

# THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*

Spécialité : Sciences Des Matériaux

Par

**Amal BELHCEN**

**Exploring potentialities of CIGS<sub>n</sub> lamellar phases for photoinduced applications**

Thèse présentée et soutenue à « Nantes », le « 03/10/2023 »

Unité de recherche : Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes

## Rapporteurs avant soutenance :

Negar NAGHAVI Directrice de recherche CNRS, IPVF  
Thomas COTTINEAU Chargé de recherche CNRS, ICPEES

## Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (8)(à préciser après la soutenance)
Examineurs :	Florent BOUCHER	Directeur de recherche CNRS, IMN
	Sophie CASSAIGNON	Professeure des Universités, Sorbonne Université
Dir. de thèse :	Maria Teresa CALDES	Chargée de recherche CNRS, IMN
Co-dir. de thèse :	Nicolas BARREAU	Maître de conférences, Université de Nantes

## Invité(s)

Catherine GUILLOT-DEUDON	Ingénieure de recherche, IMN
Adèle RENAUD	Maitre de conférences, Université de Rennes 1
Fabrice ODOBEL	Directeur de recherche CNRS, CEISAM

**Titre :** Exploration des potentialités des phases lamellaires CIGS<sub>n</sub> pour des applications photoinduites

**Mots clés :** CIGS<sub>n</sub>, lamellaire, électrochimie, photovoltaïque, photocatalyse, ambipolaire.

**Résumé :** De nouvelles phases lamellaires nommées CIGS<sub>n</sub>, ont été identifiées dans le système Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ces composés présentent un caractère 2D marqué avec un gap de van der Waals (~ 3 Å). Leur gap optique (1,7 - 1,9 eV) est comparable à celui de la chalcopyrite Cu(In<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>)S<sub>2</sub>, étudiée comme absorbeur dans des cellules solaires tandem. D'autre part, les phases CIGS<sub>n</sub> sont isostructurales des composés ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, utilisés comme photocatalyseurs pour la production d'hydrogène dans le domaine visible. L'objectif de cette thèse est d'explorer le potentiel des composés CIGS<sub>n</sub> pour des applications photovoltaïques et photocatalytiques, en comparaison avec la chalcopyrite Cu(In<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>)S<sub>2</sub>. Pour ce faire, les diagrammes d'énergie de ces composés ont été établis en combinant des mesures (photo)électrochimiques avec la spectroscopie

de photoélectrons X et la réflectance diffuse. Les bandes de conduction et de valence des composés CIGS<sub>n</sub>, se positionnent de manière intéressante par rapport aux potentiels redox impliqués dans certaines réactions photocatalytiques. D'autre part, quelques-uns de ces composés présentent un comportement électrique ambipolaire (type p/n), ce qui les rend prometteurs. Des nanopoudres de CIGS<sub>n</sub> ont été synthétisées par voie solvothermale assistée par micro-ondes, afin d'optimiser la microstructure et d'évaluer leur activité photocatalytique pour la production de l'hydrogène en présence d'alcools. Parallèlement, des couches minces de ces matériaux ont été préparées par co-évaporation afin de fabriquer et caractériser des cellules photovoltaïques avec différentes architectures.

**Title :** Exploring potentialities of CIGS<sub>n</sub> lamellar phases for photoinduced applications

**Keywords :** CIGS<sub>n</sub>, lamellar, electrochemistry, photovoltaics, photocatalysis, ambipolar.

**Abstract :** New lamellar phases, named CIGS<sub>n</sub>, have been identified in the Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. These compounds exhibit a marked 2D character with a van der Waals gap (~ 3 Å). Their optical gap (1.7 - 1.9 eV) is comparable to that of the chalcopyrite Cu(In<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>)S<sub>2</sub>, studied as an absorber in tandem solar cells. The CIGS<sub>n</sub> phases are isostructural of the compounds ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, used as photocatalysts for hydrogen production under visible light. The aim of this thesis is to explore the potential of CIGS<sub>n</sub> compounds for photovoltaic and photocatalytic applications, in comparison with the chalcopyrite Cu(In<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>)S<sub>2</sub>. To do this, their energy diagrams were established by combining (photo)electrochemical measurements with X-ray photoelectron spectroscopy and diffuse reflectance.

The conduction and valence bands of CIGS<sub>n</sub> compounds are interestingly positioned in relation to the redox potentials involved in certain photocatalytic reactions. In addition, some of these compounds exhibit ambipolar electrical behaviour (p/n type), which makes them promising. CIGS<sub>n</sub> nanopowders were synthesised using a microwave-assisted solvothermal process, to optimise their microstructure and to evaluate their photocatalytic activity for the evolution of hydrogen in the presence of alcohols. In parallel, thin films of these materials were prepared by co-evaporation in order to fabricate and characterise photovoltaic cells with different architectures.