrode de référence est placée dans un compartiment
20 séparé de la solution électrolytique par un fritté ; elle est composée d'un sel d'argent dans lequel plonge un fil d'argent. La lumière incidente crée un photopotentiel qui entraîne le passage d'un photocourant. Bien entendu, l'énergie lumineuse $h\nu$ doit être supérieure à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur.

25 L'éclairement de l'électrode est assuré par une lampe à arc au xénon de 150W. Un monochromateur à réseau interchangeable de haute résolution muni d'un balayage linéaire en longueur d'onde permet d'obtenir une lumière monochromatique. Un modulateur de lumière de fréquence 143 Hz, associé à un détecteur de phase programmée donne directement le photocourant I_{ph} produit
30 dont on a représenté la variation en fonction de E_{ph} sur la figure 2

Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ ; la concentration des ions argent de la solution de sel d'argent est de 5.10^{-3} M. Dans ces conditions, on a :
Eréf dans NaI 3, 3NH₃ à 20°C = -0,27 V/ENH dans l'eau (ENH : électrode normale à hydrogène).
35

Sur la figure 2, on a représenté l'évolution du photocourant en fonction du photopotentiel ; la courbe permet de caractériser l'aptitude de la jonction à fonctionner comme générateur d'énergie électrique.

- 5 -

Cette courbe est obtenue en faisant varier la résistance sur la figure 1. Pour un point de fonctionnement (A) du générateur, la puissance W_A de la pile est donnée par : $W_A = i_A \times E_A$

Le rendement de photoconversion peut être calculé par la relation $R = W_A / W_L$ où W_L représente la puissance lumineuse incidente. Le rendement peut être augmenté en agissant sur E_{ph} et/ou en diminuant la résistance interne de la cellule en choisissant par exemple des semi-conducteurs de résistivité faible.

Comme indiqué précédemment le semi-conducteur peut être de type n ou p. Parmi ceux-ci, on préfère le silicium de type p qui est un matériau abondant présentant une largeur de bande interdite $E_{bi} = 1,1$ eV.

Sur la figure 3, on a représenté les courbes de l'intensité en fonction du potentiel. On équipe la cellule décrite à la figure 1 d'abord avec une électrode de type p non protégée par du monoxyde de silicium puis avec une électrode protégée par une couche de monoxyde de silicium de 180 nm d'épaisseur. L'électrolyte utilisé est constitué d'ammoniacate d'iodure de sodium, le nombre de mole d'ammoniac étant égal à 3,3 ; les mesures sont effectuées à 20°C. Les courbes en trait plein et en pointillés correspondent respectivement aux mesures effectuées dans le noir et en lumière blanche. Les courbes 1a et 1b sont obtenues avec une électrode non recouverte par SiO et les courbes 2a et 2b avec une électrode protégée par SiO.

Dans le noir, on constate qu'un brusque courant cathodique apparaît à partir de -2V et que les courbes 1a et 2a se superposent. Il en résulte que la couche de monoxyde de silicium ne modifie pas le comportement de la cellule photoélectrochimique. Les propriétés essentielles du silicium de type p sont donc conservées.

En lumière blanche avec ou sans SiO, le photocourant est détectable à partir de -1,5 V. L'influence de l'électron solvaté apparaît nettement vers -1,7 V ; le photocourant est alors moins élevé, environ 20% en valeur absolue quand l'électrode est protégée (courbe 2b) que lorsque celle-ci n'est pas protégée (courbe 1b).

Le photopotentiel sous irradiation en lumière monochromatique de 540nm et de faible puissance (10 milliwatt/cm²) de l'électrode de silicium de type p recouverte ou non de silicium vaut sensiblement 0,070 V.

Les figures 4 et 5 montrent les résultats obtenus avec un électrolyte aqueux contenant LiClO₄, 1M et permettent de rendre compte de l'avantage de l'électrode selon l'invention. Sur la figure 4, on a tracé sous éclaircissement les courbes de l'intensité en fonction du potentiel.

- 6 -

L'électrode est en silicium de type n. Les courbes 1 et 2 sont obtenues avec une électrode non protégée respectivement à pH 7 et 12 et les courbes a et b avec une électrode protégée par une couche de 180 nm de monoxyde de silicium respectivement à pH 7 et 12. En comparant les courbes 1 et 2, on constate que le photocourant est inhibé et diminue lorsque le pH devient basique. La photocorrosion intervient et l'électrode se dégrade lentement. Par contre, lorsque l'électrode est protégée, les courbes a et b obtenues sont voisines et le photocourant n'est pas inhibé lorsque le pH devient basique. On note même une légère augmentation de celui-ci. Il s'ensuit qu'aucune photocorrosion ne se produit lorsque l'électrode est protégée par un revêtement de SiO₂.

La figure 5 illustre à potentiel constant la variation du photocourant en fonction du temps ; on constate que le courant est très instable (courbe en pointillés) lorsque l'électrode n'est pas protégée. En revanche, lorsque l'électrode est protégée par une couche de 180 nm de monoxyde de silicium, le photocourant est très stable en fonction du temps (courbes en trait plein) quel que soit le potentiel. En outre, bien qu'il se dégage de l'hydrogène à la surface de l'électrode protégée, on a constaté que celle-ci restait intacte même après 120 Heures d'éclairement en lumière blanche sous une puissance lumineuse de 1W/cm². Aucune dégradation du revêtement n'a été constatée à -1,4 volt.

- 7 -
R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé de traitement anticorrosion d'un semi-conducteur de type n ou p équipant une cellule photoélectrochimique dans laquelle le semi-conducteur est en contact avec une solution électrolytique aqueuse ou non, caractérisé en ce qu'on dépose sur la surface à immerger d'un semi-conducteur 5 amorphe, mono-ou polycristallin ou fritté, une couche homogène de monoxyde de silicium.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de monoxyde de silicium est de l'ordre de 5-200 nm.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le 10 monoxyde de silicium est constitué par une solution solide de silicium dans la silice.
- 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le semi-conducteur est représenté par le silicium mono-ou polycristallin ou fritté et en ce qu'on dépose le monoxyde de silicium par évaporation sous vide à 15 température élevée.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'électrolyte est représenté par une solution aqueuse de LiClO_4 de pH variable.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'électrolyte est représenté par une solution non aqueuse 20 d'ammoniacate d'halogénure alcalin MX , $x\text{NH}_3$ de pH variable où x représente un nombre de mole, M un métal alcalin ou bien l'ion ammonium et X un halogène.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le métal 25 alcalin est représenté par le sodium, l'halogène par l'iode, x étant, à température ordinaire, compris entre 3 et 3,5.

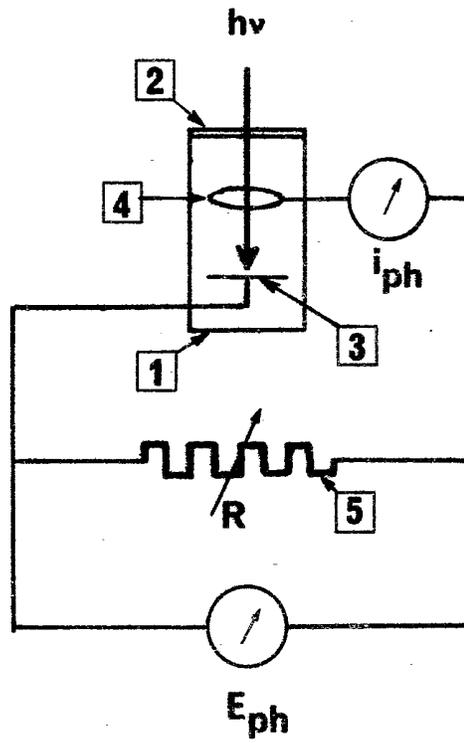


FIG 1

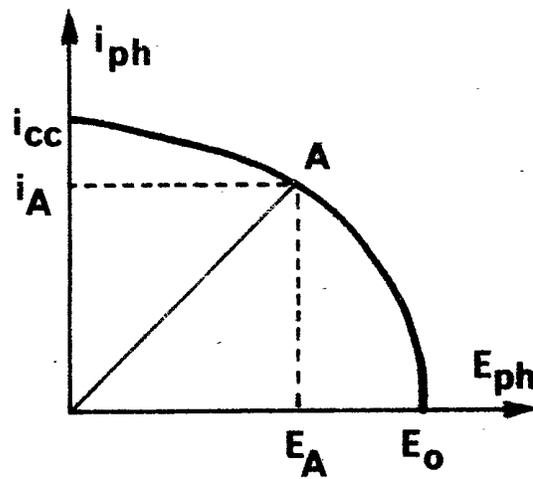


FIG 2

FIG 3

