



HAL
open science

Étude de jonctions photovoltaïques n-GaAs/électrolytes : modifications de surface, transferts de charges et stabilisation vis à vis de la photocorrosion

Hamadi Mathlouthi

► To cite this version:

Hamadi Mathlouthi. Étude de jonctions photovoltaïques n-GaAs/électrolytes : modifications de surface, transferts de charges et stabilisation vis à vis de la photocorrosion. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1983. Français. NNT: . tel-04552733

HAL Id: tel-04552733

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04552733v1>

Submitted on 19 Apr 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

T H E S E présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- Paris 6 -

spécialité : PHYSIQUE

mention : SCIENCES DES MATERIAUX

par Monsieur MATHLOUTHI Hamadi

Sujet de la thèse : *Etude de jonctions photovoltaïques n - GaAs/électrolytes :
modifications de surface, transferts de charges et
stabilisation vis à vis de la photocorrosion.*

soutenue le 27 Juin 1983

devant la Commission composée de :

M. J.F. PETROFF

Président

M. P. CLECHET

examineur

M. M. FROMENT

"

M. H. CACHET

"

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie "Groupe n° 4 du C.N.R.S.", associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Je suis très reconnaissant à Monsieur le Directeur M. FROMENT de m'y avoir accueilli.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur J.F. PETROFF qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur P. CLECHET qui a bien voulu s'intéresser à ce travail.

Je remercie Mademoiselle R. CALSOU qui a participé à l'interprétation des diagrammes de diffraction électronique dans ce travail.

Ma reconnaissance est très grande à l'égard de Monsieur H. CACHET qui m'a initié avec patience et efficacité à la physique des interfaces solide-liquide.

Je n'oublie pas les conversations multiples et fructueuses que nous avons eu ensemble pour mener à bien cette étude. Je désire ici lui exprimer sans réserve ma profonde gratitude.

J'adresse tous mes remerciements à l'ensemble du personnel scientifique et technique et particulièrement à M. S. MAURO et M. BULLIER.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : PRINCIPE DU FONCTIONNEMENT DE LA JONCTION</u>	
<u>SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE</u>	3
I - 1 La jonction semiconducteur/électrolyte dans le noir ...	3
I - 2 La jonction semiconducteur/électrolyte sous éclairnement	5
I - 3 Photocorrosion et stabilité de la jonction	6
I - 4 Schéma électrique équivalent de la jonction semiconduc- teur/électrolyte	9
<u>CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	12
II - 1 Montage expérimental	12
II - 2 Préparation de l'électrode semiconductrice	14
II - 3 Préparation de l'électrolyte	16
<u>CHAPITRE III: COMPORTEMENTS DES JONCTIONS n-GaAs/ELECTROLYTES NON</u>	
<u>STABILISEES</u>	17
III - 1 Introduction	17
III - 2 La jonction avant photocorrosion	17
III - 3 La jonction en régime de photocorrosion	20
III - 3 - 1 Résultats expérimentaux	20
III - 3 - 2 Discussion de V_{sc} (V)	31
III - 3 - 3 Modélisation de la photoréponse de la jonction .	32
III - 3 - 4 Discussion du modèle	36
<u>CHAPITRE IV: COMPORTEMENT DES JONCTIONS n-GaAs/ELECTROLYTES STABILI-</u>	
<u>SEES PAR UN COUPLE REDOX</u>	38
IV - 1 Introduction	38
IV - 2 Résultats expérimentaux	40
IV - 2 - 1 La jonction dans l'obscurité	40
IV - 2 - 2 La jonction sous éclairnement	40
IV - 3 Discussion de la stabilisation	46
<u>CONCLUSION</u>	53
<u>ANNEXE</u>	55
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	59

I N T R O D U C T I O N

L'électrochimie des semiconducteurs fait l'objet de nombreux travaux depuis plus de 25 ans. Toutefois ce n'est qu'au cours des dix dernières années qu'un intérêt croissant s'est manifesté pour cette discipline en tant que filière possible pour la conversion et le stockage photoélectrochimique (PEC) de l'énergie solaire. Les premiers travaux ont été consacrés aux jonctions semiconducteur/électrolyte utilisant un matériau extrêmement stable, le dioxyde de titane. Ceci-ci a un gap élevé, il est mal adapté au spectre visible. Le rendement obtenu était trop faible. Dans la perspective de la conversion PEC de l'énergie solaire, l'intérêt des chercheurs s'est porté vers des matériaux semiconducteurs de plus faible largeur de bande interdite, la valeur optimale étant 1,4 eV. Ainsi avec une photoélectrode d'arséniure de gallium monocristallin, un rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique supérieure à 10% a été obtenu, ce rendement étant encore plus élevé que 5% obtenu avec des matériaux polycristallins et d'autres rappelés dans le chapitre I de ce travail. Ces résultats montrent l'intérêt de la filière photoélectrochimique et justifient les efforts de recherche qui lui sont consacrés dans le monde entier. Outre la recherche de matériaux économiquement intéressants, le problème majeur à l'heure actuelle est celui de la durée de vie limitée des jonctions performantes. L'espérance de vie est, dans les meilleurs des cas, de l'ordre de l'année, ce qui est encore insuffisant. La limitation vient essentiellement de la photocorrosion du semiconducteur. Plusieurs études ont été entreprises pour en améliorer la stabilité. Elles sont résumées dans le chapitre I.

Dans une cellule PEC, le processus de photocorrosion se déroule simultanément avec l'oxydoréduction d'un couple redox en solution dans l'électrolyte. Ces deux réactions contribuent au photocourant traversant la jonction, leurs contributions relatives dépendant pour une large part de facteurs cinétiques. C'est pourquoi une grande partie de ce travail est consacrée à l'étude de la cinétique de photocorrosion de n-GaAs et à sa modélisation (chapitre III). Cette étude a été effectuée en milieu acide ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) et en milieu basique (1 M KOH). Si la cinétique de la réaction redox à l'interface semiconducteur/électrolyte est connue par ailleurs, il devient possible de prévoir les conditions de stabilisation d'une jonction PEC en fonction de divers paramètres de fonctionnement (PH, taux d'éclairement, concentration en espèce redox...). Une telle discussion est présentée dans le quatrième et dernier chapitre. Il porte sur n-GaAs stabilisé par le système Fe(II)/Fe(III) complexé par l'ion citrate. Ce couple redox a été retenu en raison d'abord de la relative simplicité de sa mise en oeuvre, ensuite parce que certaines informations existent dans la littérature sur son action stabilisante. Ce système constitue un test des modèles cinétiques élaborés dans ce travail et de leur aptitude à prévoir le facteur de stabilisation de la jonction, c'est-à-dire le rapport entre le courant redox et le courant total à travers la jonction. Les techniques expérimentales utilisées sont décrites dans le chapitre II.

C H A P I T R E I

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA JONCTION SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE

I - 1 LA JONCTION SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE DANS LE NOIR

Contrairement aux jonctions solide/solide, la réalisation d'une jonction semiconducteur/électrolyte est très simple. Il suffit de plonger un semiconducteur dans un électrolyte. Lors de la mise en contact, il s'effectue un échange électronique entre les deux milieux jusqu'à l'égalisation des potentiels chimiques [1] ; ceci se traduit pour le semiconducteur par la courbure de ses bandes d'énergie au voisinage de la surface. La différence des concentrations des porteurs de charges dans les deux milieux (10^{16} à 10^{19} porteurs/cm³ dans le semiconducteur, 10^{20} à 10^{21} ions/cm³ dans l'électrolyte) fait apparaître une dissymétrie électrique entre le semiconducteur et l'électrolyte. La couche où se concentre la charge ionique du côté de l'électrolyte, appelée couche de Helmholtz, est de quelques Å d'épaisseur. La charge d'espace du côté du semiconducteur s'étend sur 1000 Å environ.

Du point de vue énergétique, le semiconducteur est caractérisé par son niveau de Fermi et l'électrolyte par son potentiel redox. La figure 1 donne le schéma énergétique d'une jonction semiconducteur/électrolyte dans le noir. Notons d'abord que la détermination des potentiels électriques de chaque élément de la jonction semiconducteur/électrolyte se fait par comparaison au potentiel électrique d'une électrode de référence, qui est dans notre cas une électrode au Calomel en solution saturée de KCl, (SCE). Si l'on applique par rapport à cette référence une polarisation égale à V_{FB} , on peut annuler la courbure des bandes ; c'est la situation dite de bandes plates. La détermination du diagramme énergétique nécessite de connaître V_{FB} . Pour cela, on se place dans l'hypothèse de Mott-Schottky. On suppose qu'à partir d'une courbure des bandes suffisante (quelques $\frac{kT}{q}$), la surface du semiconducteur est totalement désertée par ses porteurs majoritaires. Compte tenu de la différence d'extension spatiale entre les charges d'espace côté semiconducteur et côté électrolyte, on peut négliger la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz [2]. Dans ces conditions, la capacité différentielle de la charge d'espace dans le semiconducteur, C_{sc} est telle que [3] :

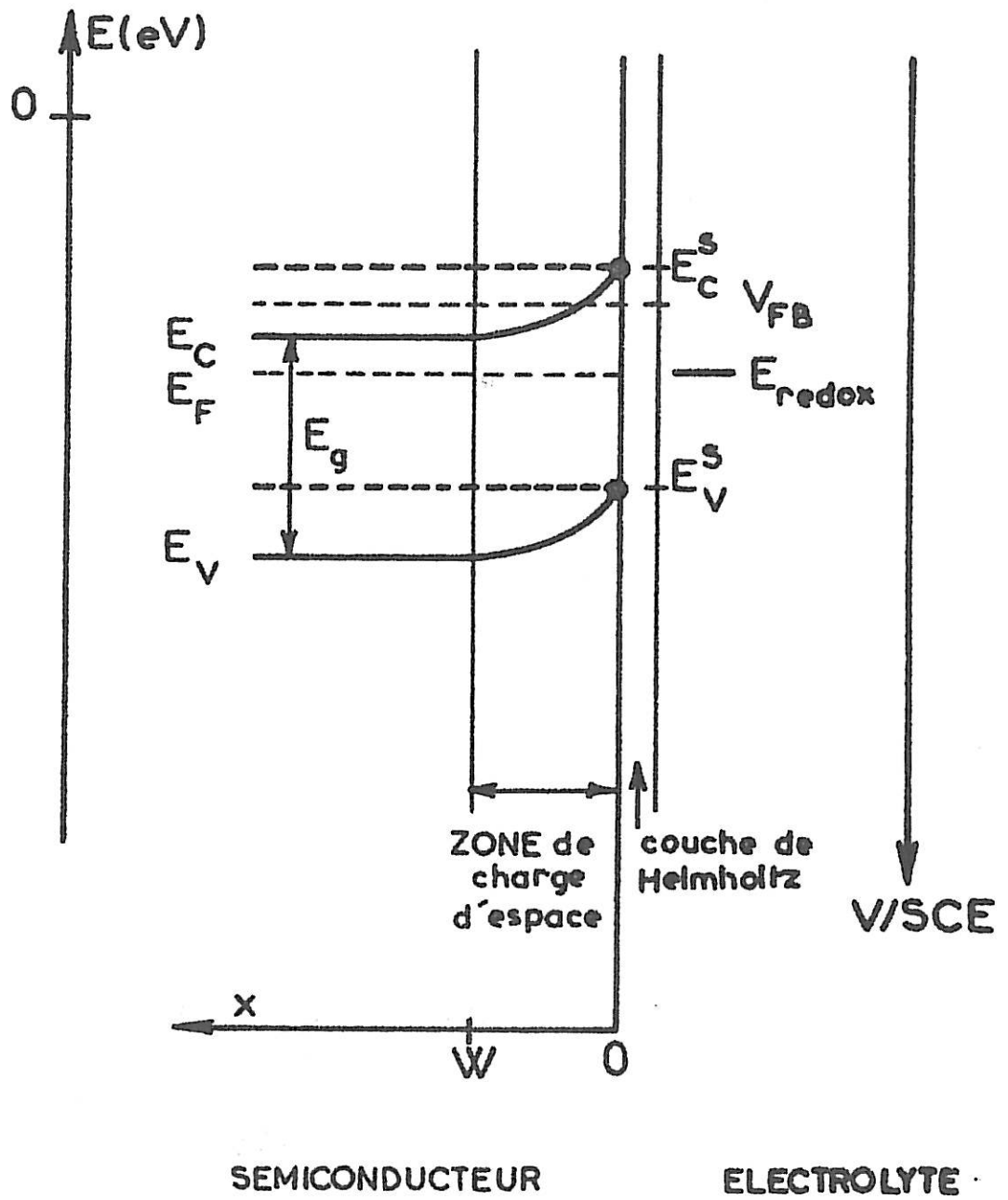


FIG.1
SCHEMA ENERGETIQUE

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_D} \right) \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{q} \right) \quad (I.1)$$

où V est le potentiel de l'électrode semiconductrice par rapport à l'électrode de référence (SCE), ϵ : la constante diélectrique du semiconducteur, ϵ_0 : la permittivité du vide, q : la charge de l'électron, N_D : la concentration en donneurs, k : la constante de Boltzmann, T : la température absolue. La relation (I.1) montre que la courbe $C_{sc}^{-2} = f(V)$ est une droite et qu'en l'extrapolant à $C_{sc}^{-2} = 0$, on obtient alors la valeur de V_{FB} à $\frac{kT}{q}$ près. La détermination expérimentale de $C_{sc}^{-2} = f(V)$ consiste à extraire la capacité différentielle de la charge à partir du relevé des spectres d'impédance expérimentaux à différents potentiels. Aux chapitres III et IV, nous donnerons des exemples de détermination de V_{FB} pour les différentes jonctions que nous avons étudiées. Ce potentiel V_{FB} représente le niveau de Fermi E_F du semiconducteur dans la situation de bandes plates et permet de calculer la position des bord de bandes. Le niveau E_c^s correspondant au bas de la bande de conduction, à la surface, est donné par :

$$E_c^s - E_F = kT \text{ Log } \frac{N_C}{N_D} .$$

Dans cette expression, N_C représente la densité effective d'états dans la bande de conduction. Connaissant la largeur E_g de la bande interdite du matériau, on en déduit la position E_v^s du sommet de la bande de Valence à la surface par :

$$E_g = E_c^s - E_v^s .$$

Pour GaAs, on a $E_g = 1,43$ eV [3]. Dans l'obscurité, il n'y a pas de porteurs minoritaires. Pour des potentiels plus positifs que V_{FB} , il n'y aura pratiquement pas de porteurs majoritaires à la surface. Le courant est nul. Aux faibles courbures de bandes, on observe un courant mettant en jeu des électrons de la bande de conduction; cette réaction correspond à la réduction d'une espèce en solution.

I - 2 LA JONCTION SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE SOUS ECLAIREMENT

Lorsque l'on éclaire cette jonction avec une lumière d'énergie supérieure à la largeur E_g de la bande interdite du semiconducteur, on crée dans celui-ci des paires électron-trou qui se séparent sous l'effet du champ électrique régnant dans la zone de charge d'espace. L'équilibre est perturbé, engendrant un excès Δn pour les électrons et Δp pour les trous. Pour un semiconducteur de

type n, on a : $\Delta n \ll n_0 = N_D$ et $\Delta p \gg P_0$ où n_0 et P_0 sont respectivement les concentrations à l'équilibre des électrons et des trous. Du fait de la présence du champ électrique dans la région de charge d'espace (SCR), les charges positives sont entraînées vers la surface. L'effet de l'éclairement est d'augmenter considérablement la concentration des trous à la surface; ceux-ci peuvent alors participer à diverses réactions :

- a) réaction de transfert avec un couple redox en solution.
- b) photocorrosion du semiconducteur lui-même.
- c) recombinaison non radiative d'un trou avec un électron en surface.

La réaction c) correspond à une consommation des trous en surface sans transfert de charges vers l'électrolyte. Par contre les réactions a) et b) donnent lieu à un photocourant mesurable qui se superpose au courant dans l'obscurité. Ce photocourant apparaît à des potentiels plus anodiques que le potentiel de bandes plates. La montée du courant est suivie par un pseudoplateau dont la hauteur est essentiellement fixée par le flux de photons incidents sur l'électrode. La réaction c) peut être l'un des facteurs retardant l'apparition du photocourant. La réaction a) est celle intéressante pour la conversion photoélectrochimique (PEC) de l'énergie lumineuse. Par contre, la réaction b) correspond à la dégradation du semiconducteur. Elle peut avoir lieu simultanément avec la réaction redox. Elle peut contribuer ainsi à limiter la durée de vie des dispositifs de conversion PEC de l'énergie lumineuse.

I - 3 PHOTOCORROSION ET STABILITE DE LA JONCTION

La photocorrosion étant actuellement le principal problème à résoudre pour une exploitation des dispositifs PEC, diverses études ont été entreprises que nous allons brièvement passer en revue. Une première solution consiste à utiliser des matériaux peu corrodables tels que les oxydes semiconducteurs à grand gap. L'exemple le plus connu est celui de TiO_2 qui offre une très bonne stabilité en milieu aqueux [4]. L'inconvénient d'une grande largeur de bande interdite est la mauvaise adaptation au spectre solaire. Un gap de 3 eV correspond à un seuil d'absorption situé à 410 nm [$\lambda(\text{nm}) = 1240/E_g(\text{eV})$], ce qui revient à ne pas prendre en compte la majeure partie du spectre solaire. Récemment, LEMASSON et Coll. ont montré qu'il était possible de réduire partiellement cet inconvénient en considérant des alliages du type $Ti_x V_{1-x} O_2$. Ces matériaux ont un gap voisin de 2 eV tout en semblant conserver les qualités de stabilité

de TiO_2 . Toutefois les auteurs font remarquer que ces alliages seraient éventuellement utilisables en photoélectrolyse mais non à la production d'énergie électrique [5].

Une autre classe de matériaux pratiquement peu corrodables est constituée par les composés lamellaires, tels que MoS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 . Cette voie a été particulièrement explorée par Tributsch [6]. Pour de tels matériaux, le processus de photoexcitation des électrons (transition $d \rightarrow d$) ne met pas en jeu la rupture de liaisons indispensables à la cohésion du cristal. Ceci favorise a priori la stabilité. Ainsi une photopile $MoSe_2/I^-/I_2/C$ a fonctionné pendant 10 mois sans perte de performances avec un rendement de 4% sous éclairement solaire [6]. Un travail récent a mis en évidence l'influence de la qualité de la surface sur le rendement et les difficultés pour y parvenir [7]. Avec certains cristaux de $n-WSe_2$ et $n-MoSe_2$ utilisés comme photoanodes, des rendements de conversion de respectivement 10,2 et 9,4% ont toutefois été obtenus sous éclairement solaire [8].

Une autre voie, si l'on veut utiliser des semiconducteurs à faible gap facilement corrodables, consiste soit à employer un électrolyte non aqueux, soit avoir recours à une modification de la surface du matériau semiconducteur. Si l'utilisation d'un électrolyte non aqueux apporte une certaine amélioration de la stabilité, on constate parallèlement un transfert de charges plus difficile [9] et une sensibilité de la réponse photoélectrochimique aux traces d'eau [10]. Par ailleurs, si l'on peut espérer obtenir des tensions en circuit ouvert plus élevées qu'en milieu aqueux, le rendement à fort courant sera limité par la plus grande résistivité de l'électrolyte. A titre d'exemple, on peut citer une étude récente sur la jonction $n-GaAs/I_3^-/I^-$ dans l'acétonitrile (CH_3CN) pour laquelle une bonne stabilité est observée mais avec un rendement de conversion de l'énergie solaire ne dépassant pas 3,4% [11]. Parmi les solvants non aqueux, l'ammoniac semble offrir des perspectives intéressantes, qui donnent lieu actuellement à un certain nombre de travaux [12]. Les modifications de la surface de l'électrode semiconductrice consiste essentiellement à la recouvrir par un film d'un matériau stable et conducteur électronique. Ce peut être un film constitué par un métal, un semiconducteur dégénéré à large bande interdite ou un polymère conducteur. HELLER a montré par exemple que la photopile $n-GaAs/metal/électrolyte\ redox/C$ pouvait donner un rendement de conversion de l'énergie solaire de 2 à 6% suivant le métal utilisé (Pt, Au, Rh), le meilleur résultat étant obtenu avec le platine [13]. Cependant la couche métallique doit être mince pour rester trans-

parente vis-à-vis du spectre solaire, non poreuse, mais suffisamment épaisse pour protéger l'électrode. Il y a donc à rechercher un compromis entre une bonne stabilisation et un rendement quantique satisfaisant. Par ailleurs, la photoréponse d'une telle hétérojonction dépendra de la cinétique de transfert des électrons, entre le métal et l'électrolyte et entre la contre-électrode et l'électrolyte. L'intérêt de la protection des semiconducteurs comme Si ou GaAs par des couches semiconductrices dégénérées a été montré dans des travaux récents. GINLEY et Coll. ont montré que n-Si pouvait être protégé efficacement en milieu aqueux par une couche de 2000 à 5000 Å de n-BP [14]. GERISCHER et Coll. ont réussi à améliorer la stabilité de n-Si en milieu aqueux par un dépôt de SnO₂ fortement dopé (800 Å). Malgré la bonne transparence de SnO₂, les rendements de conversion obtenus jusqu'à présent ne dépassent pas 4% avec un facteur de remplissage de seulement 0,37 [15]. Avec les jonctions du type p-InP/V^{2+/3+} [16], [17] et p-Si/V^{2+/3+} [18] en milieu HCl la protection cathodique se trouve assurée par une couche d'oxyde naturel formé au contact de l'air et de l'eau. Pour ces systèmes, les rendements de conversion obtenus par ces auteurs sont respectivement 6% pour le silicium et 12% pour p-InP. Noufi et Coll. ont montré qu'un film de polymère électrodéposé sur une photoanode de n-GaAs protège celle-ci contre une photocorrosion en milieu aqueux tout en assurant le transfert électronique [19]. Dans le cas de n-Si, cette technique permet d'éviter la corrosion anodique qui se traduit par un blocage du photocourant [20]. De nombreux problèmes restent encore à résoudre quant à la stabilité du film lui-même dans le temps.

La dernière approche consiste à modifier les propriétés redox de l'électrolyte. En choisissant un couple redox rapide, la réaction de photooxydoréduction de ce couple par les porteurs minoritaires peut être plus favorable que celle de photodécomposition du semiconducteur [21]. Pour illustrer ce principe de stabilisation, on peut considérer la jonction, n-GaAs/Electrolyte. En prenant comme électrolyte seulement une solution de potasse, on voit une énorme dégradation des propriétés PEC de la jonction. Cette décomposition du n-GaAs peut être décrite comme une réaction d'oxydation caractérisée par un potentiel redox de décomposition anodique. L'addition à cet électrolyte d'un système redox rapide comme Se²⁻/Se_n²⁻ supprime pratiquement la corrosion du matériau [22]. En conversion de l'énergie solaire, ce type de jonction donne des rendements de 9 à 12% avec des durées de vie de 2 mois environ [22], [23]. Le choix du couple redox résulte tout d'abord de considérations thermodynamiques. Pour une photoanode,

il faut que le potentiel redox du couple soit plus négatif que le niveau de décomposition anodique du semiconducteur. Comme l'a signalé GERISCHER, ce critère n'est pas suffisant pour prévoir la stabilité de la jonction. Chaque système doit être étudié séparément, car l'aspect cinétique est souvent prépondérant [21] .

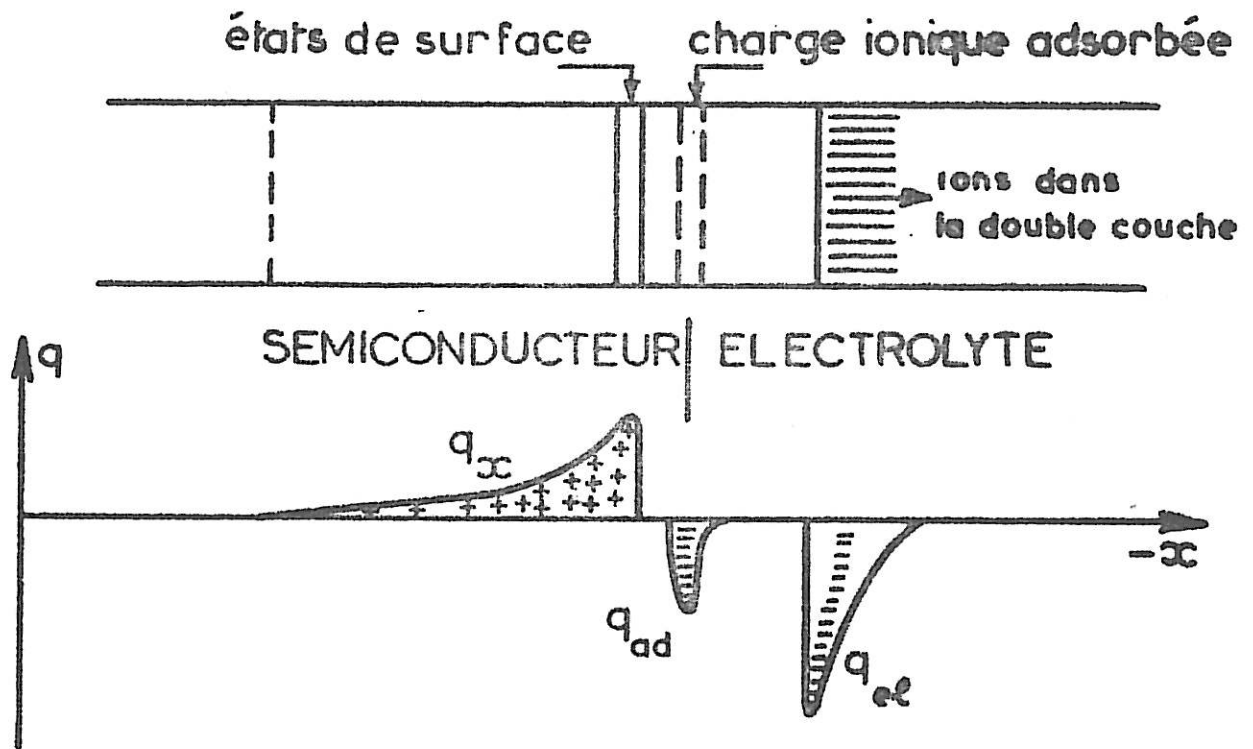
Dans la suite de ce travail, nous examinerons sur l'exemple du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} complexé le mécanisme de stabilisation de n-GaAs en électrolyte aqueux.

I - 4 SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT DE LA JONCTION SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE

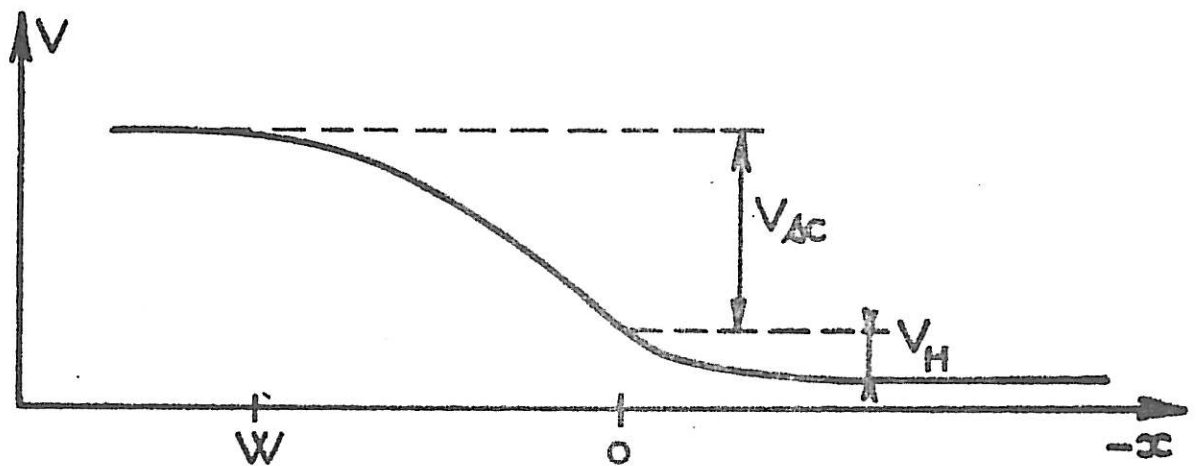
La figure (2.a) schématise la distribution des principaux types de charges qui peuvent exister à l'interface semiconducteur/électrolyte [1] . Cette distribution est en liaison directe avec la variation du potentiel à travers l'interface [figure (2.b)] . Les charges du côté semiconducteur, q_{sc} et q_{ss} , sont soumises à une différence de potentiel égale à la courbure des bandes V_{sc} . Les charges du côté électrolyte, q_{ad} et q_{el} , sont soumises à une différence, de potentiel $V_H = V - V_{sc}$. Une variation de potentiel dV_{sc} à travers la région de charge d'espace fait modifier la charge d'espace de dq_{sc} et la charge d'états de surface de dq_{ss} . On définit ainsi les capacités différentielles de charge d'espace C_{sc} et d'états de surface C_{ss} par :

$$C_{sc} = \frac{dq_{sc}}{dV_{sc}} \quad \text{et} \quad C_{ss} = \frac{dq_{ss}}{dV_{sc}} \quad (I.2)$$

L'échange électronique entre l'intérieur du semiconducteur et les états de surface est assez lent, introduisant ainsi un temps de relaxation $\tau_{ss} = R_{ss} \cdot C_{ss}$. La figure (2.b) indique que le potentiel est pratiquement constant dans tout l'électrolyte et voisin de V_s , potentiel à la surface du semiconducteur V_H à travers la couche de Helmholtz très faible de l'ordre de 20 mV. Bien que la capacité différentielle $C_H = dq_{el}/dV_H$ soit modifiée par la présence d'états électroniques en surface, ou par la présence de charges adsorbées en surface, on peut la supposer constante et très grande ($C_H \approx 5 \text{ à } 20 \mu F/cm^2$). Un schéma électrique équivalent qui représente l'interface semiconducteur électrolyte est donné sur la figure (3-a). La résistance R_F , appelée résistance faradique, traduit le passage d'un courant continu à travers l'interface.

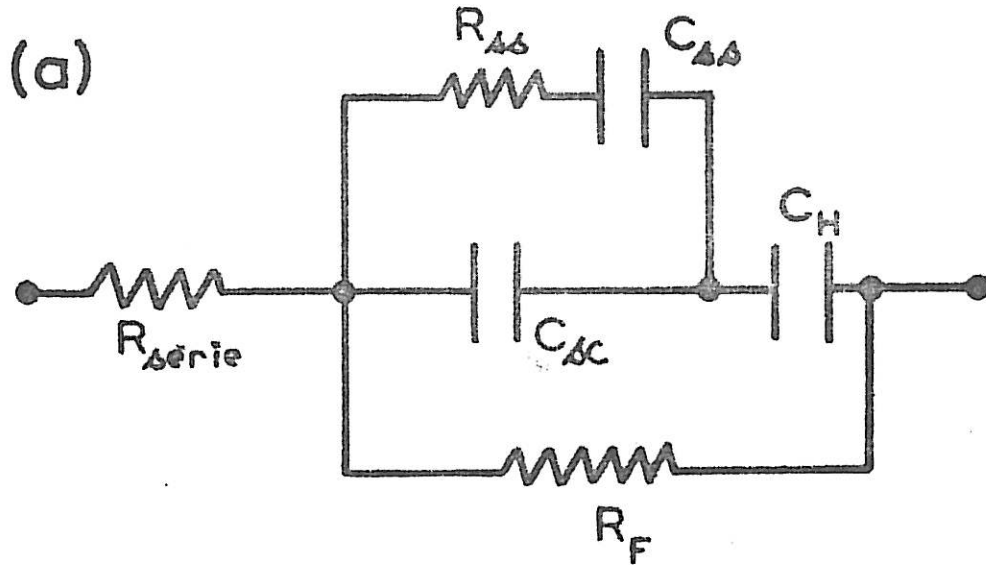


(a) - DISTRIBUTION DE CHARGES
A TRAVERS L'INTERFACE



(b) - VARIATION DU POTENTIEL
A TRAVERS L'INTERFACE

FIG. 2



(b) EN PRESENCE D'UN OXYDE



FIG.3
SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II - 1 MONTAGE EXPERIMENTAL

La figure n°4 représente le montage expérimental que nous avons utilisé. On dispose d'une cellule électrochimique simple à trois électrodes. L'électrode de travail est l'électrode semiconductrice. La contre-électrode est constituée par une grille de platine de grande surface. L'électrode de référence est une électrode au Calomel en solution saturée de KCl (SCE). Un barbotage à l'azote est permanent. L'électrode de travail est disposée verticalement et peut être mise en rotation à l'aide d'un moteur à vitesse réglable couvrant la gamme de 0 à 5000 t/mn. Le potentiel de l'électrode de travail est fixé à l'aide d'un potentiostat réalisé au laboratoire. Deux types de sources lumineuses ont été utilisées. Une lampe à filament de tungstène délivrant une puissance lumineuse maximale de 10 mW/cm^2 et une lampe quartz-Halogène donnant une puissance lumineuse de 100 mW/cm^2 . Pour faire varier l'intensité lumineuse incidente sur la jonction, on intercale des filtres neutres au silicium qui ont la caractéristique de ne pas modifier le spectre lumineux. Les filtres utilisés avaient des transmissions de 8,7%, 26% et 50%. Le courant stationnaire traversant la jonction est mesuré à l'aide d'un milliampèremètre branché dans le circuit de la contre-électrode. Le potentiel de l'électrode semiconductrice par rapport à l'électrode de référence (SCE) est mesuré par un voltmètre à haute impédance.

Les mesures d'impédance utilisent un dispositif développé au laboratoire, basé sur l'utilisation d'un analyseur de fonction de transfert (solartron type 1174). [24]. Par l'intermédiaire du potentiostat, on superpose au potentiel de polarisation de l'électrode de travail, une perturbation sinusoïdale Δv de faible amplitude (quelques mv). La réponse en courant, Δi , de la jonction est proportionnelle à la tension aux bornes de la résistance R [fig 3] placée dans le circuit de la contre-électrode. L'analyseur de fonctions de transfert réalise à une constante près le rapport $\frac{\Delta v}{\Delta i}$ qui représente l'impédance de la jonction autour de son potentiel de polarisation. La gamme de fréquence utilisée pour nos mesures était de 0.1 Hz à 200 KHz. L'appareil solartron est couplé à un microordinateur (Apple II) pour une acquisition automatique des données. Pour

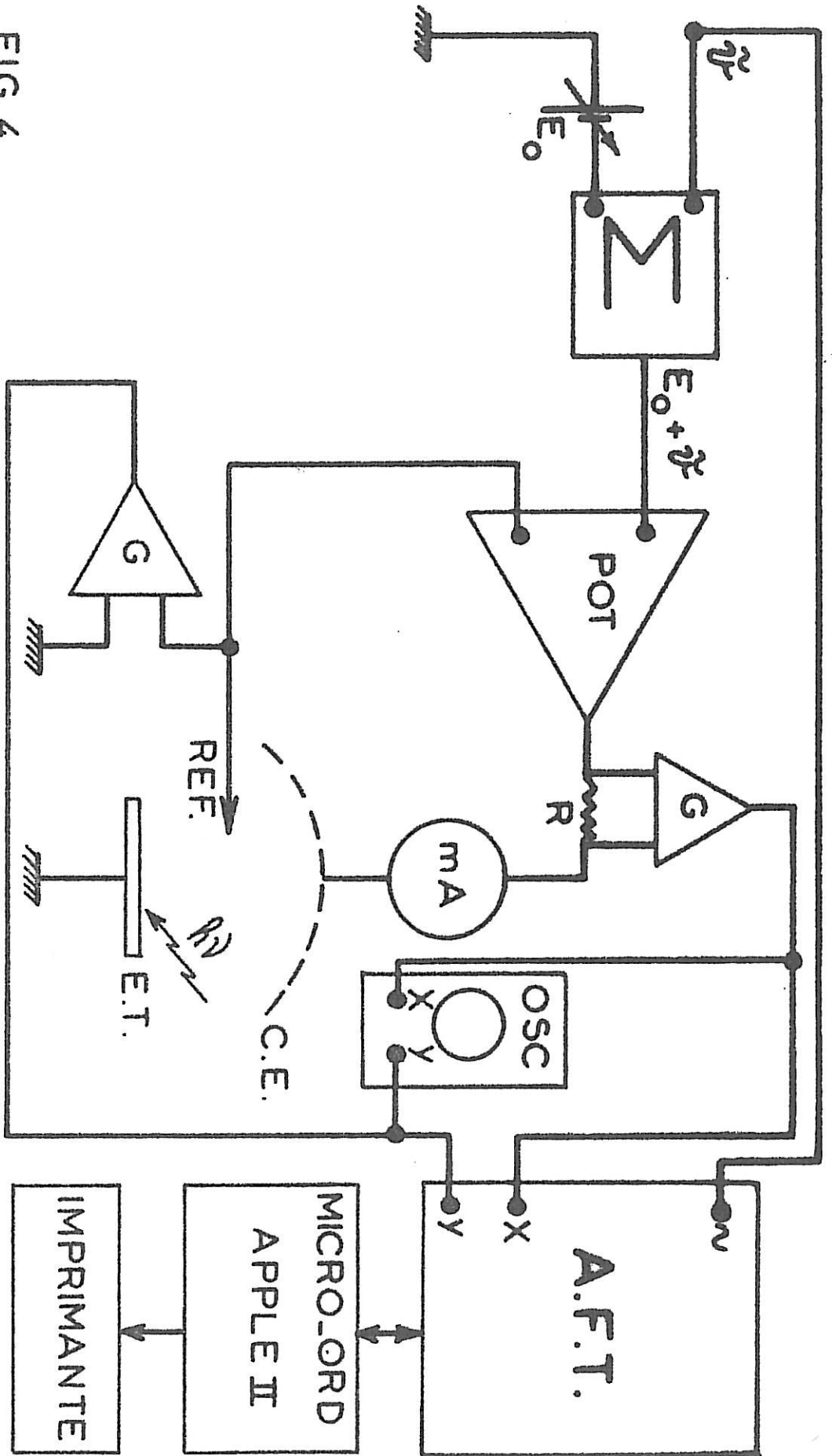


FIG.4

MONTAGE EXPERIMENTAL : A.F.T. : Analyseur de fonction de transfert, SOLARTRON 1174 ; OSC : Oscilloscope de Contrôle ; P.O.T. : Potentiostat comprenant un sommateur (Σ) et deux amplificateurs différentiels (G) de même gain ; R : Résistance pour la mesure du courant alternatif ; mA : mesure du courant continu ; CE : Contre Electrode ; R.E.F. : Electrode de Référence ; E.T. : Electrode de Travail

relever les spectres d'impédance, on utilise un balayage logarithmique de la fréquence, en prenant 4 fréquences par décade. L'exploitation des mesures d'impédance nous a amené à comparer les spectres expérimentaux à la réponse de circuits équivalents dont la nature a été exposée au chapitre I. Cette comparaison modèle-expérience nécessite l'utilisation de techniques d'ajustement sur ordinateur.

II - 2 PREPARATION DE L'ELECTRODE SEMICONDUCTRICE

Les électrodes semiconductrices proviennent de chez R.T.C. Elles se présentent sous la forme de disques de diamètre 6 mm et d'épaisseur 360 μm . Ces électrodes sont des monocristaux de GaAs (Arseniure de Gallium), de type n, d'orientation (100), dopés au silicium ($N_D \approx 1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). La face active de cette électrode a un aspect poli optique obtenu par polissage à l'aide de pâtes diamant de diverses granulométries (0,2 μm à 25 μm) suivi d'un décapage chimique à chaud par un mélange d'acide sulfurique pur, d'eau oxygénée et d'eau, à volumes égaux. La face opposée à cette face active, qu'on appellera la face arrière de l'électrode, est métallisée par évaporation d'or et de germanium dans les proportions en poids, correspondant à l'eutectique Au/Ge (88-12) sur une épaisseur de 0,8 μm . L'électrode semiconductrice est collée par sa face arrière sur un support cylindrique métallique, à l'aide d'une colle à l'argent assurant la conductibilité électrique. Ce support est directement adaptable au dispositif porte-objet du microscope électronique du laboratoire (JEOL 100 B), pour des études de surface par diffraction d'électrons par réflexion. On évite ainsi d'avoir à décoller l'électrode lors de ces études. Pour les mesures d'impédances et le relevé des courbes courant-tension, on protège latéralement l'électrode et son support par de la résine époxyde [fig.5.a]. Pour l'utilisation en électrode à disque tournante, le support est prolongé par un axe cylindrique de quelques cm de longueur. Cet axe est enrobé à l'aide d'un mastic silicone (silastène). L'étude par microscopie électronique des modifications de la surface après maintien de l'électrode dans certaines conditions de polarisation et d'éclairage nous a posé un problème particulier. En effet il faut pouvoir isoler l'électrode pendant le maintien, comme ci-dessus. Il faut, en plus, pouvoir récupérer l'électrode débarrassée de toute matière isolante sans recours à un traitement thermique ou chimique qui pourrait modifier la nature des couches éventuellement formées à la surface. La solution adoptée consiste à enrober l'ensemble, l'électrode, son support et l'axe, par du mastic silicone facilement détachable à l'aide d'une lame de rasoir [fig. 5.b]. Les techniques d'ob-

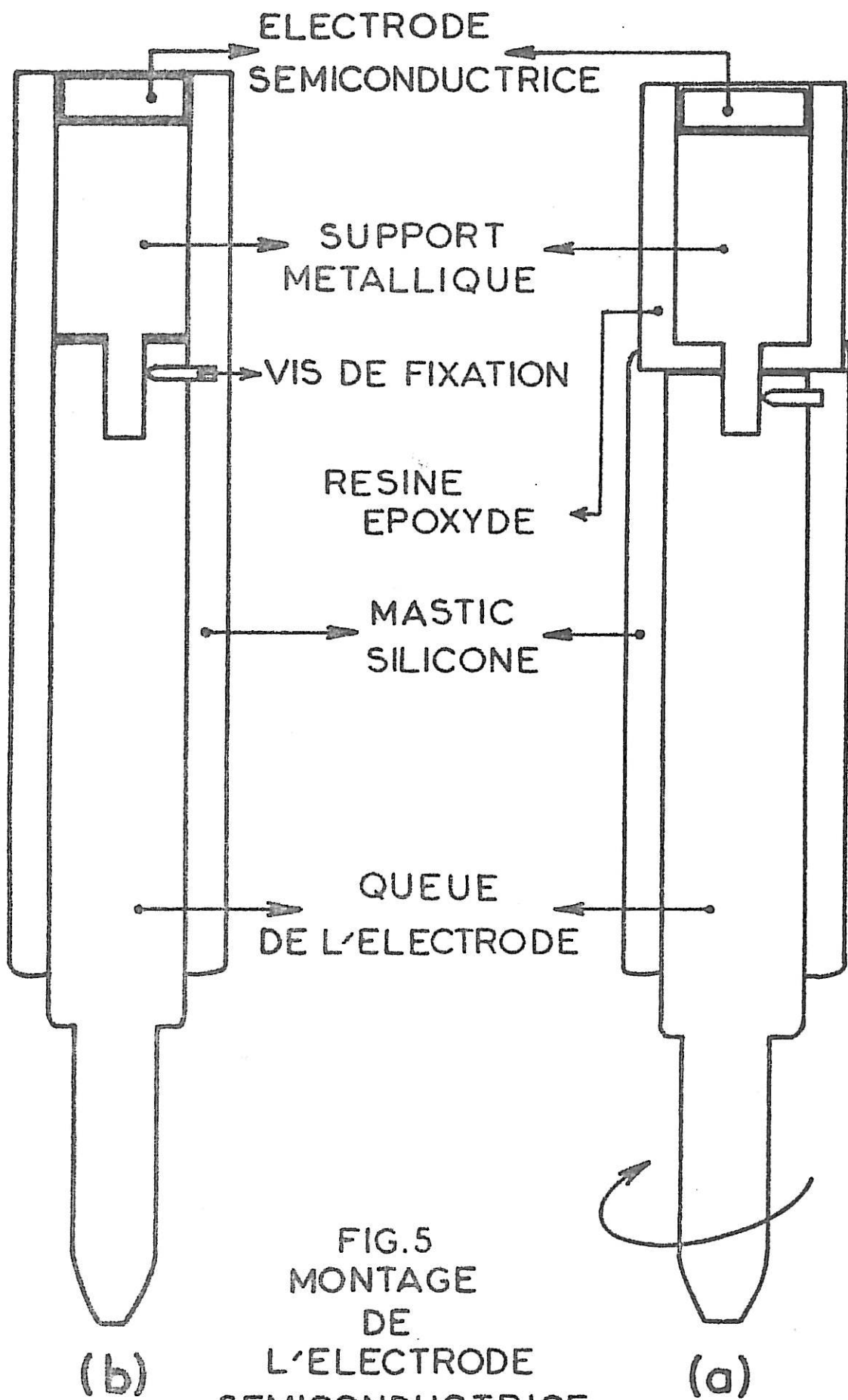


FIG.5
MONTAGE
DE
L'ELECTRODE
SEMICONDUCTRICE

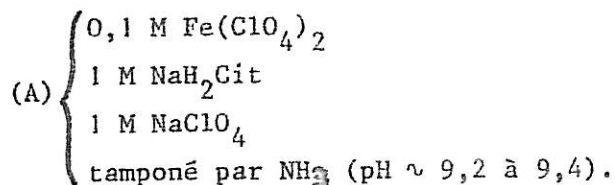
servation de surface que nous avons utilisées sont :

- Microscopie à balayage couplée à un dispositif d'analyse X dispersive en énergie.
- Diffraction d'électrons rapides par réflexion.

II - 3 PREPARATION DE L'ELECTROLYTE

Pour les études de photocorrosion de la jonction semiconducteur/électrolyte, ainsi que pour les études de surfaces, les électrolytes utilisés ont été préparés par simple dissolution, à partir des produits commerciaux jugés assez purs. L'électrolyte (0,5 M H_2SO_4) est préparé à partir de l'acide sulfurique 97 - 98% (produit Merck, qualité p.a.). L'électrolyte (1 MKOH) est préparé à partir des cristaux de potasse (produit Merck, qualité p.a.). L'électrolyte (1 M $HClO_4$) est préparé à partir d'acide perchlorique (produit Merck).

Pour les études de la jonction stabilisée cinétiquement par un couple redox, le choix de l'électrolyte a été très délicat et a nécessité un certain temps de mise au point. Ce choix a été fait initialement en tenant compte de travaux récents de Morrison et Coll [25]. Par des études sur électrode disquanneau il a montré que dans certains domaines de pH, le couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} complexé par Na_2 EDTA ou par NaH_2Cit pouvait stabiliser la jonction n GaAs/électrolyte. Na_2 EDTA est le sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique (Prolabo Normapur). Une étude préliminaire de l'électrolyte à base de Na_2 EDTA nous a montré que celui-ci était oxydable très rapidement au contact de l'air, la disparition de l'espèce réductrice Fe^{2+} ne permettant plus d'assurer la stabilisation de la jonction. Par contre, l'électrolyte Fe^{2+}/Fe^{3+} complexé par le citrate ne présente pas cet inconvénient et nous l'avons retenu pour notre étude. Après différents essais, on a été amené à préparer l'électrolyte (A) suivant :



L'addition de $NaClO_4$ n'est qu'un moyen pour augmenter la conductibilité électrique de l'électrolyte. Ceci a permis d'abaisser la résistance série de la cellule photoélectrochimique d'une trentaine d'ohms à 8 ohms.

CHAPITRE III

COMPORTEMENTS DES JONCTIONS n GaAs/ELECTROLYTES NON STABILISEES

III - 1 INTRODUCTION

L'arséniure de gallium GaAs présente un gap moyen (1,43 eV) qui convient très bien pour la conversion de l'énergie solaire. Cette particularité a incité les chercheurs à l'utiliser dans des jonctions semiconducteur/électrolyte sous ses 2 types de dopage (n ou p). On trouve, par exemple, dans la littérature les études des jonctions : n-GaAs/1M KOH [26-27] ; n-GaAs/0,5 M H₂SO₄ [27,28] ; n-GaAs/Se²⁻/Se_n²⁻ (KOH) [22,23] ; n GaAs/Fe²⁺/Fe³⁺ (EDTA) [25]. Dans ce chapitre, on reprendra l'étude des premières jonctions (n-GaAs/1 M KOH et n-GaAs/0,5 M H₂SO₄) pour lesquelles il y a essentiellement photocorrosion du semiconducteur. Le but de cette étude est d'obtenir des renseignements sur la cinétique de la corrosion photoélectrochimique de GaAs en vue de mieux comprendre le mécanisme de stabilisation de la jonction par un couple redox. A cette fin, nous avons entrepris de manière complémentaire des études de surface et des mesures électriques. Les premières permettront la mise en évidence d'un film d'oxyde; les secondes permettront de définir le diagramme énergétique et la répartition des potentiels compte tenu de l'oxyde pour chacune des jonctions. Enfin les courbes photocourant-tension (I - V) seront discutées en se basant sur le modèle de REICHMAN [29] et en supposant, à la suite de MORRISON et Call [25], une cinétique de corrosion à deux étapes. L'effet de la couche d'oxyde formée à la surface du semiconducteur sur le courant de photocorrosion sera également pris en compte.

III - 2 LA JONCTION AVANT PHOTOCORROSION

Après préparation de l'électrode semiconductrice comme indiquée dans le chapitre II, on s'intéresse dans un premier temps au fonctionnement de la jonction dans l'obscurité totale. On appellera ce régime de fonctionnement: "la jonction avant photocorrosion". Dans ce régime, on caractérisera la jonction par son diagramme énergétique. Comme cela a été expliqué au chapitre I, il suffit de déterminer expérimentalement le potentiel de bandes plates V_{FB} du semiconducteur. Bien que le principe d'une telle détermination du potentiel V_{FB} soit simple, on est confronté à plusieurs problèmes :

- On ne peut jamais ignorer l'existence d'une couche d'oxyde à la surface du semiconducteur, même si la jonction n'a fonctionné que dans l'obscurité. On traitera dans un paragraphe ultérieur de ce chapitre, l'identification expérimentale de cette couche, dont l'épaisseur exacte reste inconnue mais que l'on estimera de l'ordre de 15 à 50 Å.

- Le schéma électrique équivalent de la jonction "idéale" représenté sur la figure (3 - a) doit être complété par la capacité C_{ox} de la couche d'oxyde. On estime que C_{ox} en régime d'avant photocorrosion peut être de l'ordre de : $1,5 \mu F/cm^2$ à $5 \mu F/cm^2$ [30]. C_{ox} vient en série avec la capacité C_H de Helmholtz et le schéma électrique équivalent est alors modifié selon la figure (3 - b).

Pour l'analyse des mesures d'impédance $Z(\omega, V)$ en fonction de la fréquence ($2\pi\omega$) et du potentiel V appliqué à l'électrode semiconductrice, on a utilisé la démarche suivante : On impose une valeur de la capacité C_t équivalente à l'association en série de C_{ox} et C_H , et on recherche les autres paramètres du schéma équivalent.

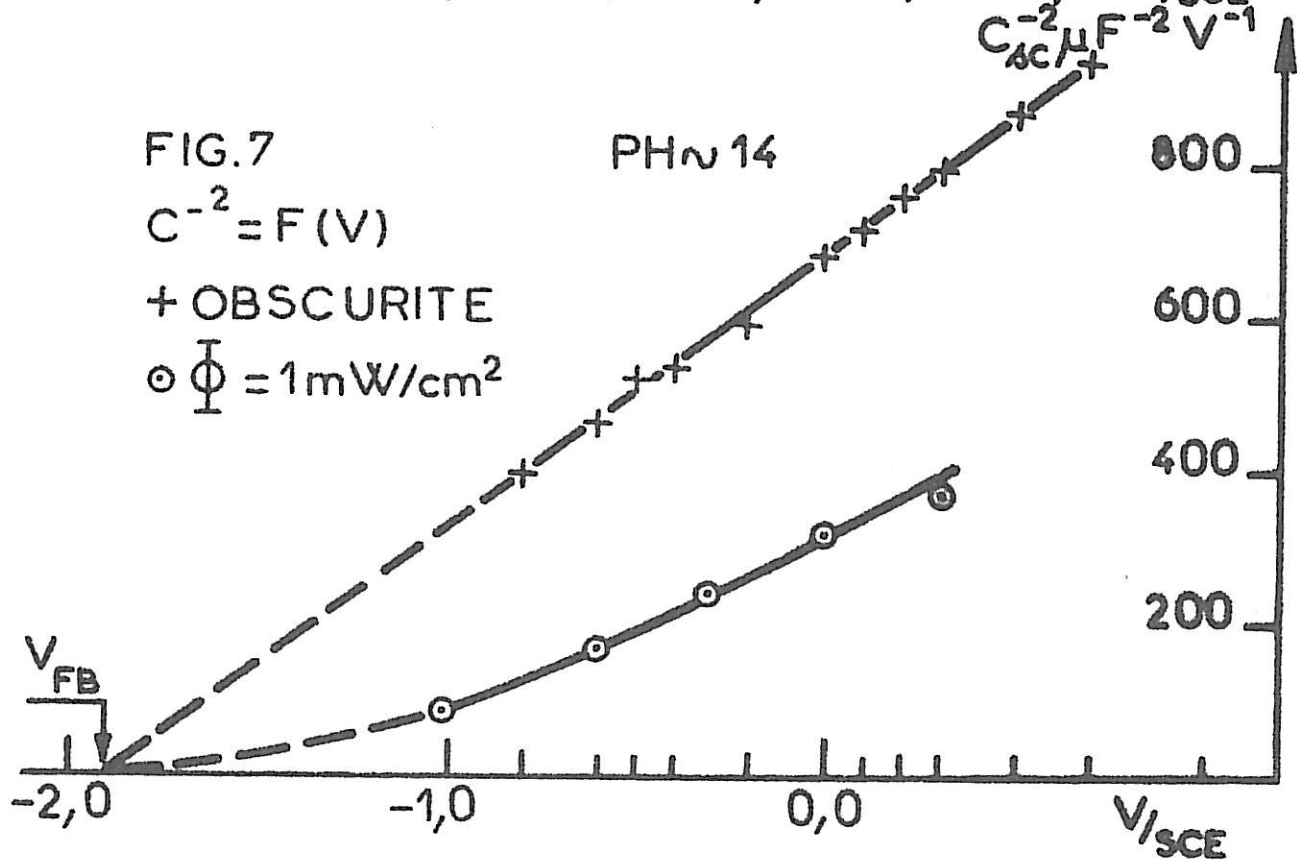
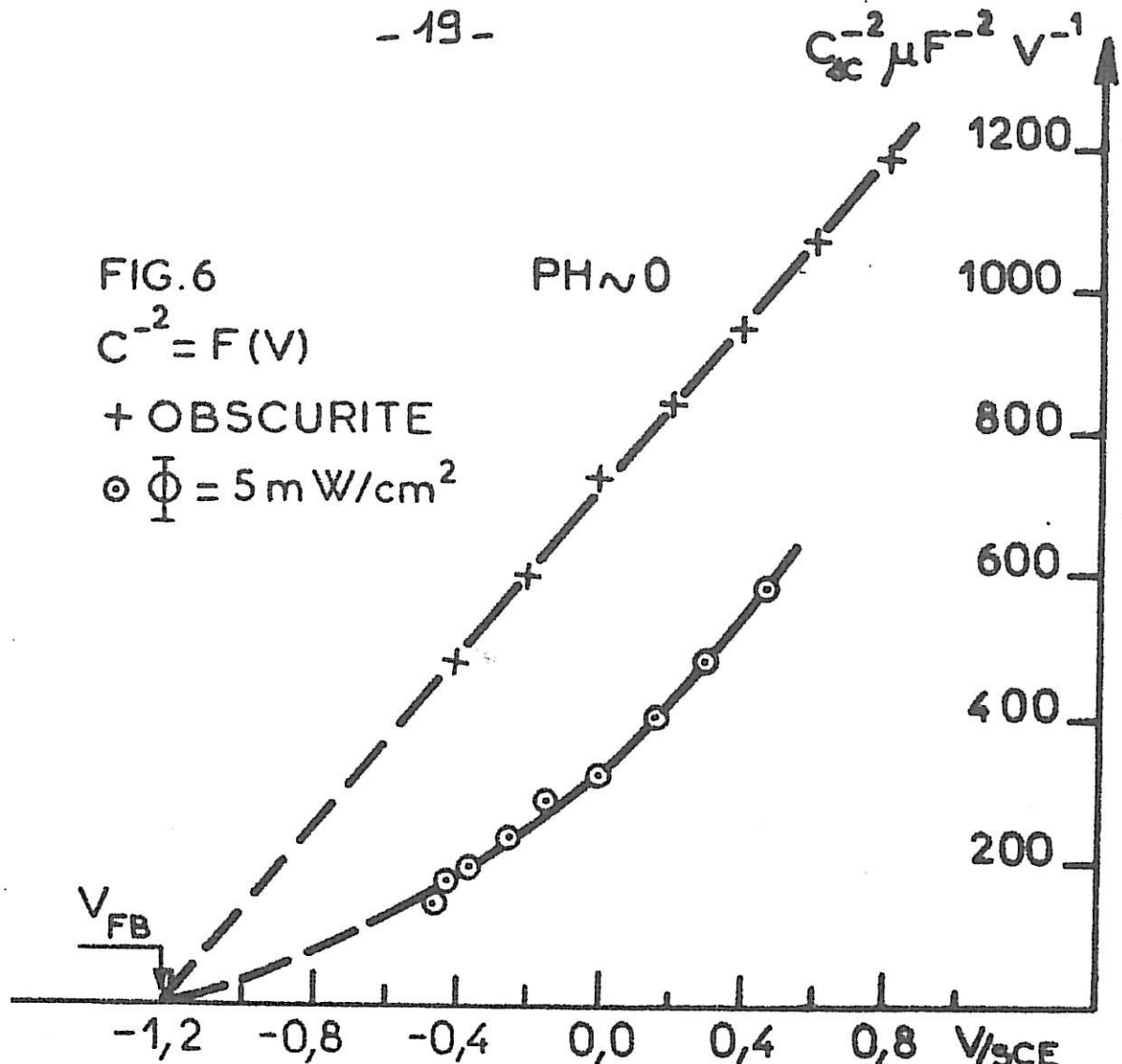
$$C_t = \frac{C_H C_{ox}}{C_H + C_{ox}}$$

avec l'estimation de : $5 \mu F/cm^2 \leq C_H \leq 20 \mu F/cm^2$

et $1,5 \mu F/cm^2 \leq C_{ox} \leq 5 \mu F/cm^2$

on aura alors : $1,1 \mu F/cm^2 \leq C_t \leq 4 \mu F/cm^2$

L'analyse est faite avec plusieurs valeurs de C_t . Dans tous les cas, la courbe $C_{sc}^{-2} = f(V)$ est très bien assimilable à une droite. Par la méthode des moindres carrés, on détermine dans chaque cas le potentiel V_{FB} . Bien que C_t ne soit pas bien connu, le résultat d'analyse n'en dépend pratiquement pas ; on trouve dans tous les cas un potentiel V_{FB} qui s'écarte au maximum de 50 mV de part et d'autre d'une valeur intermédiaire. Ces différentes analyses montrent aussi que l'on a toujours $C_{ss} \ll C_{sc} \ll C_t$ c'est-à-dire que la courbure des bandes du semiconducteur est égal à $(V - V_{FB})$ à kT/q près, contrairement à ce qui se passe en régime de photocorrosion (cf III.3.2). Les figures 6 et 7 représentent les droites de Mott-Schottky $C_{sc}^{-2} = f(V)$, correspondant à la valeur centrale de V_{FB} pour la jonction n-GaAs/0,5 M H_2SO_4 (pH \sim 0,3), on trouve



$V_{FB} \approx -1,23$ V/SCE, valeur également trouvée en milieu 1 M $HClO_4$; pour la jonction n-GaAs/1 M KOH, on a obtenu $V_{FB} \approx -1,93$ V/SCE. Ces valeurs sont en bon accord avec les données de la littérature à différents pH (fig.8). L'ensemble de ces valeurs est bien représenté par une droite de pente - 60 mV par unité pH correspondant à une variation de type loi de Nernst [1]. Sur la figure 8, on a porté également les positions des bords des bandes de valence et de conduction en fonction du pH.

Les pentes des droites de Mott-Schottky diffèrent des pentes théoriques calculées à partir de la surface géométrique de l'électrode ($S = 0,27$ cm²) et du dopage $N_D = 1,1 \cdot 10^{17}$ cm³ donné par le constructeur. On évalue une pente théorique $P_t = 1335 \mu F^{-2} \cdot V^{-1}$ et une pente expérimentale $P_e = 2/(q \epsilon_s \epsilon_o N_D S^2)$ égale pour la jonction nGaAs/0.5 M H_2SO_4 à $600 \mu F^{-2} \cdot V^{-1}$ et pour la jonction nGaAs/1 M KOH à $367 \mu F^{-2} \cdot V^{-1}$. On peut associer ce changement de pentes à une modification de la surface initiale de l'électrode causée par le décapage chimique énergétique effectué lors de la préparation de l'électrode. Ces résultats expérimentaux nous conduisent à prendre comme surface réelle de l'électrode en régime d'avant photocorrosion :

$$\begin{aligned} S &= 0,40 \text{ cm}^2 && \text{pour } n\text{-GaAs}/0,5 \text{ M } H_2SO_4 \\ S &= 0,52 \text{ cm}^2 && \text{pour } n\text{-GaAs}/1 \text{ M KOH} \end{aligned}$$

III - 3 LA JONCTION EN REGIME DE PHOTOCORROSION

On a vu au chapitre I qu'éclairer une jonction semiconducteur/électrolyte, c'est entrainer plusieurs réactions des porteurs minoritaires en surface. Dans le cas des deux jonctions n-GaAs/0,5 M H_2SO_4 et n-GaAs/1 M KOH, la réaction prépondérante est la photocorrosion du semiconducteur. On appellera ce régime de fonctionnement sous éclairnement, régime de photocorrosion.

III - 3 - 1 Résultats expérimentaux

Les mesures électriques ont consisté à relever simultanément les courbes courant-tension sous éclairnement $I(V, \phi)$ et les spectres d'impédance $Z(\omega, V, \phi)$ où ϕ désigne le flux lumineux incident, V le potentiel appliqué et I le photocourant. Sur les figure 9 et 10, on a représenté un exemple de courbe $I(V, \phi)$

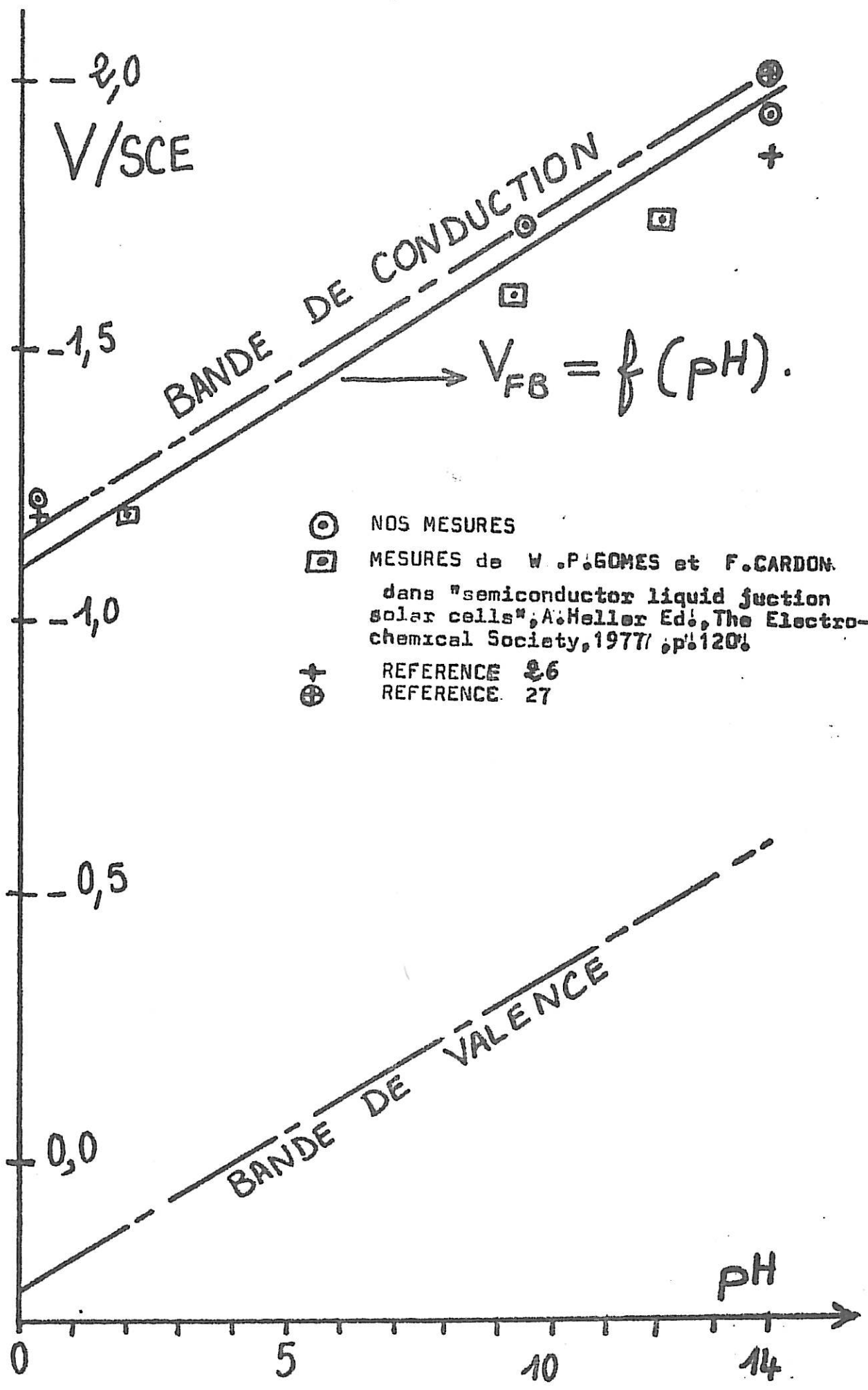


FIG. 8

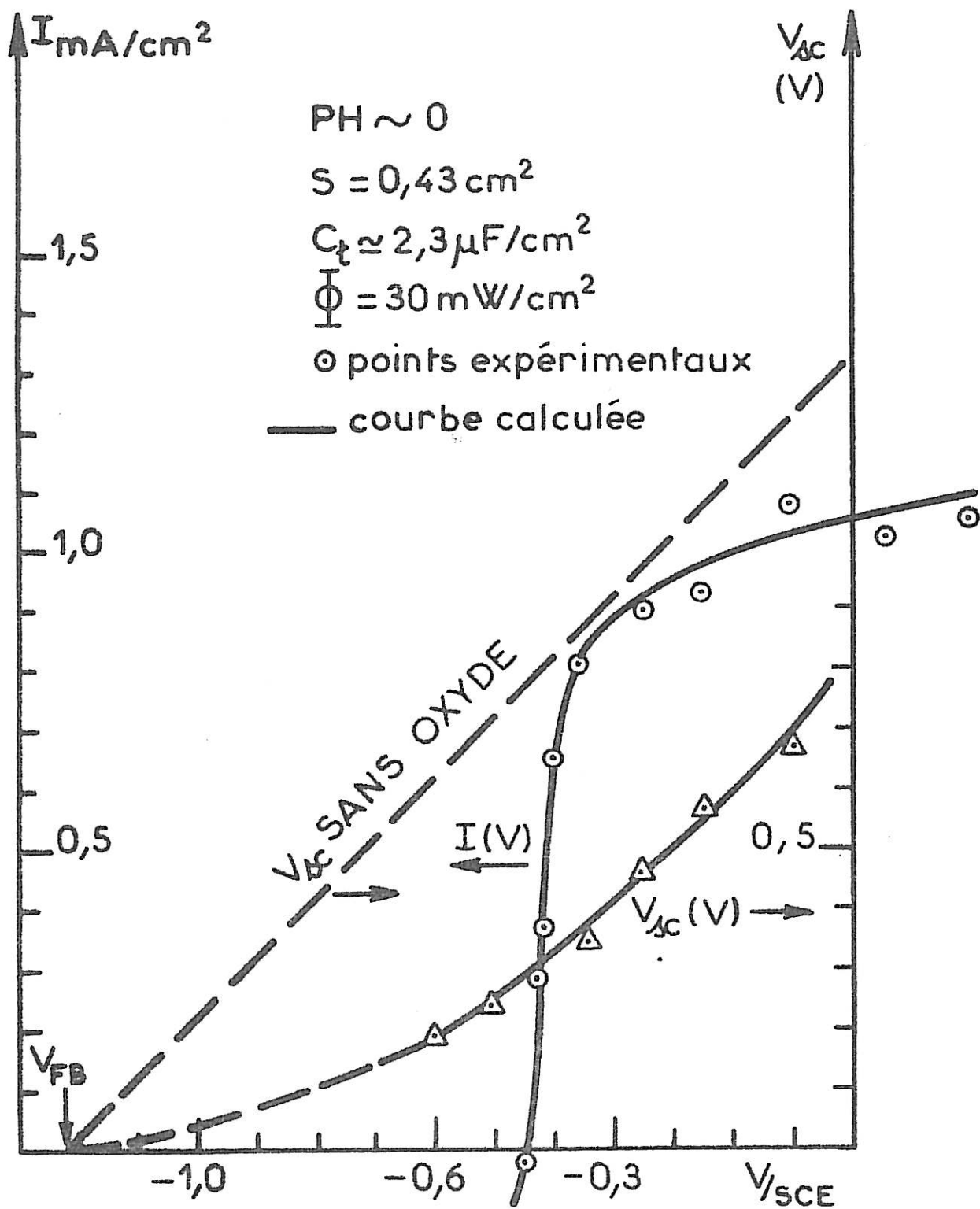


FIG. 9
COURBES I (V, Φ) ET V_{sc} (V) A PH \sim 0

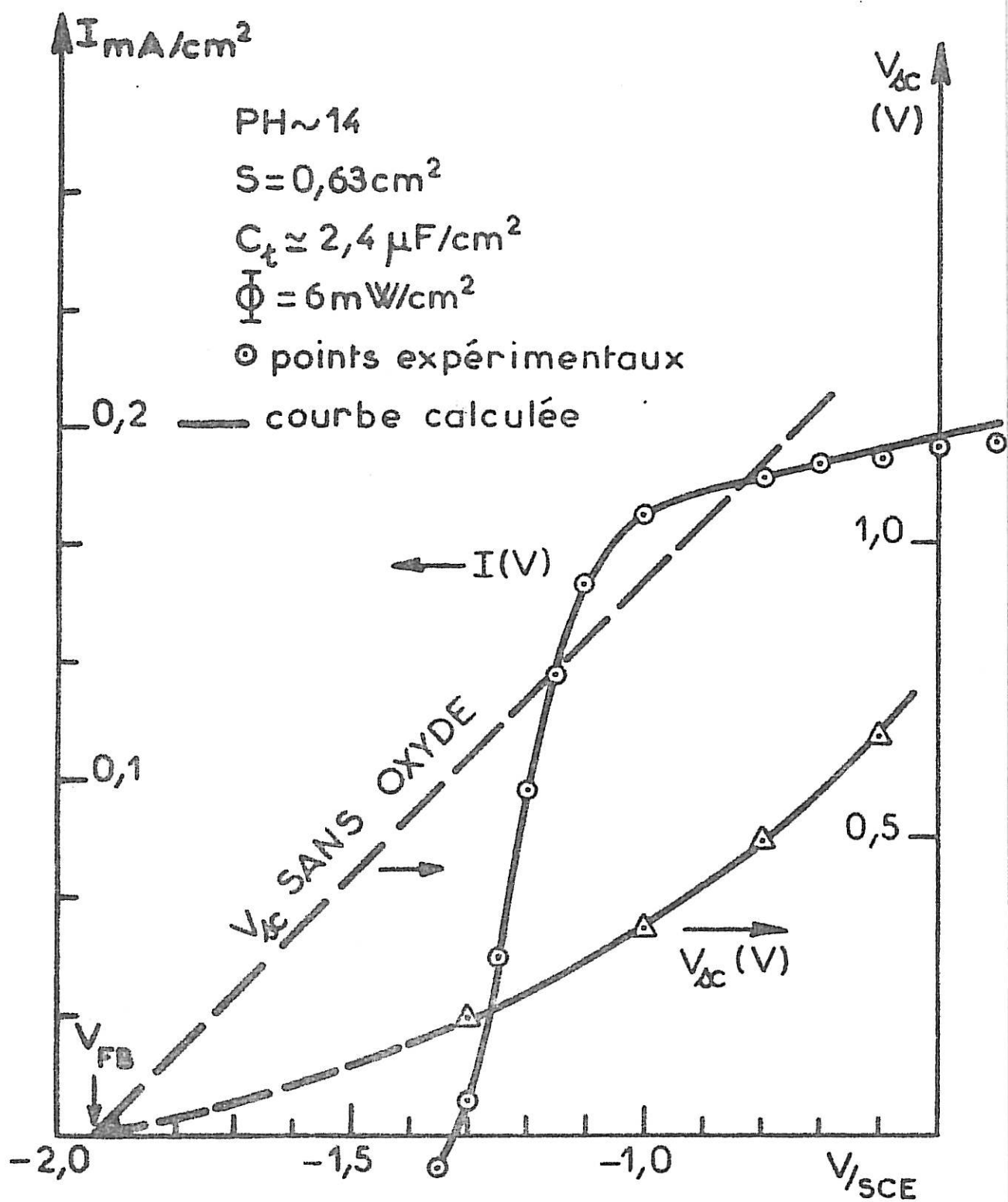


FIG. 10

COURBES I (V, Φ) ET V_{dc} (V) A PH ~ 14

pour chacune des deux jonctions étudiées. On remarque que ces courbes présentent une montée assez rapide du photocourant, suivie d'un plateau. Nous avons constaté que la hauteur du plateau est proportionnelle au flux lumineux. On observe aussi que dans tous les cas le photocourant démarre à un potentiel plus anodique que le potentiel V_{FB} déterminé dans l'obscurité. Le retard peut atteindre 700 mV. On remarque aussi que le photocourant stationnaire $I(V, \phi)$ est pratiquement constant pour une vitesse de rotation de l'électrode variant entre 0 et 4000 t/mm. Ceci prouve qu'il n'y a pas de contribution de diffusion au sein de l'électrolyte lors du transfert de charges à travers l'interface. En ce qui concerne les spectres d'impédances $Z(\omega, V, \phi)$, une de leurs formes typiques est illustrée sur la figure 11. Ceci montre qu'en plus de la réponse en haute fréquence liée à la charge d'espace en parallèle sur la résistance de transfert, il existe une réponse capacitive en basse fréquence avec une partie linéaire à 45°. Ce comportement est caractéristique d'une impédance de diffusion qui ne pourrait être donc qu'une diffusion à travers une couche solide en surface. Nous avons prouvé en effet l'existence d'une telle couche en surface à l'aide de la diffraction d'électrons par réflexion. L'ensemble de nos observations sur les modifications de la surface de n-GaAs au contact de 0,5 M H_2SO_4 a fait l'objet d'une publication et nous ne rappellerons ici, que les principaux résultats [31]. Les figures [12 - 16] représentent des clichés d'observation de diagrammes de diffraction. La couche d'oxyde formée en régime d'avant photocorrosion au potentiel de repos est identifiée à une couche cristallisée de As_2O_3 monoclinique ($a=5,26 \text{ \AA}$, $b=12,93 \text{ \AA}$, $c=4,55 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ 49'$) de très faible épaisseur telle qu'elle permet l'apparition des taches de diffraction dues au support monocristallin de GaAs (Fig. 12). En régime de photocorrosion, la nature de la couche dépend de la polarisation V :

- On identifie une couche de As_2O_3 cubique ($a=11,074 \text{ \AA}$) d'épaisseur assez importante pour une polarisation V correspondant au milieu du palier du photocourant (0,3 V/SCE, Fig. 13). L'observation de la surface par microscopie électronique à balayage révèle une attaque généralisée (Fig 14 et 15).

- On identifie une couche de très faible épaisseur polycristallin formée par $GaAsO_4$ hexagonal ($a=5,01 \text{ \AA}$, $c=11,38 \text{ \AA}$) et de $\beta-Ga_2O_3$ monochimique ($a=5,80 \text{ \AA}$; $b=3,04 \text{ \AA}$; $c=12,23 \text{ \AA}$; $\alpha=103^\circ 42'$) pour une polarisation correspondant à la fin du palier du photocourant ($V = 0,73 \text{ V/SCE}$) (Fig. 16). Remarquons que les couches formées lors de la photocorrosion de GaAs sont cristallisés, alors que celles obtenues par oxydation anodique sont amorphes. Cette différence peut s'expliquer par des mécanismes de croissance complètement différents : précipitation des produits de dissolution dans le cas de la photocorrosion, transports d'ions sous

FORME GENERALE DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE
 $Z(\omega, V, \Phi)$ DANS LE PLAN COMPLEXE

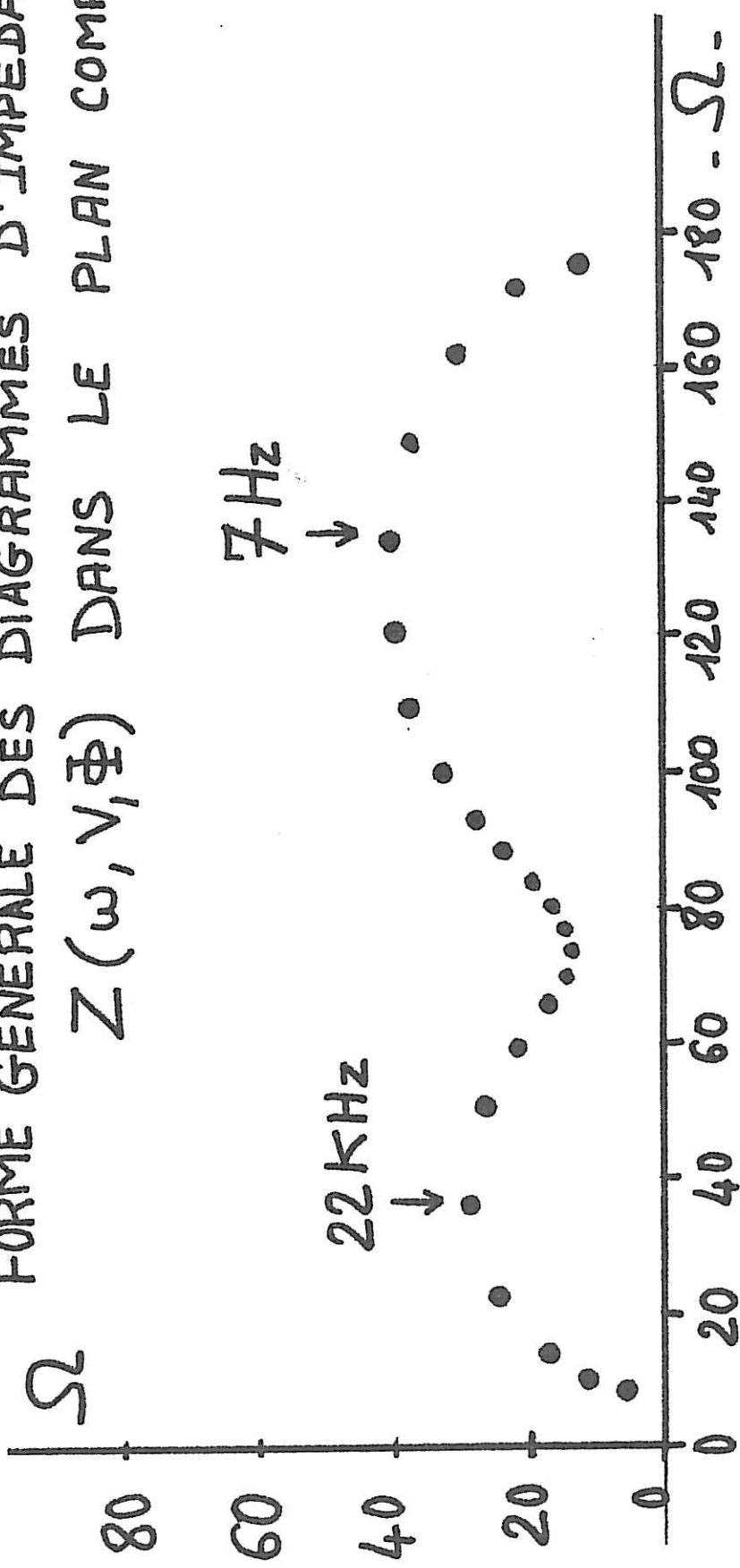


FIG. 11

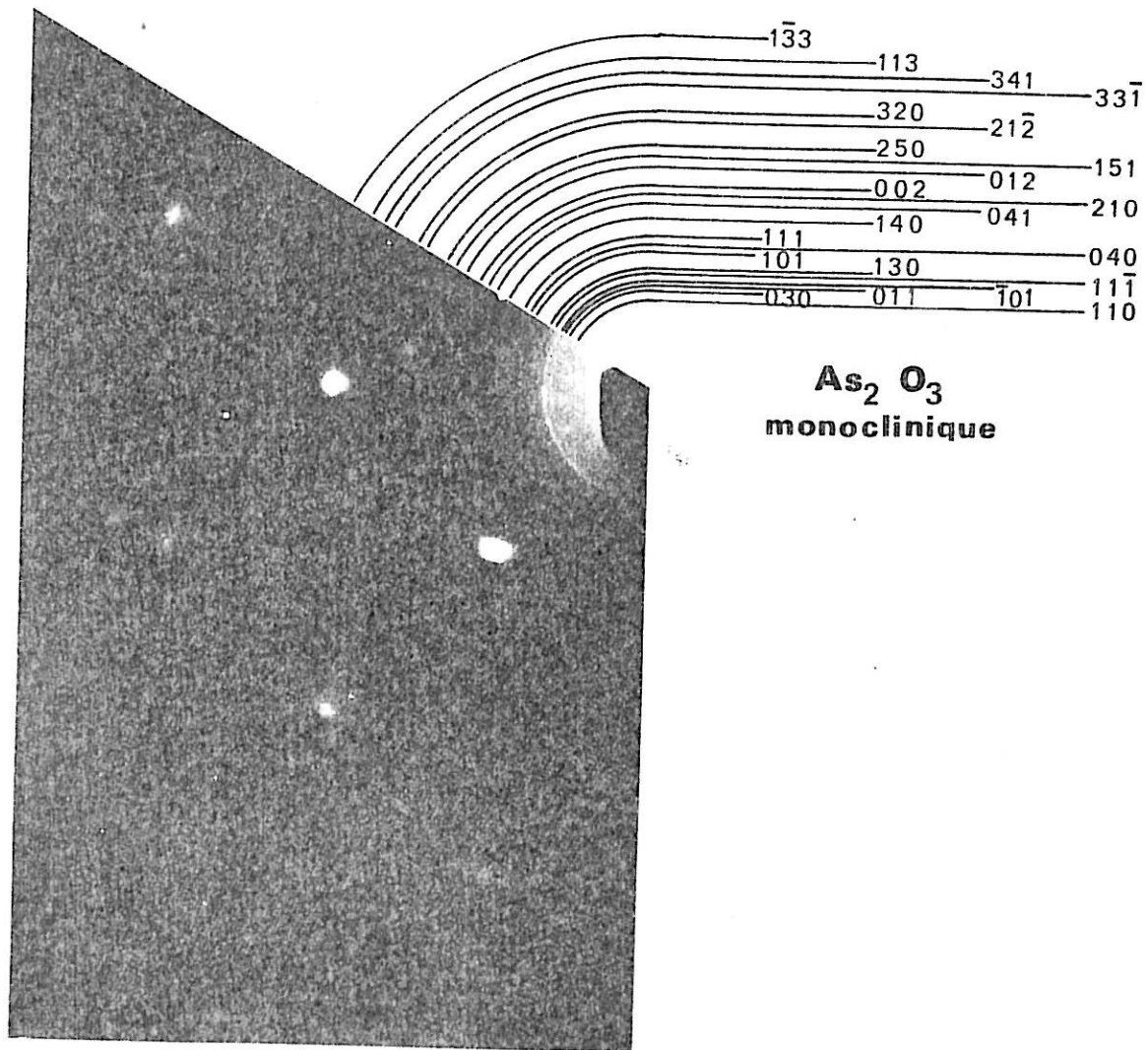


FIG. 12

n-GaAs dans 0,5 M H₂SO₄ : Couche formée
au potentiel de repos

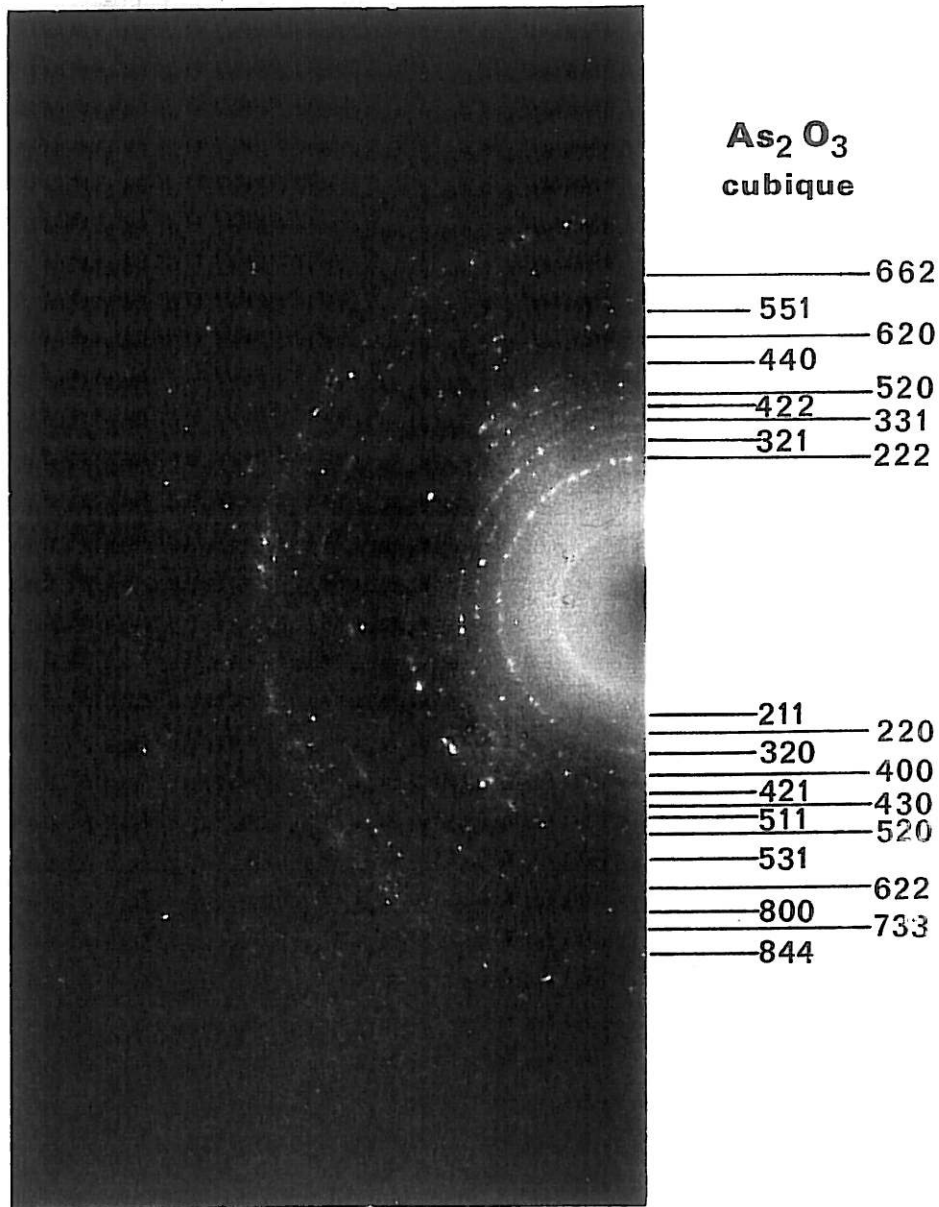


FIG.13

n-GaAs dans 0,5M H₂SO₄ : couche formée
à +0,3 V/SCE sous éclairnement.

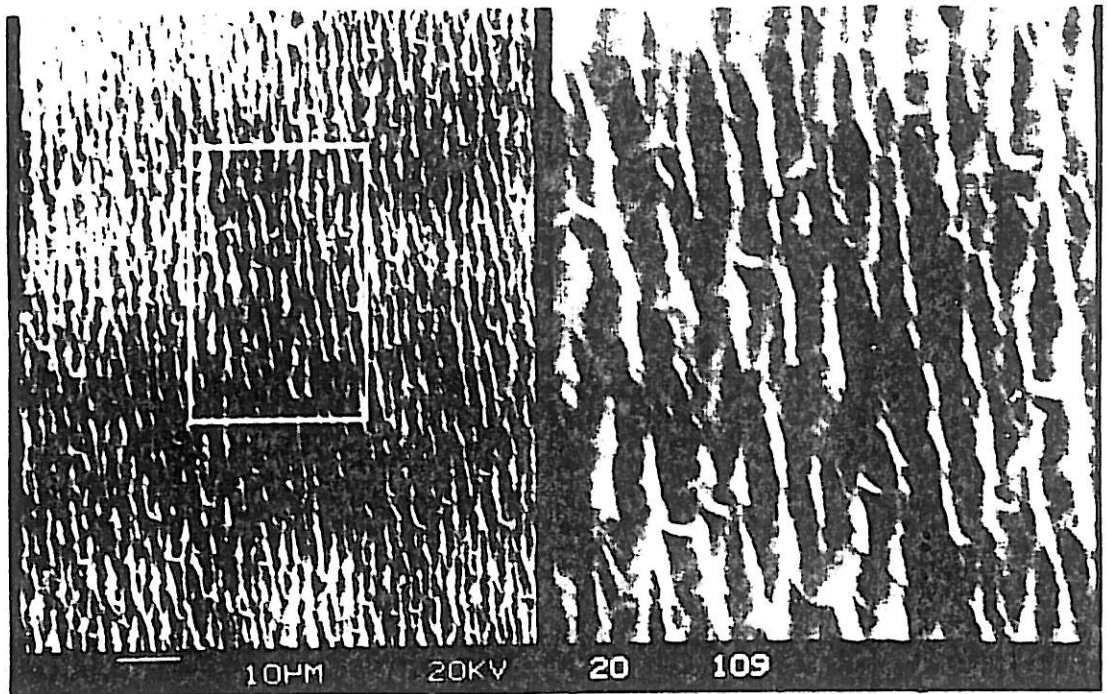


FIG.14 Microrelief de m-GaAs
 Maintien de 2 heures à $-0,025V/SCE$ et $0,8 mA/cm^2$
 dans $0,5 M H_2SO_4$ ($PH \sim 0$).

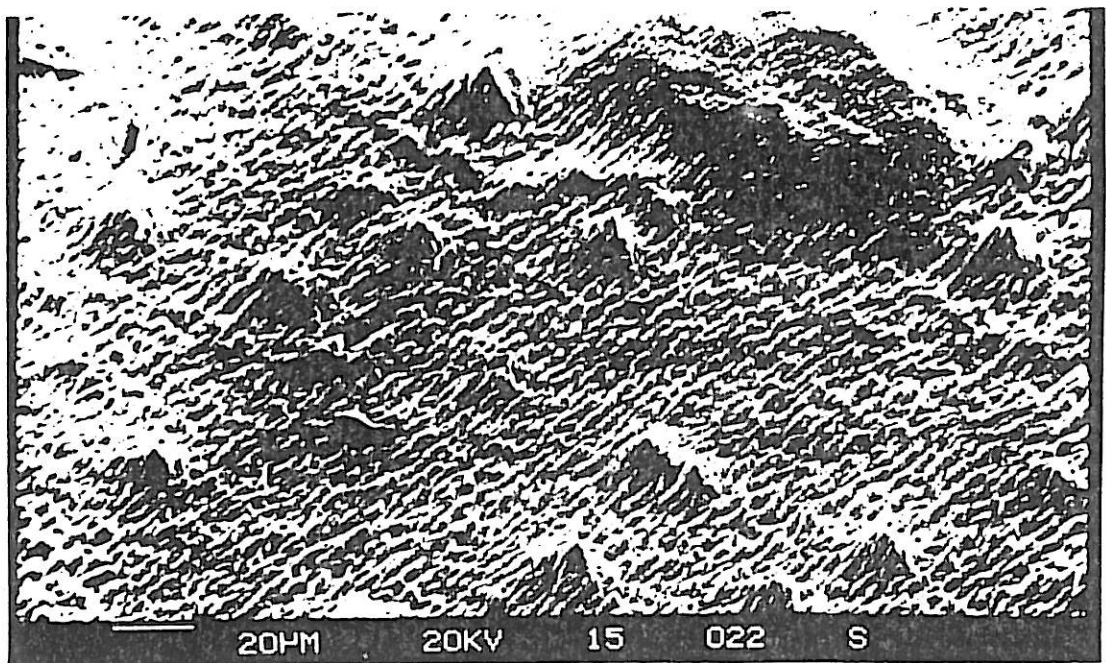


FIG.15 : Attaque de m-GaAs dans $0,5 M H_2SO_4$
 Maintien de 2 heures à $-0,38V/SCE$ et $0,4 mA/cm^2$

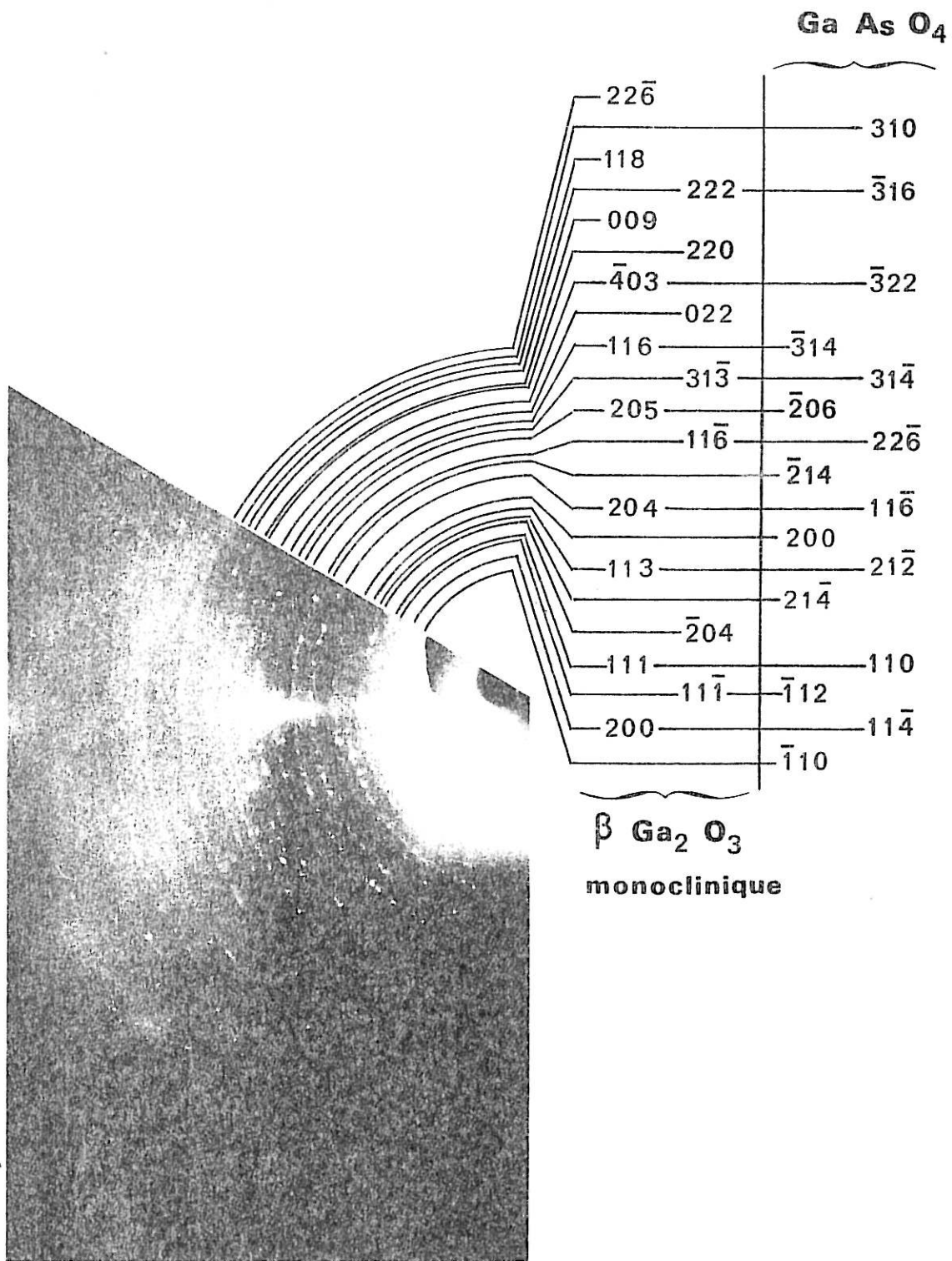


FIG. 16

n-GaAs dans 0,5M H₂SO₄: couche formé
à +0,73 V/SCE sous éclaircissement (fin du pellic)

champ élevé dans le cas de l'oxydation anodique [32]. Remarquons encore que d'après les diagrammes potentiel-pH de l'arséniure de gallium, seuls les ions Ga^{3+} sont stables dans un milieu dont le pH est voisin de zéro [33]. A ce pH l'oxyde Ga_2O_3 se dissout pour libérer des ions Ga^{3+} en solution; par contre, l'oxyde As_2O_3 est encore stable. Pour $V = 0,73$ V/SCE le diagramme potentiel pH prévoit la non stabilité de l'oxyde As_2O_3 , ce qui pourrait expliquer sa disparition. A ce potentiel élevé, les diagrammes prévoient aussi la stabilité de H_3AsO_4 et Ga^{3+} . On comprendrait ainsi l'apparition de $GaAsO_4$. Cependant la formation de Ga_2O_3 reste difficile à expliquer.

Des études de surface de GaAs en milieu potasse (pH=14) sont en cours au laboratoire. Les premières observations révèlent aussi la formation de couches d'oxyde As_2O_3 sur le palier du photocourant, comme à pH=0. On estime, qu'en régime d'avant photocorrosion, l'épaisseur moyenne d de la couche d'oxyde est de l'ordre de 15 à 50 Å. La constante diélectrique relative ϵ_{ox} de As_2O_3 est voisine de 8 [30]. On aura donc une capacité de l'oxyde $C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0 S}{d}$ comprise entre 1,5 et 5 $\mu F/cm^2$. En régime de photocorrosion, pour des potentiels pas trop élevées, l'épaisseur de ces couches d'oxyde peut être même 4 fois plus importante que celles des couches en régime d'avant corrosion, soit donc une épaisseur qui peut atteindre 200 Å et une capacité d'oxyde comprise entre 0,4 et 5 $\mu F/cm^2$. L'analyse des spectres d'impédance $Z(\omega, V, \phi)$ utilise le schéma électrique représenté sur la figure 3 - b où la capacité $C_t = \frac{C_H C_{ox}}{C_H + C_{ox}}$ est inconnue. on a utilisé la démarche suivante :

On impose une valeur de la capacité C_t et on recherche les autres paramètres du schéma équivalent. Nous remarquons aussi que les capacités C_{ss} des états de surface, qui étaient très faibles en régime d'avant photocorrosion, deviennent grandes et comparables à C_{sc} . Dans l'hypothèse de Mott-Schottky, c'est-à-dire de l'existence d'une zone de déplétion dans le semiconducteur, la courbure des bandes V_{sc} est telle que :

$$V_{sc} = \beta C_{sc}^{-2} \quad (III-1)$$

où $\beta = q \epsilon \epsilon_0 N_D S^2 / 2$. La courbure des bandes calculée à partir de (II-1) va dépendre de C_t et de la surface réelle S de l'électrode, dont les valeurs exactes sont mal connues. En fait comme on le montrera dans le paragraphe suivant, on peut calculer aussi V_{sc} (V) indépendamment de la surface en utilisant une information supplémentaire au niveau des charges en surface (C_{ss} (V)). De cette comparai-

son, on tirera une estimation de la surface réelle S , de la capacité C_t , donc de la loi $V_{sc}(V)$ nécessaire à l'analyse des courbes (I - V).

III - 3 - 2 Discussion de $V_{sc}(V)$

La distribution du potentiel à l'interface s'écrit :

$$V = V_{sc} + V_t + V'$$

où V_t est la chute de tension aux bornes de la capacité C_t , combinaison série de C_{ox} et C_H ; V' est une différence de potentiel constante associée à l'électrode de référence choisie. On admettra que $V_t = V_{ox} + V_H$ est sensiblement égal à V_{ox} [30]. On définit le potentiel de bandes plates V_{FB} comme la valeur de V pour $V_{sc} = 0$ et $V_t = V_t^0$. V_t^0 est une constante qui ne diffère de zéro que dans la mesure où il existe une contribution des états d'interface. Dans ces conditions on a :

$$V_t = V - V_{sc} - V_{FB} + V_t^0 \quad (\text{III} - 2)$$

l'électroneutralité de la jonction impose l'égalité

$$q_{ox} = q_{sc} + q_{ss} \quad (\text{III} - 3)$$

où q_{ox} représente la charge associée aux ions de la solution, q_{sc} la charge d'espace dans le semiconducteur et q_{ss} la charge due aux états d'interface. En introduisant la définition de $C_{ox} = q_{ox}/V_{ox}$ dans (III - 3), en tenant compte de (III - 2), on obtient la relation : $C_{ox}(V - V_{sc} - V_{FB} + V_t^0) = q_{sc} + q_{ss}$. En différentiant par rapport à V_{sc} , compte tenu de la définition de C_{sc} et C_{ss} , on obtient une expression de la pente de la courbe $V_{sc}(V)$ sous la forme :

$$\frac{dV_{sc}}{dV} = \left[1 + \frac{C_{ss} + C_{sc}}{C_{ox}} \right]^{-1} \quad (\text{III} - 4)$$

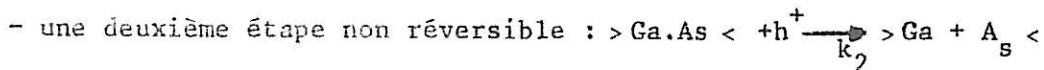
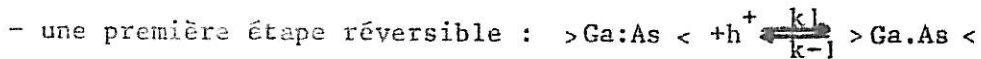
la relation permet de construire $V_{sc}(V)$ sachant que $V_{sc} = 0$ pour $V = V_{FB}$, en partant uniquement des capacités C_{ss} , C_{sc} déterminées pour chaque valeur de C_{ox} . La courbe calculée est indépendante de la surface S réelle de l'électrode. La construction des courbes $V_{sc} = f(V)$ trouvées à partir des relations (III - 1) et (III - 4) nécessite de prendre C_{ox} dans un domaine bien étroit, en accord avec les estimations faites sur les épaisseurs des couches d'oxyde et admettre une surface S réelle, légèrement augmentée par la photocorrosion. Sur les figures

9 et 10, on a tracé les courbes $V_{sc}(V)$ qui représentent le meilleur compromis entre les courbes calculées par (III - 1) et (III - 4) et qui également donne un bon ajustement des courbes courant - tension (voir III-3-3) pour les deux jonctions étudiées. Les valeurs retenues pour C_{ox} et S sont données sur les figures 9 et 10.

III - 3 - 3 Modélisation de la photoréponse de la jonction

De nombreux articles sont parus, dans lesquels leurs auteurs essayaient de reconstruire la caractéristique (I - V) d'une jonction semiconducteur/électrolyte sous éclairage. Dans ces modèles, le photocourant dépend de la concentration superficielle en trous, qui elle-même est fonction de la courbure des bandes $V_{sc}(V)$. On a vu au paragraphe précédent qu'on arrive à connaître $V_{sc}(V)$ malgré la présence d'un film d'oxyde. Nous pouvons donc étendre les modèles proposés dans la littérature au cas de GaAs en régime de photocorrosion, sans introduire de nouveaux paramètres.

Pour représenter la destruction d'une liaison entre deux atomes du cristal, Morrison et Coll. supposent une cinétique de corrosion à deux étapes [25] :



où h^+ représente un trou et k_1 , k_{-1} et k_2 représentent les constantes de vitesse des réactions qui seront discutées ultérieurement. Après la rupture d'une liaison, $>Ga, As <$ peuvent former des produits chimiques tels que des oxydes (Ga_2O_3 , As_2O_3) ou libérer des ions comme Ga^{3+} . la densité du courant de corrosion peut s'écrire alors : $J_{cor}^0 = k_2 p_s (Ga.As)$ où p_s représente la densité de trous à la surface et $(Ga.As)$ la concentration des radicaux $>Ga.As <$ formés. On a :

$$\frac{d}{dt} (Ga.As) = k_1 p_s - k_{-1} (Ga.As) - k_2 p_s (Ga.As).$$

En se plaçant dans l'approximation du régime stationnaire en $(Ga.As)$, alors

$$\frac{d}{dt} (Ga.As) = 0 \text{ et } (Ga.As) = \frac{k_1 p_s}{k_{-1} + k_2 p_s}.$$

Donc $J_{cor}^0 = k_2 p_s^2 k_1 / (k_{-1} + k_2 p_s)$ soit encore $J_{cor}^0 = k_1 p_s^2 / (k_r + p_s)$ avec

$$k_r = \frac{k_{-1}}{k_2}.$$

L'existence de la couche d'oxyde en surface impose d'inclure le transport des ions Ga^{3+} dans cette couche et ainsi le flux de charge dépendra de la concentra-

tion de Ga^{3+} en solution. En se plaçant dans l'hypothèse de Nernst, on suppose un gradient de concentration constant dans l'oxyde. C_o sera la concentration d'ions Ga^{3+} à l'interface semiconducteur oxyde et C_{∞} sera la concentration d'ions Ga^{3+} à l'interface oxyde/électrolyte et dans l'électrolyte. La courant de corrosion peut s'écrire alors : $J_{cor} = \left(\frac{C_{\infty}}{C_o}\right) J_{cor}^o$ où $C_{\infty} < C_o$. En utilisant la réalisation la relation de Fick, on montre que [34] : $\frac{C_{\infty}}{C_o} = R_F/R_p$ où R_F est la résistance de transfert de la jonction et représente l'amplitude de la boucle haute fréquence du diagramme d'impédance au potentiel V considéré; R_p est la résistance de polarisation, c'est-à-dire la valeur limite de l'impédance de la jonction lorsque la fréquence tend vers zéro. Elle s'identifie à l'inverse de la pente de la courbe $(I - V)$, soit $R_p = 1/(dI/dV)$. La figure 17 montre les variations de R_F/R_p en fonction du potentiel, correspondant aux courbes $(I - V)$ des figures 9 et 10. Ce rapport est pratiquement indépendant des hypothèses faites sur C_{ox} . La connaissance expérimentale du rapport $R_F/R_p = f(V)$ évite toute hypothèse supplémentaire sur le rapport $\frac{C_{\infty}}{C_o}$. Le courant de corrosion s'écrira donc :

$$J_{cor} = \left(\frac{R_F}{R_p}\right) k_i P_s^2 / (k_r + P_s) \quad (III - 5)$$

On doit calculer $P_s(V)$. Le principe de ce calcul, développé dans l'article de Reichman [29] sera brièvement exposé. La densité du courant des trous à l'interface, J_p est égale à : $J_p = J_p(W) + J_{SCR}^G - J_{SCR}^R - J_{Surf}^R$ (III - 6)

où J_{SCR}^G est la densité du courant des trous photogénérés dans la région de charge d'espace (SCR) et s'écrit :

$$J_{SCR}^G = q \cdot \bar{\Phi} \int_0^W (-\alpha e^{-\alpha x}) dx = q \bar{\Phi} (1 - \exp - \alpha W)$$
 avec $\bar{\Phi}$ le flux de photons incident sur l'électrode, α le coefficient d'absorption optique du semiconducteur et W est la largeur de la charge d'espace [Fig.1], de la forme $W = W_o (V_{SC})^{1/2}$; J_{SCR}^R est la densité du courant des trous perdus par recombinaison dans la charge d'espace.

Elle s'écrit $J_{SCR}^R = K(P_s)^{1/2}$ avec $K = \frac{\pi kT \sqrt{N_D} W}{4ZV_{sc}} \exp\left(-\frac{qV_{sc}}{2kT}\right)$ et τ est la durée de vie des trous ; J_{surf}^R est la densité du courant des trous perdus par recombinaisons à la surface. Un calcul d'ordre de grandeur de ce dernier terme J_{surf}^R a été effectué à partir d'une modélisation des densités d'états de surface. Ce calcul utilise les courbes expérimentales $C_{ss}(V)$ des capacités d'états de surface (Fig.18). Il montre que ce courant est très faible et reste négligeable devant les autres termes et qu'on convient de le négliger par

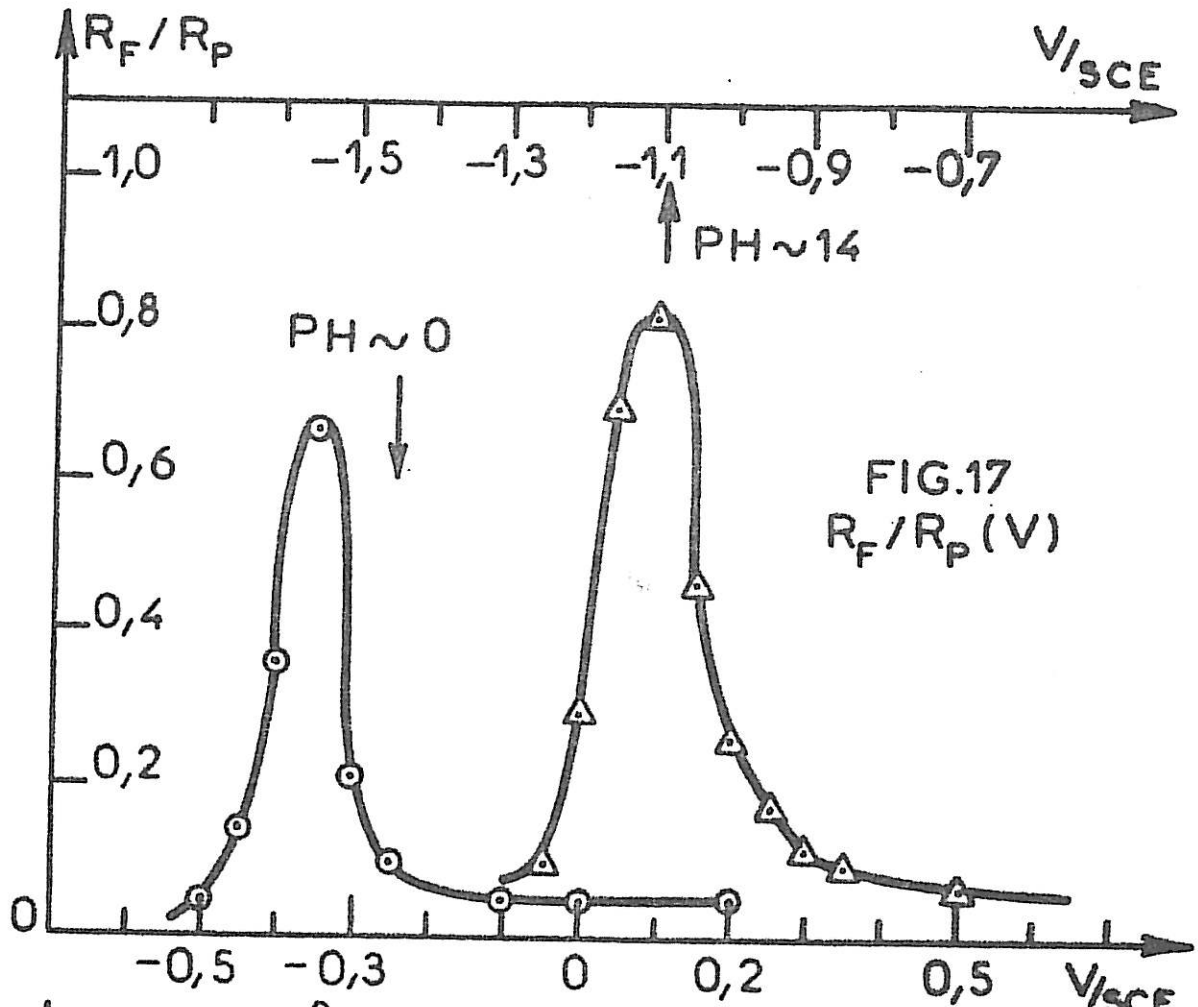


FIG.17
 R_F/R_P (V)

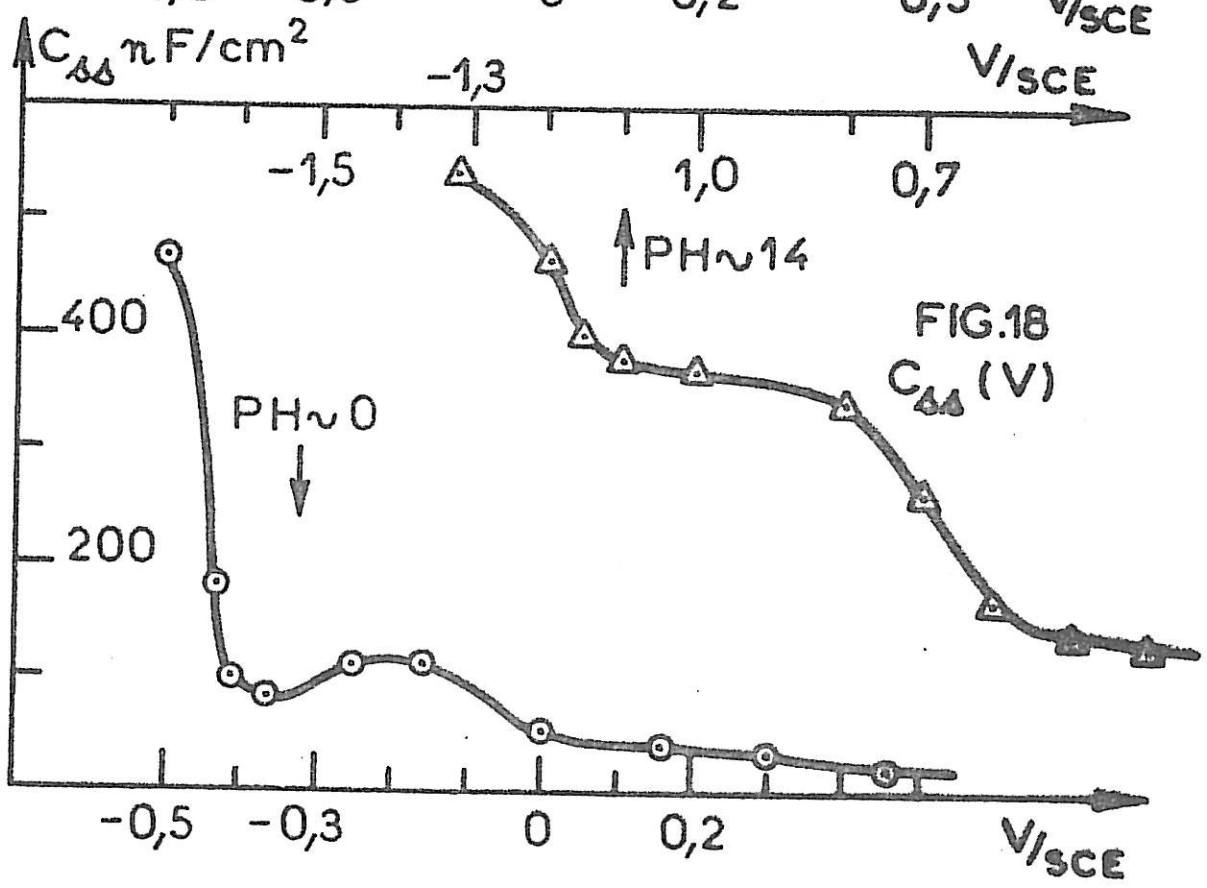


FIG.18
 C_{44} (V)

la suite . Enfin $J_p(W)$ désigna la densité du courant de trous à la frontière de la charge d'espace . Ce courant résulte des trous de densité $P(x)$ créés dans la région neutre ($x \geq W$) et transportées par diffusion. p est solution de l'équation classique de diffusion :

$$D \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p-p_0}{\tau} + \bar{\Phi} \alpha \exp(-\alpha x) = 0$$

où $D = L^2/\tau$ est le coefficient de diffusion des trous et L la longueur de diffusion des trous. Les conditions aux limites sont: pour $x \rightarrow +\infty$, $p = p_0 = \frac{n_i^2}{N_D}$ où n_i est la concentration intrinsèque de GaAs; en $x = W$, $p = p_W \neq 0$ (par opposition au modèle de Gärtner qui suppose $p_W = 0$ [35] . La solution de l'équation est alors :

$$P - P_0 = \left[p_W - P_0 - \frac{\bar{\Phi} \alpha \tau}{(1-\alpha^2 L^2)} \exp(-\alpha W) \right] \exp \frac{(W-x)}{L} + \frac{\bar{\Phi} \alpha \tau}{(1-\alpha^2 L^2)} \exp(-\alpha x).$$

Le courant $J_p(W)$ s'exprime par : $J_p(W) = + q D \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{x=W}$

$$D'où J_p(W) = - J_0 \left(\frac{p_W}{P_0} - 1 \right) + \frac{q \bar{\Phi} \alpha L}{(1 + \alpha L)} \exp(-\alpha W) \quad (III - 7)$$

avec $J_0 = q P_0 L / \tau$. Dans la suite, on négligera les termes en J_0 , ce qui est toujours justifié. La comparaison de (III.5), (III.6), (III.7) donne une équation du 4ème degré en $(P_S)^{1/2}$.

Cette équation est la suivante :

$$\left(\frac{R_F}{R_P} \right) k_1 P_S^2 + K P_S^{3/2} + (-J_G) P_S + k_r K (P_S)^{1/2} - k_r J_G = 0 \quad (III - 8)$$

où on a posé $J_G = q \bar{\Phi} \left[1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{(1 + \alpha L)} \right]$.

J_G représente l'expression du photocourant dans le modèle de Gärtner. Le modèle présenté ici tend vers cette expression aux fortes courbures de bandes, c'est-à-dire dans la région correspondant au plateau du courant. Les coefficients (R_F/R_P) , J_G et K dans cette équation sont fonction du potentiel V . La résolution de cette équation pour tout potentiel V nous donne $P_S(V)$ et par la suite on aura le courant de corrosion $J_{cor}(V)$ (Eq. III.5). Le courant total s'écrit alors :

$$J = k_1 \left(\frac{R_F}{R_P} \right) \frac{P_S^2}{(k_r + P_S)} - I_n^0 \left[\exp + \frac{q(V_n - V)}{kT} - 1 \right]$$

où le second terme est une représentation paramétrique du courant cathodique dû aux électrons échangés avec la bande de conduction. Sur les figures 9 et 10, on donne respectivement pour $\text{pH} \sim 0$ et $\text{pH} \sim 14$ les valeurs des paramètres qui correspondent à un bon ajustement de la courbe (I - V) expérimentale.

III - 3 - 4 Discussion du modèle

Le modèle de corrosion à deux étapes fait intervenir trois constantes de vitesses k_1 , k_{-1} et k_2 . Ces deux derniers paramètres s'écrivent $k_{-1} = \langle q\sigma_1 v d \rangle N_V$ et $k_2 = \langle q\sigma_2 v d \rangle$, où σ_1 et σ_2 représentent respectivement les sections efficaces de capture du premier trou et du second trou. Pour un électrolyte aqueux, $\sigma_1 \approx \sigma_2$ [25] et en conséquence $k_r = \frac{k_{-1}}{k_2} \approx N_V$ ou $N_V = 8,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ est la densité d'états dans le haut de la bande de valence. C'est en tenant compte de cette hypothèse que l'on a recherché k_1 qui est la seule constante de vitesse à déterminer à partir des courbes (I - V). Ce paramètre est très sensible aux courbures de bandes $V_{sc}(V)$. L'augmentation de 4 à 5% de $V_{sc}(V)$ fait diminuer k_1 dans un rapport 10. Une loi de variation de $V_{sc}(V)$ du type $(V - V_{FB} - \frac{k_T}{q})$ s'écarte de 80 à 180% de la loi de variation réelle $V_{sc}(V)$ qui tient compte de la couche d'oxyde (l'écart est plus accentué dans la montée du photocourant). Vue la sensibilité du paramètre k_1 à la variation de $V_{sc}(V)$ il s'avère absolument nécessaire de tenir compte de l'effet de la couche d'oxyde. La constante k_1 correspond à la formation d'un radical $\text{>Ga}\cdot\text{As}<$ à partir du cristal GaAs et s'écrit :

$$k_1 = \langle q\sigma_1 v d \rangle \cdot (\text{Ga:As}) \exp - \frac{(E_{VB} - E_{SB})}{k_T}$$

où σ_1 , v et d sont respectivement la section efficace de capture d'un trou (10^{-15} cm^2), la vitesse thermique des trous ($1,7 \cdot 10^7 \text{ cms}^{-1}$ [3]) et une distance de réaction ($\sim 2,5 \text{ \AA}$), E_{SB} représente l'énergie d'un électron dans une liaison Ga:As complète et (Ga:As) représente la densité en volume des liaisons atomiques du cristal susceptibles de se corroder. Morrison suppose a priori que E_{SB} est de l'ordre de $E_{VB} \pm 0,2 \text{ eV}$ ce qui correspond à une distribution de k_1 entre 10^{-5} et 10^{-11} mA.cm . En fait ses propres résultats le conduisent à situer E_{SB} entre 0,05 et 0,2 eV au dessus de E_{VB} . Pour notre part, en se plaçant dans l'hypothèse d'une attaque généralisée justifiée par les observations de surface (Fig. 14 et 15), on estime (Ga:As) $\approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs de k_1 que nous avons dans cette hypothèse permettent de situer E_{SB} à 0,2-0,3 eV au-dessus de E_{VB} , en assez bon accord avec les résultats de Morrison.

En conclusion, contrairement à ce qui avait été fait jusqu'à présent [27], on a pu déterminer la cinétique de corrosion en tenant compte des conditions réelles de fonctionnement de la jonction en régime de photocorrosion. La connaissance de la loi de variation V_{sc} (V) nous a fourni une estimation réaliste de la constante de vitesse k_1 de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mA.cm. Cette valeur pourra être réutilisée pour discuter les conditions de stabilisation d'une électrode de GaAs en présence d'un couple redox.

C H A P I T R E I V

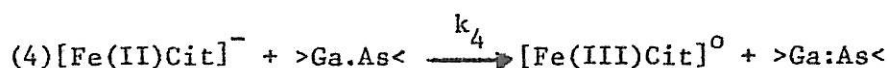
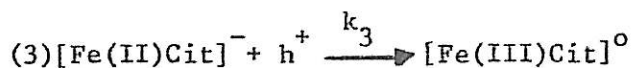
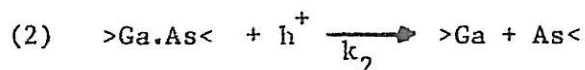
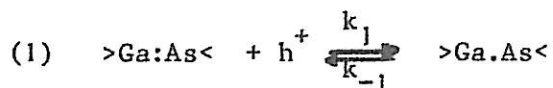
COMPORTEMENT DES JONCTIONS n - GaAs/ELECTROLYTES
STABILISEES PAR UN COUPLE REDOX

IV - 1 INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre I que le problème de la corrosion photo-électrochimique des semiconducteurs peut être limité en modifiant les propriétés redox de l'électrolyte. Le choix du couple redox résulte à la fois de considérations thermodynamique et cinétique [21]. Heller et Coll. et Cachet et Coll. ont montré que la jonction n-GaAs/ $\text{Se}^{2-}/\text{Se}_n^{2-}$ (KOH) est pratiquement stable, donnant un rendement de 9 à 12% avec des durées de vie de 2 mois environ [22-23]. Cependant la manipulation du couple redox $\text{Se}^{2-}/\text{Se}_n^{2-}$ est très difficile. Même les traces d'oxygène suffisent pour l'oxyder. La diminution de la concentration de l'espèce réductrice du couple défavorise le transfert de charges avec celle-ci au profit de la photocorrosion du semiconducteur. Par ailleurs, Morrison et Coll. ont montré que les jonctions n-GaAs/Fe(II)EDTA et n-GaAs/Fe(II)Cit peuvent atteindre des stabilités de 80 à 100% [25].

On se propose dans ce chapitre de présenter notre étude de la jonction n-GaAs/ $[\text{Fe(II)Cit}]^- / [\text{Fe(III)Cit}]^0$ où $[\text{Fe(II)Cit}]^- / [\text{Fe(III)Cit}]^0$ désigne le couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ complexé par le dihydrogénocitrate de sodium (NaH_2Cit) (cf. Annexe). Le choix particulier de l'électrolyte (A) renfermant le couple redox Fe(II)/Fe(III) complexé a été justifié dans le chapitre II. A partir des résultats de Morrison et Coll, on peut estimer pour notre jonction n-GaAs/électrolyte (A) un facteur de stabilisation de l'ordre de 40% pour un photocourant de 1 mA.cm⁻². Cette estimation laisse prévoir une certaine complexité du transfert de charges et des réactions photoélectrochimiques qui pourront avoir lieu à l'interface. Il y aura d'une part photocorrosion du semiconducteur, d'autre part oxydation de l'espèce réductrice du couple redox. Pour décrire la photocorrosion, on va utiliser le modèle cinétique à deux étapes développé au chapitre III. Pour l'oxydation de l'espèce réductrice, deux possibilités seront envisagées a priori: d'une part consommation d'un trou provenant de la bande de valence, d'autre part, par échange d'électrons avec le radical >Ga.As< en reconstituant la liaison par-

tiellement rompue. Dans le cas d'une jonction incomplètement stabilisée, on considèrera donc le schéma réactionnel suivant :



Les constantes de vitesse k_1 , k_{-1} et k_2 caractérisant la photocorrosion seront tirées du chapitre III. La constante de vitesse k_3 caractérise la capture d'un trou de la bande de valence par l'espèce réductrice du couple redox. Elle s'écrit suivant le modèle de Marcus-Gerischer [36] [37] :

$$k_3 = \langle q\sigma v d' \rangle \left(\frac{kT}{\pi\lambda} \right)^{1/2} \exp - \frac{(E_v^S - E_{\text{redox}} + \lambda)^2}{4\lambda kT} \quad (\text{IV-1})$$

où $\langle q\sigma v d' \rangle = 2,8 \cdot 10^{-31} \text{ mA.cm}^4$; $d' = 10 \text{ \AA}$ est une distance de réaction entre le solide et l'électrolyte [25] ; E_{redox} et λ représentent respectivement l'énergie de Fermi du couple redox et l'énergie de réarrangement de l'espèce solvatée. Pour le couple redox considéré ici, on prendra $\lambda = 0,72 \text{ eV}$ [25] ; E_v^S est l'énergie du sommet de la bande de valence.

La constante de vitesse k_4 correspond à la reconstitution, de la liaison $>\text{Ga:As}<$ partiellement rompue, activée par l'espèce réductrice du couple redox. Elle s'écrit :

$$k_4 = \langle q\sigma v d' \rangle \left(\frac{kT}{\pi\lambda} \right)^{1/2} \exp - \frac{(E_{\text{SR}} - E_{\text{redox}} + \lambda)^2}{4\lambda kT}$$

où E_{SR} est l'énergie de l'électron dans une liaison $>\text{Ga.As}<$ à 1 seul électron. Cette liaison étant moins stable que la liaison complète $>\text{Ga:As}<$ (électrons d'énergie E_{SB} située à 0,2-0,3 eV au-dessus de la bande de valence), on peut poser : $E_{\text{SR}} > E_{\text{SB}}$. Cette condition entraîne que k_4 est forcément inférieure à 10^{-33} mA.cm^4 .

En dépit de l'incertitude sur E_{SR} , on montrera ultérieurement que le calcul du facteur de stabilisation S est possible et nous permettra de discuter les diverses réactions de ce modèle d'une manière quantitative.

IV - 2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV - 2 - 1 La jonction dans l'obscurité

Au bout de quelques heures de fonctionnement dans l'obscurité, l'aspect brillant de l'électrode a disparu. Bien que l'identification n'en est pas encore faite, on peut considérer que par attaque chimique il s'est formée une couche d'oxyde. Par analogie avec le chapitre III, on admet pour l'analyse des mesures d'impédance, une capacité C_t de 1 à $4\mu\text{F}/\text{cm}^2$. La figure 19 représente le diagramme de Mott-Schottky $C_{sc}^{-2} = f(V)$ obtenu dans l'obscurité. Entre $-0,95$ et $+0,3\text{V/SCE}$, C_{ss} est petit et indépendant du potentiel; le diagramme est linéaire. En dessous de $-0,95 \text{ V/SCE}$, C_{ss} augmente rapidement et on observe un décrochement vers $-1,0 \text{ V/SCE}$, suivi à nouveau d'une partie linéaire avec la même pente qu'auparavant ($200\mu\text{F}^{-2} \cdot \text{V}^{-1}$).

Ceci pourrait être dû à un état de surface conduisant à un déplacement des bords de bandes de 80 mV. Compte tenu de cet effet, le potentiel de bandes plates dans le noir est situé à $-1,70 \pm 0,05 \text{ V/SCE}$. Cette valeur qui correspond à un pH $\sim 9,4$ est raisonnablement (à 100 mV près) en accord avec les données de la littérature à des pH voisins (Fig 8). La pente expérimentale de la droite de Mott-Schottky ($200\mu\text{F}^{-2} \text{ V}^{-1}$) diffère notablement de la valeur théorique ($1335\mu\text{F}^{-2} \text{ V}^{-1}$, cf. chapitre III). Comme précédemment, on admettra une augmentation de surface de l'électrode. La surface réelle est alors supposée égale à $0,69 \text{ cm}^2$.

Ces résultats permettent de construire le schéma énergétique de la jonction dans l'obscurité (Fig.20). La distribution des états donneurs du couple redox Fe(II)/Fe(III) est représentée à l'aide du modèle de Marcus-Gerischer, selon l'expression (IV-1). Comme on peut le voir sur cette figure, le recouvrement entre les états réduits et le sommet de la bande de valence est très faible. Il en est de même entre ces états et le niveau E_{SR} correspondant au radical Ga.As . Ce faible recouvrement défavorise le transfert électronique avec le couple redox. En fait, comme on va le voir, sous éclairage, le schéma énergétique est modifié dans le sens d'un meilleur transfert de charges.

IV - 2 - 2 La jonction sous éclairage

Comme en photocorrosion (cf. chapitre III), les mesures ont consisté à relever simultanément les courbes courant-tension sous éclairage $I(V, \Phi)$ et les spectres d'impédance $Z(\omega, V, \Phi)$ où Φ désigne toujours le flux lumineux incident, V le potentiel appliqué et I le photocourant. Sur la figure 22, on a représenté deux

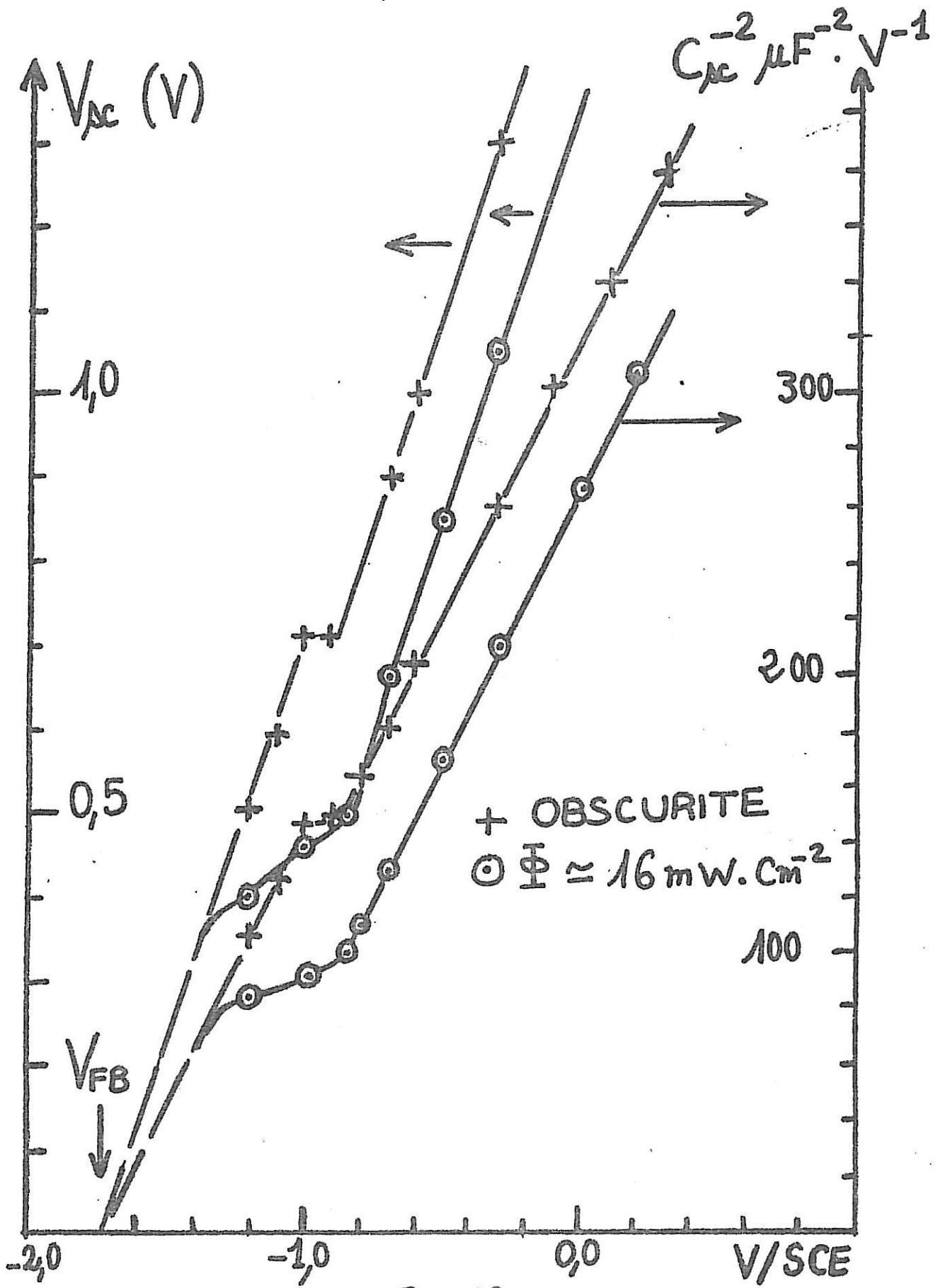
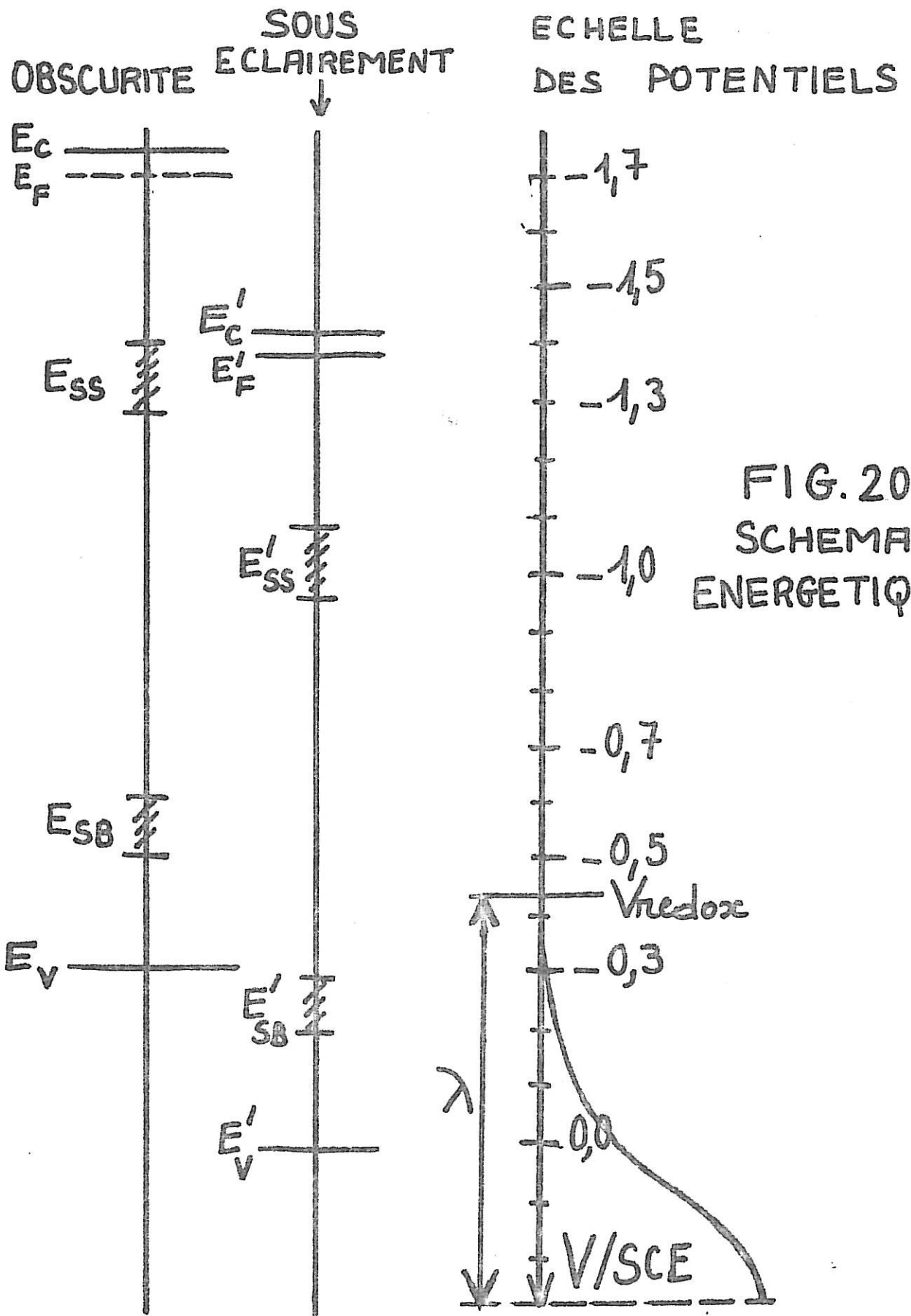


FIG. 19
COURBES $C_{sc}^{-2}(V)$ ET $V_{sc}(V)$ A $PH \approx 9,4$



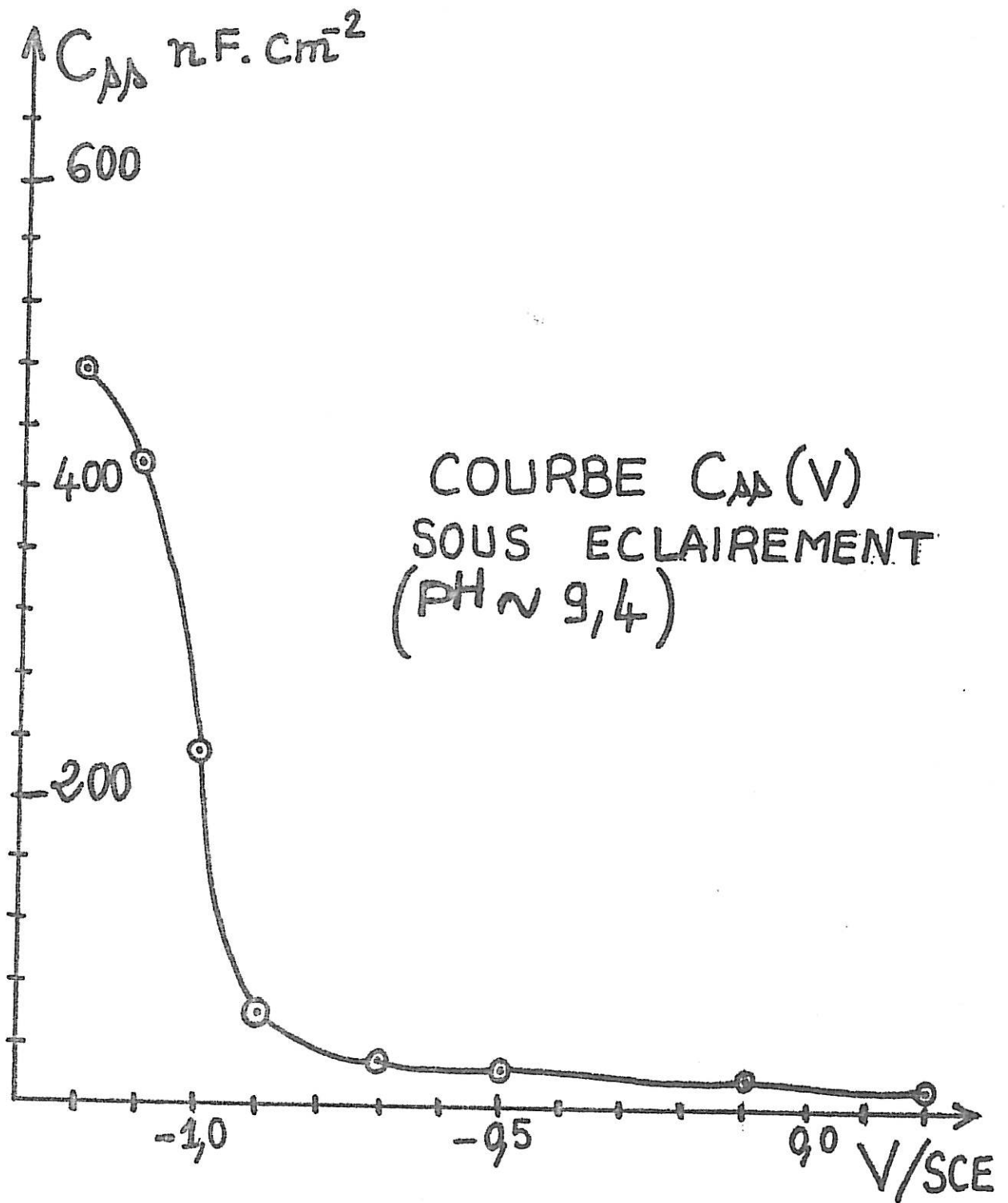


FIG. 21

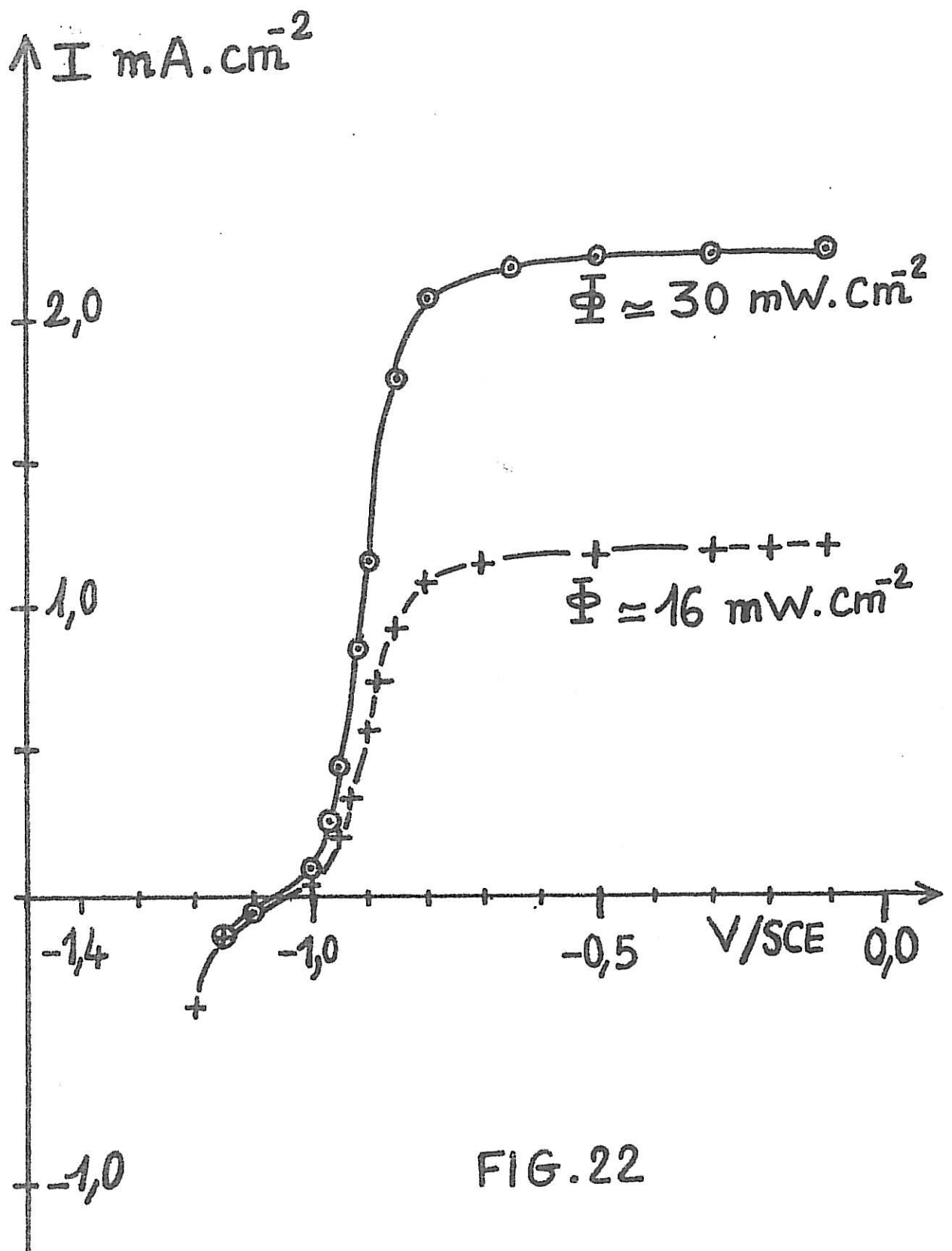


FIG. 22

COURBES $I(V, \Phi)$ A $\text{pH} \sim 9,4$

courbes $I(V, \phi)$ correspondant à deux flux lumineux différents. On remarque toujours que ces courbes présentent une montée assez rapide du photocourant, suivie d'un plateau. On remarque aussi que la hauteur du plateau est proportionnelle au flux lumineux ϕ . Le photocourant démarre à un potentiel $V \approx -1,02$ V/SCE, plus anodique que le potentiel V_{FB} déterminé dans l'obscurité. Ce retard apparent est de l'ordre de 680 mV.

L'indépendance du photocourant stationnaire $I(V, \phi)$ avec la vitesse de rotation de l'électrode éloigne toute hypothèse de contribution de diffusion au sein de l'électrolyte lors du transfert de charges à travers l'interface. Les spectres d'impédance $Z(\omega, V, \phi)$ ont une forme typique comme celle illustrée sur la figure 11. Il a déjà été expliqué au chapitre III, que ce comportement est caractéristique d'une impédance de diffusion à travers une couche solide en surface. Ce phénomène de diffusion est a priori plus complexe qu'en régime de photocorrosion. Il y aura éventuellement diffusion des espèces du couple redox en plus de la diffusion des ions Ga^{3+} produits par la photocorrosion. On admettra que la couche d'oxyde formée est identique à celle produite en régime de photocorrosion totale, c'est-à-dire que l'on caractérisera la couche d'oxyde par une capacité C_{ox} de l'ordre de $2,4 \mu F/cm^2$.

En se plaçant toujours dans l'hypothèse de Mott-Schottky, c'est-à-dire de l'existence d'une zone de déplétion dans le semiconducteur, la courbure des bandes V_{sc} est donnée par la relation (III-1). La figure 19 illustre la variation $V_{sc} = f(V)$ sous éclairage, calculée à partir de (III-1). On remarque que, pour tout potentiel $V \geq -0,9$ V/SCE, on peut écrire :

$$V_{sc} = V - V_{FB} - \frac{kT}{q} - 0,32 \quad (IV-2)$$

C'est-à-dire qu'il y a un décalage constant de 320 mV par rapport à la courbure des bandes V_{sc}^0 du semiconducteur non éclairé : $V_{sc}^0 = V - V_{FB} - kT/q$. Le résultat donné par (IV-2) est en bon accord avec le calcul de $V_{sc}(V)$ par la formule (III-4) qui tient compte de C_{ss} , C_{sc} et C_{ox} . Sachant que pour $V \geq -0,9$ V/SCE, on a $0,07 \leq C_{sc} \leq 0,14 \mu F/cm^2$, $10 < C_{ss} < 22 nF/cm^2$, alors la pente $dV_{sc}/dV \approx 1$ est indépendante de V . Par contre, pour $V < -0,9$ V/SCE, la capacité C_{ss} devient très grande et la pente dV_{sc}/dV est inférieure à 1 et fonction du potentiel. La figure 21 illustre les variations de C_{ss} avec le potentiel V . Le calcul de dV_{sc}/dV pour $-1,3$ V/SCE $< V < -0,9$ V/SCE explique bien l'allure de la courbe $V_{sc} = f(V)$ (Fig.19). La région de potentiel dans laquelle la courbure des bandes est fixée traduit l'existence d'états d'interface que l'on peut situer dans le gap autour de 0,4 eV en

dessous de la bande de conduction. L'effet de ces états est de déplacer (+320mV) les bandes vers des potentiels plus positifs. La figure 20 montre le schéma énergétique à considérer pour expliquer le fonctionnement de la jonction sous éclairage. Il est valable pour $V > -0,9$ V/SCE, c'est-à-dire à des potentiels pour lesquels le photocourant est déjà assez important (supérieur au demi-palier). Le déplacement des bandes sous éclairage a un effet bénéfique sur la constante de vitesse k_3 de la réaction redox en la multipliant (par rapport à sa valeur dans le noir) par un facteur 36, contribuant ainsi à améliorer notablement les conditions de stabilisation de l'électrode.

IV - 3 DISCUSSION DE LA STABILISATION

Nous avons introduit en IV-1 le modèle cinétique de transfert de charges à travers une jonction partiellement stabilisée. Ce modèle cinétique tient compte à la fois de la mise en parallèle des deux réactions de transfert, celle de photocorrosion du semiconducteur et celle de photo-oxydation de l'espèce réductrice $[\text{Fe(II)Cit}]^-$ du couple redox, et du couplage qui pourrait avoir lieu entre elles. On définit le facteur S de stabilisation de la jonction par :

$$S = J_{\text{redox}} / (J_{\text{redox}} + J_{\text{cor}}) \quad (\text{IV-3})$$

où J_{redox} représente la densité du courant de trous consommés par la réaction (3) (photo-oxydation de $[\text{Fe(II)Cit}]^-$). Elle s'écrit :

$$J_{\text{redox}} = k_3 C_{\text{red}} p_s \quad (\text{IV-4})$$

où C_{red} et p_s sont respectivement les concentrations de $[\text{Fe(II)Cit}]^-$ et de trous en surface. Nous poserons $C_{\text{red}} = \beta C_{\text{red}}^0$, où C_{red}^0 représente la concentration, dans la solution ; J_{cor} représente la densité du courant de corrosion. Elle s'écrit :

$$J_{\text{cor}} = \frac{\beta' k_1}{(k_r + p_s)} (>\text{Ga.As}<) p_s \quad (\text{IV-5})$$

β et β' sont des coefficients inférieurs ou égaux à 1 qui traduisent l'influence de la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde. En se plaçant toujours dans un régime stationnaire en radicaux $>\text{Ga.As}<$ et en tenant compte du couplage

réactionnel mentionné ci-dessus, on peut écrire :

$$(>Ga.As<) = k_1 p_s / (k_{-1} + k_2 p_s + k_4 C_{red})$$

En se plaçant sur le palier du photocourant J_G déterminé expérimentalement, on peut écrire :

$$J_G = J_{redox} + J_{cor} \quad (IV-6)$$

La détermination de J_{redox} et J_{cor} à partir de (IV-4) et (IV-5) nécessite la connaissance de p_s , qui est solution d'une équation du second degré déduite de (IV-4), (IV-5) et (IV-6). Enfin le calcul du facteur de stabilisation S est possible si on se donne des valeurs pour β , β' et k_4 . Nous avons vu au chapitre III qu'en régime de photocorrosion pure le paramètre de diffusion β' est évalué à partir du rapport R_F/R_p , (R_F : résistance faradique, R_p : résistance de polarisation). Sur le palier de photocourant, ce rapport vaut $5 \cdot 10^{-2}$. On admettra encore ici que β' va conserver cet ordre de grandeur. En ce qui concerne le paramètre k_4 , nous verrons que la connaissance de sa borne supérieure ($k_4 < 10^{-33} \text{ mA.cm}^4$) sera suffisante pour conclure. Par contre, le paramètre β caractérisant la diffusion des espèces redox dans la couche superficielle n'est pas connu a priori. Ces considérations nous conduisent à calculer S en fonction de k_4 et de $C_{red} = \beta C_{red}^0$. Ce calcul a été fait en prenant $C_{red}^0 = 0,1 \text{ mol/l}$, ce qui correspond à nos conditions expérimentales. La figure 23 illustre la variation de S avec ces deux paramètres.

Ce calcul révèle plusieurs remarques importantes. La première est que S s'avère pratiquement indépendant de la constante de vitesse k_4 , donc de la position exacte du niveau E_{SR} correspondant à la liaison incomplète $>Ga.As<$. La seconde remarque est que la contribution à S de la réaction (4) du schéma réactionnel n'est que de quelques fractions de %. On convient donc de la négliger dans la suite de ce travail. Cette discussion justifie la démarche de Morrison et Coll. qui ont négligé d'emblée cette réaction. Ceci reviendra à discuter S en prenant $k_4 = 0$. La troisième remarque est que pour une concentration en surface C_{red} comprise entre 0,02 et 0,04 mol/l, le facteur de stabilisation est de l'ordre de $40 \pm 5\%$, encadrant la valeur estimée en IV-1. Par contre, si on prend C_{red} plus petit ou égal à 0,01 mol/l, le facteur de stabilisation chute pour être au plus égal à 20%. De même, si on prend C_{red} plus grand ou égal à 0,05 mol/l, le facteur de stabilisation devient

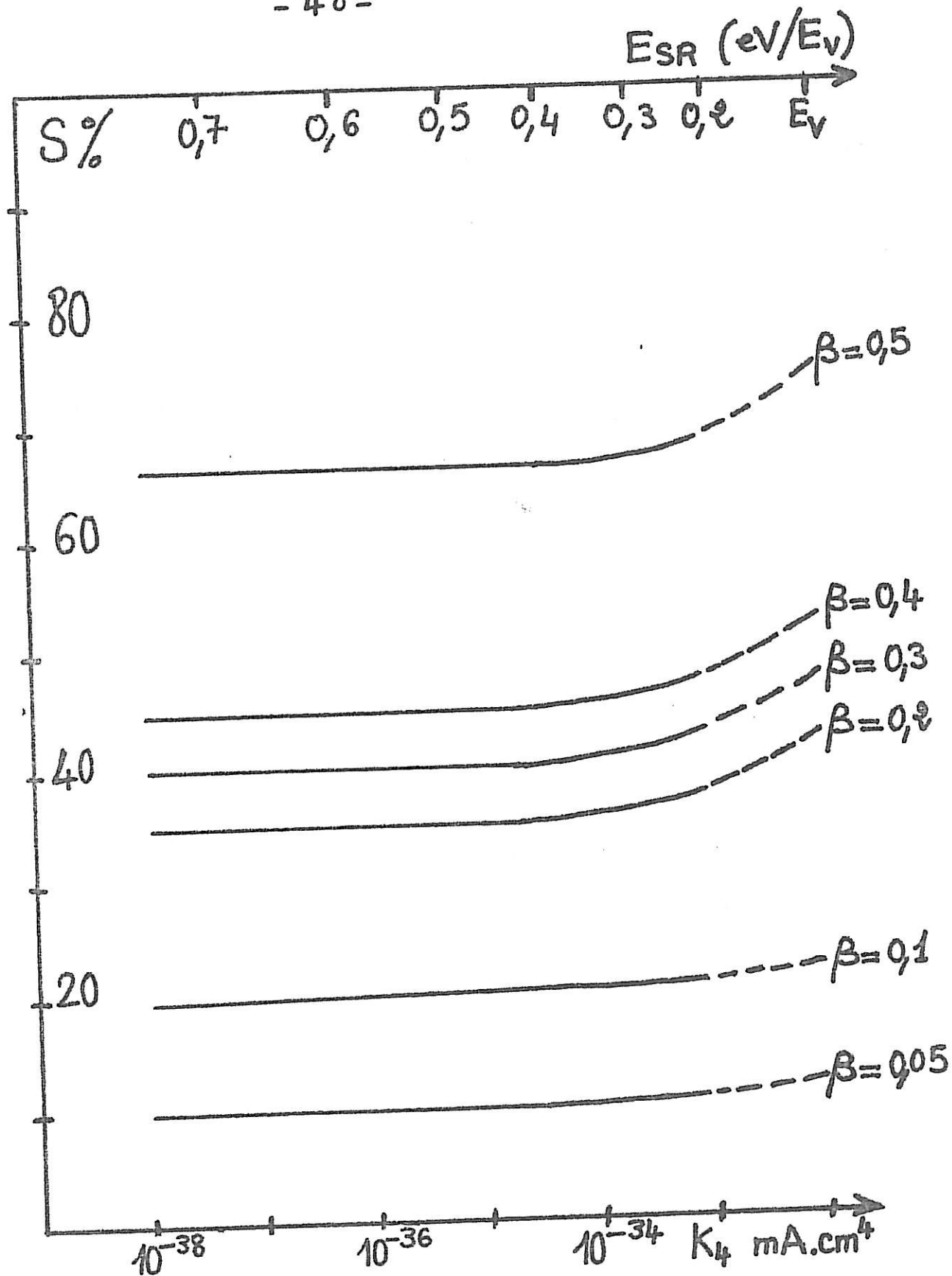


FIG-23

COURBE $S = f(\beta, K_4)$

assez grand; il est supérieur ou égal à 60%. Ce calcul met en évidence le rôle néfaste que peut jouer la couche d'oxyde vis-à-vis de la concentration en surface en espèce réduite. Bien que l'électrolyte utilisé (A) renferme 0,1 mol/l de $[\text{Fe(II)Cit}]^-$, la concentration C_{red} en surface n'est que de l'ordre de 0,02 à 0,04 mol/l, soit un coefficient $\beta = C_{\text{red}}/C_{\text{red}}^0$ compris entre 0,2 et 0,4. En conclusion, le calcul du facteur de stabilisation peut être effectué à l'aide du modèle pour toute condition expérimentale puisque tous les paramètres mis en jeu sont connus. Dans la suite, on va montrer les possibilités de prévision de ce modèle en fonction de divers facteurs tels que la concentration en redox, le pH de la solution, le flux lumineux.

(a) Variations de S avec C_{red}

La figure (24) montre que le facteur S croît avec la concentration C_{red} à la surface, elle même proportionnelle à la concentration en solution C_{red}^0 . Dans le calcul, et tous ceux qui suivent, on a admis pour β la valeur de 0,3. On a calculé k_3 pour chaque valeur de C_{red}^0 , puisque k_3 dépend de E_{redox} , lui-même fonction de C_{red}^0 [38]. Ce calcul montre bien que la stabilisation ne devient intéressante qu'à partir d'une concentration de 0,1 mol/l à la surface, soit 0,33 mol/l en solution. Ceci montre qu'un couple redox stabilisateur doit être choisi non seulement pour son potentiel redox (négatif par rapport au sommet de la bande de valence) mais aussi pour sa bonne solubilité (de l'ordre de 1 mol/l).

(b) Influence du flux lumineux

La figure 25 illustre les variations de S en fonction du courant de plateau J_G qui est proportionnel au flux lumineux. On constate une décroissance très rapide aux faibles densités du courant (0 à $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$), suivie par une variation plus lente aux forts flux ($5\text{mA}/\text{cm}^2$ correspond à environ $80\text{ mW}/\text{cm}^2$ avec la lampe quartz-Halogène). La stabilisation n'est alors que 20%.

(c) Influence du pH

Il a été observé une nette dépendance de S avec le pH pour n-GaAs stabilisé par Fe(II)EDTA avec un plateau de stabilisation à 100% aux pH intermédiaires [25]. Dans notre modèle, le pH peut intervenir à deux niveaux : d'une part, en déplaçant les bords de bandes du semiconducteur ($-60\text{ mV}/\text{unité PH}$); d'autre part en modifiant le potentiel redox du couple. Le premier point est bien connu (cf. Fig.8). Le second point dépend du couple considéré. Par exemple, le potentiel du

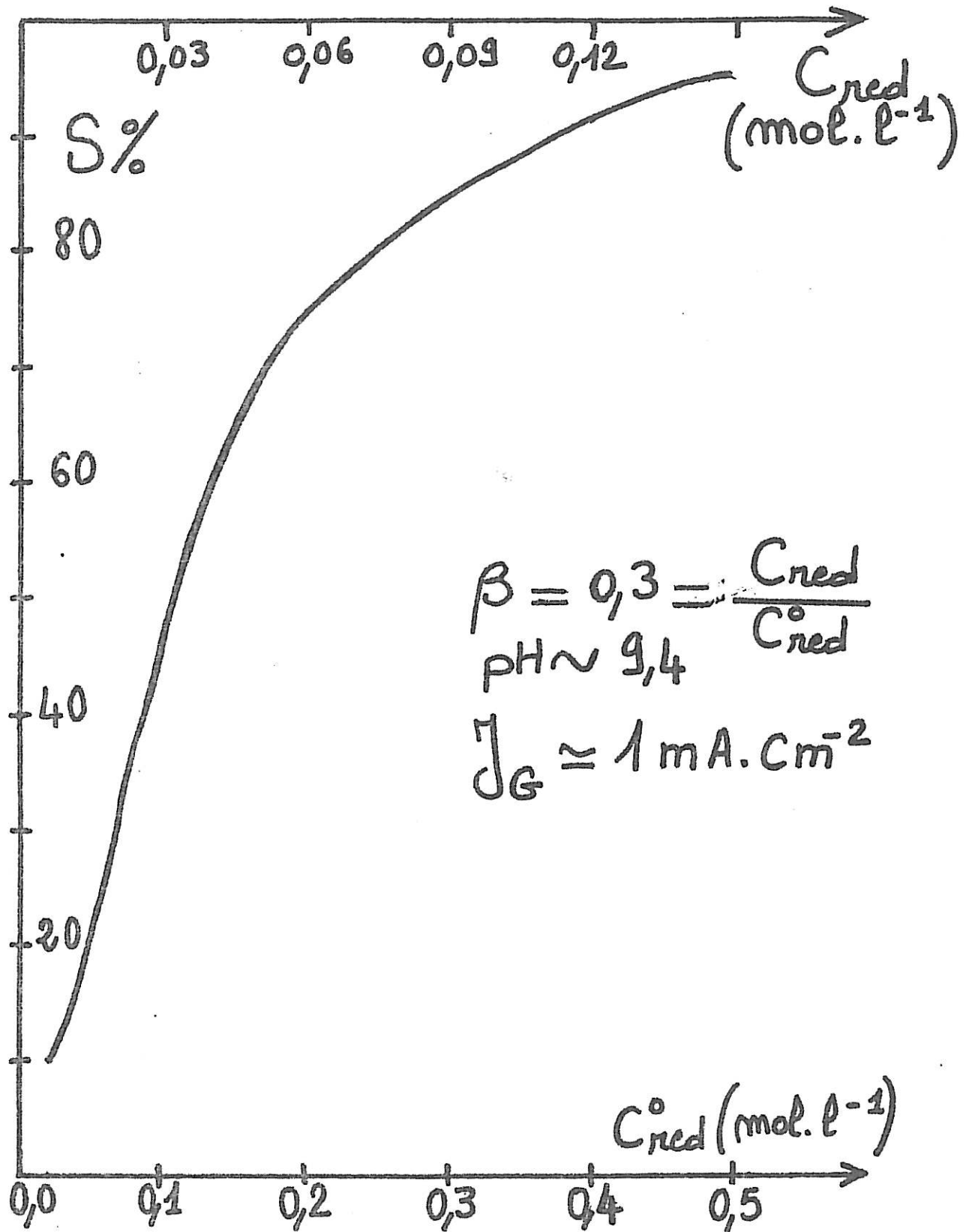


FIG. 24

COURBE $S = f(C_{red}^0) = f(C_{red})$

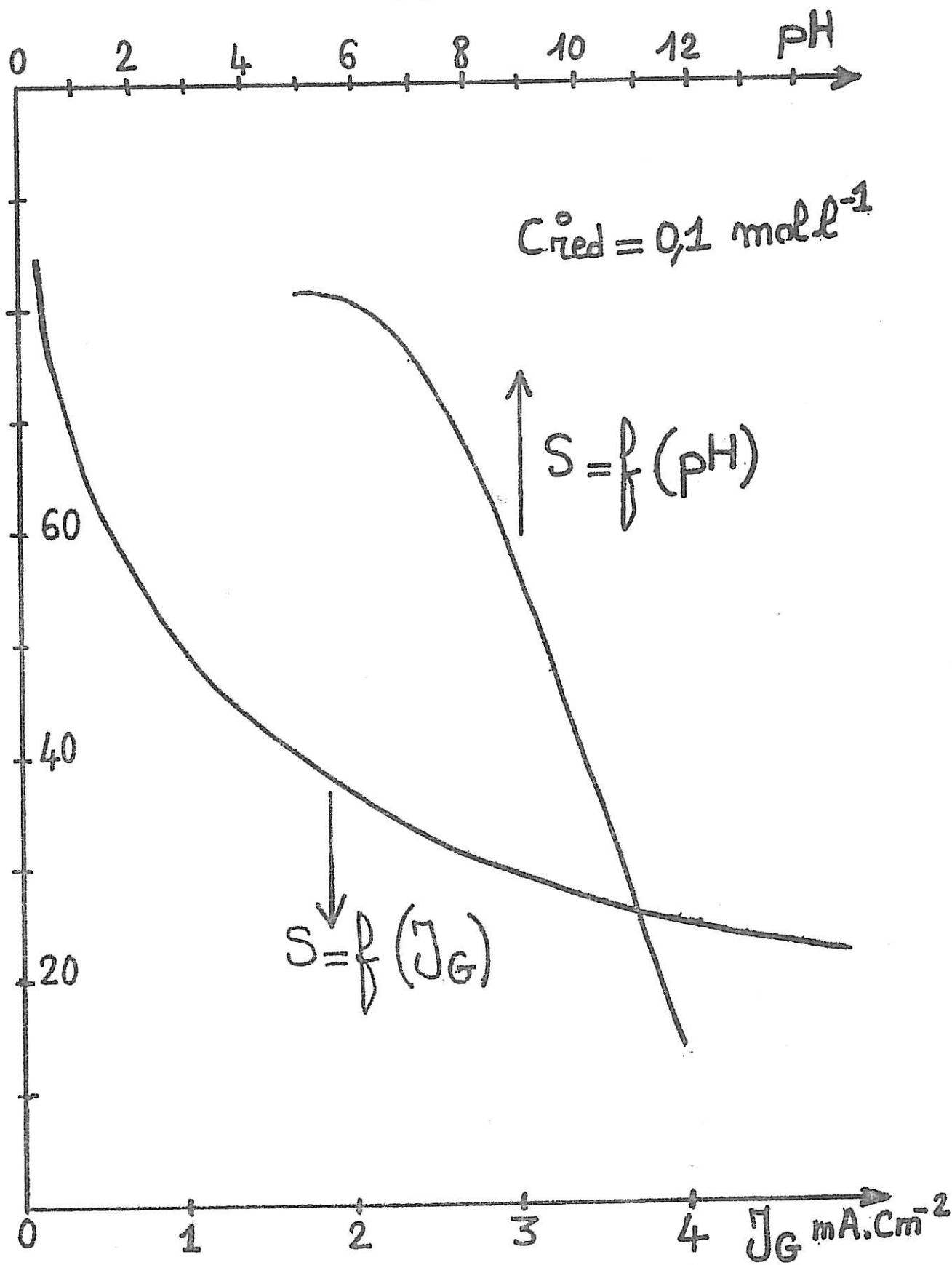


FIG. 25

COURBES $S = f(J_G, PH)$

système Fe(II)Cit n'est pas influencé par le pH, contrairement au système Fe(II) EDTA [38]. La figure 25 donne les variations de S en fonction du pH, calculés pour Fe(II)Cit ($V_{\text{redox}} = -0,435$ V/SCE à 0,1 mol/l, indépendant du pH). Elle montre une amélioration de la stabilisation lorsque le pH diminue.

(d) Conclusion

Les comportements prévus par notre modèle pour le couple Fe(II)/Fe(III) sont retrouvés dans les résultats de Morrison et Coll. (sur le système Fe(II)EDTA), tant en fonction de la concentration qu'en fonction du flux lumineux. Par contre, en fonction du pH, on ne prévoit pas un palier avec une stabilisation égale à 100% à pH intermédiaire, comme cela a été observé pour le système Fe(II)EDTA. Ce comportement ne peut s'expliquer à partir des seules considérations énergétiques lorsque le pH diminue. La différence importante observée dans la région autour de pH ~ 6 peut être expliquée d'une manière non envisagée jusqu'à présent. Comme le laissent penser Menezes et Miller [39], on pourrait admettre une diminution progressive de la vitesse de corrosion représentée par k_1 , liée à une diminution du nombre de sites de corrosion >Ga:As< en surface. Cet effet pourrait résulter de la formation progressive d'un oxyde sur la surface dont la solubilité diminue lorsque le pH diminue.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, on s'est proposé d'apporter une contribution au problème de la stabilisation des jonctions n-GaAs/électrolyte à l'aide d'un couple redox. Cette stabilisation résulte de la compétition entre la réaction de photocorrosion du semiconducteur et celle de photo-oxydation du couple redox. Ceci nous a amené à étudier en premier lieu la photocorrosion du matériau en l'absence de tout couple redox stabilisateur sous les aspects cinétiques de réaction et modifications subies par la surface du semiconducteur. En second lieu, on a examiné le cas d'une jonction partiellement stabilisée par le système redox Fe(II)/Fe(III) complexé. L'information obtenue sur la cinétique de photocorrosion nous a permis, dans le cadre d'un schéma réactionnel détaillé, de discuter le mécanisme de stabilisation.

L'originalité de notre approche repose pour une large part sur l'utilisation conjointe de mesures électriques (courbes courant-tension, mesures d'impédance dans un large domaine de fréquence) et de méthodes d'observation de surface (microscopie électronique à balayage, diffraction d'électrons rapides). Les observations de surface, effectuées en milieu acide sulfurique normal, nous ont permis de mettre en évidence la présence de couches cristallisées lors de la photocorrosion. La nature de la couche formée dépend du point de fonctionnement de la jonction. Ainsi sur le palier du photocourant, on observe une couche de As_2O_3 cubique. En fait, une couche d'oxyde existe dans toute situation où il y a photocorrosion. La présence de ce film d'oxyde se traduit par une capacité C_{ox} de l'ordre de $2\mu F/cm^2$ que l'on ne peut négliger dans le schéma électrique équivalent de la jonction, utilisé pour l'analyse des diagrammes d'impédance. La non prise en compte de cette capacité C_{ox} entraînerait des erreurs systématiques sur les autres capacités du système : capacité de la charge d'espace dans le semiconducteur C_{sc} , capacité des états d'interface C_{ss} . Ces erreurs systématiques sur les capacités se traduiraient par des erreurs systématiques sur la position des bords de bandes du semiconducteur.

L'analyse détaillée des diagrammes d'impédance nous a permis d'évaluer les différents paramètres du schéma électrique équivalent complet dans les dif-

férentes conditions de fonctionnement : dans l'obscurité et sous différents éclairagements : Les principales informations fournies par ce type d'analyse sont :

(a) détermination du potentiel de bandes plates V_{FB} dans l'obscurité

(b) détermination de la courbure effective des bandes V_{sc} en fonction du potentiel appliqué dont la connaissance est indispensable pour modéliser la photoréponse de la jonction. Ainsi, on constate que sous éclairage V_{sc} n'est pas simplement $(V - V_{FB} - kT/q)$.

(c) estimation de la contribution du transport de matière à travers la couche superficielle. En effet, la détermination de la résistance faradique nous a permis, dans l'hypothèse de Nernst, d'évaluer le rapport entre les concentrations des espèces diffusantes (G_a^{3+} , $[Fe(II)Cit]^{-}$), à la surface du semiconducteur et en volume.

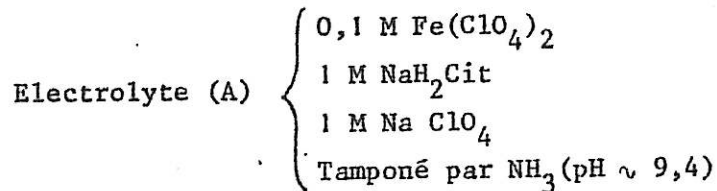
Cette approche nous a permis tout d'abord de montrer que dans le cas des jonctions n-GaAs/électrolytes, il est incorrect de prétendre décrire le fonctionnement sous illumination à partir de la seule connaissance du potentiel de bandes plates dans le noir. Ensuite, on a pu déterminer les constantes de vitesse caractérisant la cinétique de corrosion selon un modèle à deux étapes. Pour les deux milieux acide et basique, on constate le même comportement.

Le problème de la stabilisation cinétique a été abordé en tenant compte des informations obtenues sur le processus de la photocorrosion. Le modèle que nous avons envisagé consiste à admettre la mise en parallèle des réactions de photocorrosion du semiconducteur et de photo-oxydation du couple redox et un éventuel couplage entre elles. La discussion du facteur de stabilisation nous a permis de montrer que le couplage supposé entre les deux réactions pouvait être négligé. Ce modèle, dans lequel les différents paramètres sont finalement connus, permet de prévoir les variations du facteur de stabilisation dans différentes conditions de fonctionnement : pH de la solution, concentration en espèce redox, flux lumineux.

Ce modèle prévoit des comportements tout à fait analogues à ceux observés sur électrode disque-anneau. Il constitue donc un outil intéressant pour analyser et améliorer les conditions de stabilisation des jonctions photoélectrochimiques.

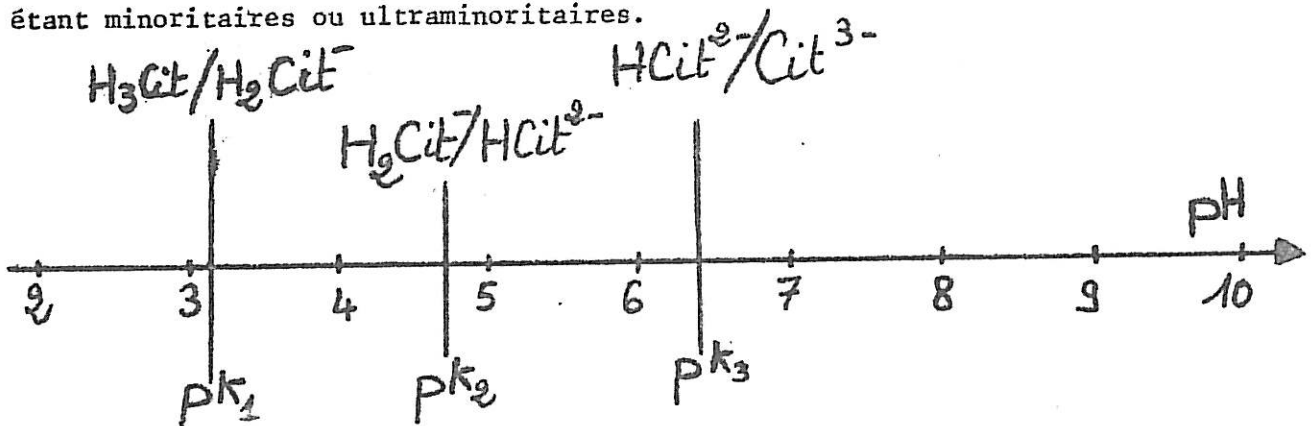
A N N E X E

Nous avons vu que le rôle stabilisant d'un couple redox sur une jonction semiconducteur/électrolyte dépend de la position du niveau de ce couple redox c'est-à-dire de son potentiel redox. Pour un semiconducteur de type n, celui-ci devra être négatif par rapport au potentiel du bord de la bande de valence. Le système S_n^{2-} / S_n^{2-} ($V_{redox}^0 = -0,95V/SCE$) répond à cette exigence, ce qui explique son utilisation dans les jonctions photoélectrochimiques. Par contre, le système Fe^{2+} / Fe^{3+} en milieu aqueux ($V_{redox}^0 = 0,53 V/SCE$) ne satisfait pas à cette condition. On peut utiliser le fait que le potentiel redox d'un système varie, en général, beaucoup lorsque l'ion solvaté est transformé en ion complexe. Le potentiel se déplace généralement vers les valeurs plus négatives. Ainsi le système $Fe(II)/Fe(III)$ complexé par NaH_2Cit a un potentiel redox de $-0,435 V/SCE$ dans nos conditions de mesures (cf.chap.IV). Dans le chapitre II, on a justifié le choix de l'électrolyte (A) dont on rappelle ici les constituants :



NaH_2Cit désigne le dihydrogénocitrate de sodium, dérivé de l'acide citrique (tri-acide) de formule : $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$.

Les trois acidités qui lui sont associées sont faibles ($pK_1 = 3,13$; $pK_2 = 4,76$ et $pK_3 = 6,40$). A $pH \sim 9,4$, l'acide citrique se trouve pratiquement sous la forme d'ions citrates Cit^{3-} , les autres espèces rappelées dans le schéma ci-dessous étant minoritaires ou ultraminoritaires.



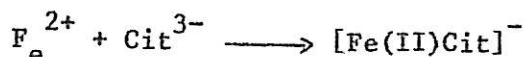
L'existence de plusieurs coordinats (Cit^{3-} , NH_3 , OH^-) dans cet électrolyte (A) laisse penser que plusieurs réactions de complexation, que l'on qualifie de réactions parasites, peuvent avoir lieu en plus de la réaction de complexation principale souhaitée, c'est-à-dire la complexation des ions Fe^{2+} par les ions Cit^{3-} pour former $[\text{Fe(II)Cit}]^-$. Pour calculer le facteur de stabilisation S en fonction du pH et de la concentration C_{red}^0 , il est nécessaire de connaître l'influence de ces réactions parasites sur la réaction de complexation principale.

En chimie des complexes, on introduit des coefficients α définis par :

$$\alpha_M = [\text{M}'] / [\text{M}] \quad \text{et} \quad \alpha_L = [\text{L}'] / [\text{L}]$$

où M et L désignent respectivement l'ion métallique et le coordinat complexant. $[\text{M}']$ désigne non seulement la concentration de l'ion métallique libre ($[\text{M}]$) mais aussi celle de tout le métal en solution n'ayant pas réagi avec l'agent complexant L. De même, $[\text{L}']$ désigne non seulement la concentration du coordinat libre ($[\text{L}]$) mais encore les concentrations de toutes les formes d'agent complexant non liées au métal. Ces coefficients constituent un moyen de chiffrer l'influence des réactions parasites. Le tableau 1 illustre les variations des coefficients $\alpha_M(A)$ avec le pH où A symbolise le coordinat parasite ($A = \text{OH}^-$, NH_3).

On constate qu'à pH $\sim 9,4$ la complexation de Fe^{2+} par OH^- est totalement masquée par la complexation avec les ions citrates. D'après le tableau 1 on a en effet $1,25 \leq \alpha_{\text{Fe}}(\text{OH}) \leq 4$ très petit devant $\alpha_{\text{Fe}}(\text{Cit}) \approx 10^8$. Par ailleurs le coordinat NH_3 n'a pas d'effet sur les ions du fer, en présence de Cit^{3-} . On en conclut qu'aucune des réactions parasites ne peut influencer la réaction de complexation principale :



Donc, en utilisant un excès de complexant, tout le fer sera complexé et la concentration C_{red}^0 dans l'électrolyte (A) sera égale à $C_{\text{red}}^0 \approx 0,1$ M. Le calcul du potentiel redox du système Fe(II)/Fe(III) utilise ces valeurs de α , en fonction du pH et s'exprime par :

$$V_{\text{redox}} = V_{\text{redox}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{\alpha_{\text{Fe(II)}} [\text{Fe(III)}]}{\alpha_{\text{Fe(III)}} [\text{Fe(II)}]} \right)$$

où V_{redox}^0 représente le potentiel redox du système contenant des concentrations équimoléculaires des deux ions hydratés, égal à $V_{\text{redox}}^0 \approx 0,53$ V/SCE.

ION METALLIQUE ET COORDINAT	PH											LOGARITHMES DES VALEURS DE $\alpha_M(L)$
	4	5	6	7	8	9	10	11				
Fe(II) HYDROXYDE EDTA CITRATE							0,1	0,6	1,5			
	4,6	6,6	8,3	9,7	10,7	11,7	12,5	12,7				
	0,5	2,6	4,2	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5				
Fe(III) HYDROXYDE EDTA CITRATE												
	1,8	3,7	5,7	7,7	9,7	11,7	13,7	15,7				
	15,2	17,2	18,9	20,4	22,0	24,0	26,4	28,5				
	9,5	12,0	13,7	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0				

T A B L E A U 1

A pH \sim 9,4, compte tenu de la valeur mesurée de V_{redox} égale à -0,435V/SCE et des valeurs de α tirées du tableau 1, on estime que la concentration Fe(III) est de l'ordre de 10^{-8} mol/l. A partir des valeurs calculées du potentiel redox, on peut évaluer la constante de vitesse de transfert k_3 de la réaction redox (Eq. IV-1) de laquelle on déduit le facteur de stabilisation S en fonction du pH et de C_{red}^0 .

B I B L I O G R A P H I E

- [1] H. GERISCHER
"Physical chemistry", vol IX A, M. EYRING, D. ANDERSON et W. JOST Ed. (Phenum Press, New York) 1970, p.463; "Solar Energy Conversion, solid state physic aspects, B.D. SERAPHIN Ed. (Springer - Verlag, Berlin) 1979. p:115.
- [2] R. DE GRUYSE, W.P. GOMES, F. CARDON, J. VENNIK
J. Electrochem.Soc. 122 711 (1975).
- [3] S.M. SZE
"Physic of Semiconductor Devices" (John Wiley, New York) 1969.
- [4] M.S. WRIGHTON, A.B. ELLIS, P.T. WOLCZANSKI, D.L. MORSE, H.B. ABRAHAMSON, D.S. GINLEY
J. Am. Chem. Soc. 98 2774 (1976)
- [5] P. LE MASSON, M. ETMAN, J. GAUTRON, J.F. MARUCCO
4th I. Conf. Photochemical Conversion and stonage of Solarenergy, August, 82, Jerusalem, Book of abstracts, p:34.
- [6] H. TRIBUTSCH
Solar Energy materials 1, 257 (1979)
- [7] R. AUDAS and J.C. IRWIN
J. App. Phys. 52, 6954 (1981)
- [8] G. KLINE, K. KAM, D. CANFIELD and B.A. PARKINSON
Solar Energy Materials 4, 301 (1981)
- [9] R. NOUFI, D. TENCH
Meeting of Electrochem. Soc. Los Angeles, oct. 79 Ext. Abstract P. 1605
- [10] P. LEMASSON
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 282 (1982)
- [11] M.E. LANGMUIR, M.A. PARKER and R.D. RANH
J. Electrochem. Soc. 129, 1705 (1982)

- [12] G. VANAMERONGEN, M. HERLEM, R. HEINDL and J.L. SCULFORT
a) J. Electroanal. chem. 117, 119 (1981)
b) J. Electrochem. soc. 129, 1998 (1982)
- [13] S. MENEZES, A. HELLER, B. MILLER
J. Electrochem. soc. 127, 1268 (1980)
- [14] D.S. GINLEY, R.J. BAUGHMAN and M.A. BUTLER
4th. I. Conf. photochemical Conversion and storage of solar energy
August, 82, Jerusalem. Book of abstracts. p. 7
- [15] F. DECKER, J. MELSHEIMER, H. GERISCHER
Israël Journal of chem. 22, 195 (1982)
- [16] S. MENEZES, H.J. LEWERENZ, F.A. THIEL and K.J. BACHMANN
Appl. phys. Lett. 38, 710 (1981)
- [17] A. HELLER, B. MILLER, F.A. THIEL
Appl. phys. Lett. 38, 282 (1981)
- [18] H.J. LEWERENZ, M. LÜBKE, K.J. BACHMANN and S. MENEZES
Appl. phys. Lett. 39, 798 (1981)
- [19] R. NOUFI, D. TENCH, LESLIE F. VARREM
J. Electrochem. Soc. 127, 2311 (1980)
- [20] R. NOUFI
4th. I. Conf. photochemical Conversion, August 82, Jerusalem, Book of
abstracts. p. 4
- [21] H. GERISCHER
Pure and Appl. chem. 52, 2649 (1980)
- [22] B.A. PARKINSON, A. HELLER, and B. MILLER
App. Phys. Lett. 33, 521 (1978)
- [23] A. BOURRASSE, H. CACHET, G. HOROWITZ, S. LECROM
Revue Phys. Appl. 17, 801 (1982)
- [24] C. GABRIELLI
"identification of electrochemical processes by frequency response analysis"
Monographie publiée par Solartron (1981)

- [25] K.W. FRESE, Jr, M.J. MADOU, S.R. MORRISON
(a) J. Phys. Chem. 84, 3172 (1980)
(b) J. Electrochem. Soc. 128, 1527 (1981)
- [26] P. JANIETZ, R. WEICHE, J. WESTFAHL, R. LANSBERG, R. DEHMLow
J. Electroanal. Chem. 106 23 (1980)
- [27] W. LORENZ, B. WOLF
Electrochim. Acta 28 191 (1983)
- [28] P. ALLONGUE, H. CACHET
J. Electroanal. Chem. 119 371 (1981)
- [29] J. REICHMAN
Appl. Phys. Lett. 36 574 (1980)
- [30] K.W. FRESE Jr, S.R. MORRISON
J. Electrochem. Soc. 126 1235 (1979)
- [31] H. CACHET, R. CALSOU, M. FROMENT, H. MATHLOUTI
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 7 9 (1982)
- [32] J. PERRIERE, J. SIEJKA
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 5 463 (1980)
- [33] SU-MOON PARK, M.E. BARBER
J. Electroanal. Chem. 99 67 (1979)
- [34] P. ALLONGUE, H. CACHET, M. FROMENT
"Redox stabilised n-GaAs liquid junction photocell. Impedance analysis of the diffusion - limited photocurrent". Poster présenté à la 33^{ème} réunion de l'I.S.E., Lyon Sept 1982. Ext. Abst. p. 819.
- [35] W. W. GARTNER
Phys. Rev. 116 84 (1959)
- [36] H. GERISHER
Surf. Sci. 18 97 (1969)
- [37] S.R. MORRISON
"The Chemical Physics of surfaces", chap 2, Plenum, New York (1977)

- [38] A. RINGBOM
* Complexation in Analytical Chemistry, 1963, New York, London, Interscience.
* Les Complexes en Chimie analytique 1967, paris-Dunod
- [39] S. MENEZES, B. MILLER
J. Electrochem. Soc. 130 517 (1983)