Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se2 pour cellules solaires

Lydie Ribeaucourt

▶ **To cite this version:**

Lydie Ribeaucourt. Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se2 pour cellules solaires. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . pastel-00649779

HAL Id: pastel-00649779
https://pastel.hal.science/pastel-00649779

Submitted on 8 Dec 2011

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.

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité Electrochimie et Matière Condensée
(ED 388 Chimie Physique et Chimie Analytique)

Présentée par

Lydie RIBEAUCOURT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga

en vue de la synthèse de couches minces de $Cu(In,Ga)Se_2$ pour cellules solaires

Soutenue le 17/11/2011

devant le jury composé de :

Mme Vannier Rose-Noëlle	Rapporteur
M. Etcheberry Arnaud	Rapporteur
M. Devilliers Didier	Examinateur
M. Guyomard Dominique	Examinateur
Mme Chassaing Elisabeth	Directeur de thèse
M. Savidand Grégory	Encadrant de thèse (EDF)
M. Lincot Daniel	Invité (directeur du laboratoire)

Laboratoire d'accueil

Ce travail a été effectué au laboratoire IRDEP, Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque, unité mixte de recherche 7174, EDF/CNRS/Chimie ParisTech, localisée sur le site d'EDF R&D, bâtiment F, 6 quai Watier, 78401 Chatou.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Elisabeth Chassaing, directrice de thèse, de m'avoir encadrée patiemment pendant ces trois ans, semaine après semaine, et de m'avoir apporté son expertise précieuse d'électrochimiste.

Je remercie également Daniel Lincot, directeur de l'IRDEP, co-directeur de thèse, de m'avoir accueillie dans ce laboratoire. C'est grâce à sa renommée dans le photovoltaïque et au sein de Chimie ParisTech, et à son enthousiasme, que je me suis tournée vers un travail dans le domaine de l'énergie solaire. Son avis d'expert interdisciplinaire dans la chimie et le photovoltaïque a été déterminant dans ces travaux.

Je remercie également EDF, à travers Yves Schlumberger, directeur adjoint de l'IRDEP, et Olivier Kerrec, directeur de l'IRDEP jusqu'en 2008, pour avoir financé ces travaux et pour les infrastructures EDF mises à ma disposition.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme Rose-Noëlle Vannier et M. Arnaud Etcheberry, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi qu'aux autres membres du jury, M. Didier Devilliers et M. Dominique Guyomard.

Je tiens enfin à remercier le dernier membre de jury non cité, Grégory Savidand, ingénieur-chercheur EDF, encadrant de thèse, responsable des salles électrochimie, recuit et verre, qui a été d'une grande aide pour les méthodes, l'appareillage et la relecture pertinente de tous les rapports ou présentations liés à ce travail.

Ces travaux ont nécessité l'intervention de nombreuses personnes au sein du laboratoire, au niveau de la préparation des cellules solaires, mais aussi au niveau des caractérisations, et plus généralement au niveau du fonctionnement du laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Nicolas Loones, technicien EDF, pour toutes les commandes de matériel. De plus, Grégory Savidand et Nicolas ont repris les conditions de dépôt développées dans ce travail, et développent l'électrodépôt sur de plus grandes surfaces. Le caractère systématique des expériences qu'ils ont menées m'a permis de confirmer mes résultats, et ouvert des perspectives d'amélioration. Je remercie Marie Jubault, qui a fourni une partie des substrats de molybdène utilisés dans ce travail, ainsi que Valérie Bockelee-Morvan, qui a effectué la plupart des dépôts de couche tampon de CdS et Alain Portesse, la plupart des dépôts de couche fenêtre de ZnO. Ces dépôts n'auraient pas été possibles sans la gestion et l'organisation des responsables de salles et d'équipement, Negar Naghavi pour la salle chimie et laverie, et Frédérique Donsanti pour les salles « sputtering » et « scale-up ». Pour finir sur la synthèse, un clin d'œil à Patrick Panheleux en retraite depuis 2009, qui nous a initiés aux procédures de recuit et à la maintenance du four.

Au niveau des caractérisations, je tiens à remercier les personnes ayant effectué la gravure des échantillons, Enrique Leite, qui a passé un temps considérable à caractériser les échantillons de ces travaux, avec patience et efficacité, et développe des outils logiciel qui nous aident à les interpréter, et Philippe Fanouillère, également responsable informatique. Je tiens à remercier Laurent Lombez, pour les mesures de photoluminescence (dont le déplacement à l'université d'Oldenburg), et, plus important, pour l'aide apportée dans leur interprétation, ainsi que Moussa Soro, notamment pour les mesures de capacité que je n'ai malheureusement pas eu le temps d'intégrer dans ce manuscrit. Je remercie Gilles Renou pour les analyses en diffraction de rayons X. Jean-François Guillemoles, directeur adjoint scientifique de ce laboratoire, est aussi à remercier pour les discussions toujours très instructives sur le matériau, la thermodynamique, les caractérisations et modélisations. Je remercie également les autres personnes du laboratoire (j'en oublie certainement) qui, si elles n'ont pas participé directement à ce travail, ont toutes participé à l'ambiance de collaboration interdisciplinaire, public/privé qui fait de ce laboratoire un lieu unique d'émulation scientifique et de convivialité que j'ai beaucoup apprécié : je cite donc Jean, voisin de bureau, Anne-Laure, Sébastien, Christian pour la sécurité… ainsi que le personnel parti dans la « spin-off » Nexcis début 2009. Enfin je n'oublie pas les assistantes de ce laboratoire, Jacqueline Destombes, Claire Vialette, et Nicole Jacob, pour leur aide précieuse dans les méandres de l'administratif.

Quelques caractérisations ont été effectuées à l'extérieur du laboratoire : je remercie Christian Cossange, Michel Mahé, Philippe Le Bec du département MMC d'EDF R&D Renardières, et Stephan Borensztajn du laboratoire LISE à l'UPMC pour les observations MEB et DRX. Je remercie également les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de discuter au cours des différentes conférences auxquelles j'ai participé.

Le laboratoire serait bien différent sans la présence des nombreux doctorants et stagiaires. Je remercie en premier Aurélien Duchatelet, qui effectue une thèse sur un procédé similaire à celui développé dans ce travail, ce qui a été le fruit de nombreuses discussions et d'échanges intéressants entre nous. Les stagiaires Jorge Posada et Harout Hampartsoumian ont effectués quelques expériences en Raman et électrodépôt, qui ont servi à enrichir ce travail. Je remercie les autres doctorants pour leur aide ponctuelle et pour leur amitié, Pascal, pour son soutien de tous les jours et ses « blagues », Myriam, Servane, Zacharie, Christian, Amaury, Hanane, Corentin, Thibaud, Arthur, Julien, Félix (post-doc) … Je ne cite pas les stagiaires de toutes ces années de peur d'en oublier, mais leur dynamisme a toujours apporté une très bonne ambiance dans le laboratoire.

Enfin je tiens à remercier mon entourage, en particulier mes parents, ma famille, et Mathieu, mais également tous mes amis (Wen, Marion, Lijun, Florence….) pour leur soutien.

Je dédie ce travail à ma grand-mère maternelle, Gisèle.

Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de $Cu(In,Ga)Se_2$ pour cellules solaires

Table des matières

Introduction générale 9

Chapitre 1 Généralités – Synthèse des absorbeurs CIGS pour cellules solaires 15
Introduction 16
1.1. Les cellules solaires à base de CIGS 19
1.1.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 19
1.1.2. Les cellules à base de CIGS 21
1.1.3. Le matériau CIGS au sein de la cellule solaire 21
1.1.4. Les techniques conventionnelles de dépôt du CIGS 25
1.1.5. Les méthodes à faible coût de synthèse du CIGS 29
1.1.6. Bilan sur les différentes méthodes 32
1.2. L'électrodépôt pour la synthèse de CIGS 33
1.2.1. Aspects thermodynamiques de l'électrodépôt. 33
1.2.2. Electrodépôt de $CuInSe_2$ et $Cu(In,Ga)Se_2$ en une étape 36
1.2.3. Electrodépôt de précurseurs métalliques 42
1.2.4. Bilan sur l'électrodépôt de CIGS 44
1.3. Le recuit et la sélénisation des alliages Cu-In-Ga 45
1.3.1. Précurseur Cu-In-Ga 45
1.3.2. Modes d'insertion du chalcogène (Se ou S) 45
1.3.3. Formation de $Cu(In,Ga)Se_2$ 46
1.3.4. Effets secondaires de la sélénisation 51
1.3.5. Bilan sur le recuit 52
Conclusion et problématique 53
Bibliographie 53

Chapitre 2 Techniques expérimentales et méthodes 63
Introduction 64
2.1. Préparation des cellules solaires
2.1.1. Analyse des solutions 64
2.1.2. Electrodépôt 71
2.1.3. Recuit 77
2.1.4. Cellules 80
2.2. Caractérisation des matériaux 81
2.2.1. MEB/EDX 81
2.2.2. Spectrométrie de fluorescence X 83
2.2.3. Diffraction de rayons X (DRX) 84
2.2.4. Spectroscopie Raman 85
2.3. Caractérisation des cellules solaires 88
2.3.1. Caractéristiques I-V 90
2.3.2. Réponse spectrale 92
2.3.3. Photoluminescence 94
Bibliographie 95

Chapitre 3 Electrodépôt d'alliages CuxInyGaz 97
Introduction 98
3.1. Chimie des solutions 98
3.1.1. Etude des bains partiels 98
3.1.2. Etude du bain d'électrodépôt d'alliages Cu-In-Ga 103

3.1.3. Discussion sur la stabilité de l'électrolyte et le rendement faradique 103
3.2. Etude électrochimique des électrolytes partiels élémentaires (Cu, In et Ga séparément) 104
3.2.1. Généralités sur l'électrodépôt des métaux 104
3.2.2. Etude électrochimique en bains partiels élémentaires 111
3.3. Etude électrochimique des électrolytes partiels binaires (Cu-In, Cu-Ga) 117
3.3.1. Généralités sur l'analyse de composition de couches d'alliages 117
3.3.2. Etude électrochimique des systèmes binaires Cu-In et Cu-Ga 119
3.3.3. Etude détaillée du dépôt d'alliage Cu-Ga 123
3.3.4. Conclusion 129
3.4. Etude électrochimique du système ternaire Cu-In-Ga 130
3.4.1. Influence de la nature de l'électrolyte support 130
3.4.2. Influence du citrate 137
3.4.3. Contrôle de la composition 142
3.4.4. Influence des paramètres sur la morphologie 146
Conclusions 151
Bibliographie 153

Chapitre 4 Etude des recuits sélénisants d'alliages CuxInyGaz et des absorbeurs Cu(In,Ga)Se2 synthétisés 155
Introduction 156
4.1. Recuit intermédiaire du précurseur Cu-In-Ga 156
4.1.1. Etat de l'art sur le recuit de précurseurs métalliques Cu-In-Ga 157
4.1.2. Etude des conditions de recuit 159
4.1.4. Caractéristiques du précurseur avec les conditions de recuit choisies 169
4.2. Sélénisation du précurseur Cu-In-Ga 174
4.2.1. Considérations générales 174
4.2.2. Influence du traitement préalable 175
4.2.3. Sélénisation en une étape 181
4.2.4. Sélénisation en plusieurs étapes 188
4.2.5. Influence de la teneur en Cu 196
Conclusions 200
Bibliographie 200

Chapitre 5 Caractérisations optoélectroniques et photovoltaïques des cellules solaires 203
Introduction 204
5.1. Effet du recuit intermédiaire 204
5.2. Effet du recuit sélénisant 208
5.2.1. Cellules solaires à base de précurseur Cu-In 208
5.2.2. Cellules solaires à base de précurseur Cu-Ga 209
5.2.3. Cellules solaires à base de précurseurs Cu-In-Ga séléniés : effet du profil de température lors de la sélénisation 211
5.2.4. Effet du Ga 217
5.3. Influence de la teneur en cuivre 218
5.3.1. Etude des meilleures cellules 218
5.3.2. Etude des hétérogénéités au sein d'un même échantillon 221
Conclusions 223
Bibliographie 224

Conclusion générale et perspectives 225

Annexes 229

Annexe A Diagrammes de phases Cu-Se, In-Se et Ga-Se 230
Annexe B Homogénéité et reproductibilité de l'électrodépôt 232

Introduction générale

La crise actuelle, à la fois économique, écologique et sociale, requiert de profondes mutations. En particulier, notre empreinte sur l'environnement a dépassé les capacités biologiques de notre planète depuis les années 1980 [1] : le développement actuel n'est pas soutenable. Une économie énergétique basée sur des combustibles fossiles ne peut subsister, à la fois à cause de l'épuisement des ressources fossiles, des dangers climatiques induits par une production excessive de gaz à effet de serre et de la nécessité de sécuriser notre accès à l'énergie [2]. De plus, les besoins énergétiques continuent de croître, notamment dans les pays en développement, ne serait-ce que parce que plus d'un milliard de personnes n'ont pas encore accès à l'électricité. Les sources énergétiques renouvelables, telles que l'hydroélectricité, la biomasse, l'éolien et le solaire, sont donc appelées à se développer largement dans les prochaines années. En Europe, un objectif de 20% d'énergies renouvelables a été fixé pour 2020. Comme la demande est très importante, et que chaque énergie présente un caractère intermittent et des capacités de stockage différentes, un développement complémentaire des différentes énergies renouvelables est nécessaire. Au sein de ces énergies, l'énergie solaire a une place de choix. Le soleil en effet fournit en une heure l'énergie utilisée par l'humanité en une année. C'est d'ailleurs son énergie qui est indirectement à l'origine de toutes les autres sources d'énergie, mis à part le nucléaire et la géothermie, notamment grâce à la photosynthèse, au cycle de l'eau, ou à la convection de l'air.

Au sein de la filière solaire, l'énergie photovoltaïque se différencie de l'énergie solaire thermodynamique, car elle produit directement de l'électricité, ne nécessitant ni cycle vapeur, ni pièces mécaniques tournantes. De plus, elle ne nécessite pas un ensoleillement direct. C'est donc une énergie de premier choix dans les pays tempérés d'Europe, où l'ensoleillement n'est que rarement direct, par suite de la diffusion par les nuages. Le photovoltaïque peut être une énergie significative : en France, 5 000 km^2 de panneaux à 10 % de rendement de conversion seraient suffisants pour produire l'équivalent de 550 TWh (production d'électricité actuelle). C'est environ cinq fois moins que la surface des infrastructures en France (toitures, routes…). De plus, c'est une énergie décentralisée, déjà compétitive pour les besoins des sites isolés dont le raccordement au réseau électrique est trop onéreux. Pour favoriser un développement rapide de cette énergie, les coûts restent encore à optimiser : le coût final pour le consommateur, mais aussi la consommation en matières premières et en énergie par les procédés de transformation de ces matières premières en modules photovoltaïques efficaces.

Une cellule photovoltaïque classique est basée sur une jonction de deux semi-conducteurs (l'un de type p, l'autre de type n) qui produit sous illumination un courant électrique: c'est l'effet photovoltaïque. Un module photovoltaïque est constitué de cellules photovoltaïques associées en série ou en parallèle et constitue l'unité de base pour les installations solaires. Plusieurs filières photovoltaïques se sont développées.

La première génération s'est basée sur des cellules à base de silicium. Les rendements maximum en laboratoire sont de 20% pour les cellules à base de silicium polycristallin et 25% pour les cellules à base de silicium monocristallin [3]. Les rendements des modules industriels atteignent 15 à 20% selon la technologie. Les cellules à base de silicium dominent encore le marché (85% du marché mondial en 2010 [4]). Néanmoins, les nombreuses étapes du procédé de fabrication et les températures élevées nécessaires en font une technologie assez coûteuse.

La seconde génération développe des cellules en couches minces, au pouvoir d'absorption important, qui nécessitent environ 100 fois moins de matériau (quelques µm d'épaisseur) que les cellules au silicium (d'environ 0,2 mm d'épaisseur), et offrent de nombreux autres avantages : elles peuvent être déposées sur des substrats souples (ce qui

multiplie le nombre d'applications possibles), par des procédés simples, rapides, en peu d'étapes, à températures modérées. Ainsi l'énergie ayant servi à la production des modules représente environ un an de leur propre production d'énergie, contre environ 2 ans pour les cellules au silicium [5]. Les technologies couches minces prennent une part croissante du marché du photovoltaïque (14% du marché mondial en 2010, soit 2,8 GW) [4].

Différentes filières industrielles de couches minces se distinguent [2] :

- Les couches minces au silicium amorphe hydrogéné a-Si:H. C'est une filière déjà industrielle : des panneaux solaires flexibles de large superficie (par exemple, la « moquette solaire » d'Unisolar) sont produites. Néanmoins les rendements stabilisés des modules restent autour de 8%, pour des rendements de 13% en laboratoire en tandem avec du Si microcristallin [3].
- Les couches minces au tellurure de cadmium CdTe. Les cellules à base de CdTe sont les premières à présenter un coût de production inférieur à 1 $/Wc (par watt-crête). Le rendement est autour de 11% en module (et 17% en laboratoire [6]), mais le cadmium est un métal toxique, ce qui requiert des garanties supplémentaires pour l'environnement et le recyclage. L'acteur principal de cette filière, First Solar, est un des premiers producteurs mondiaux pour les fermes solaires.
- Les couches minces au diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium, noté CIGS. Cette filière présente des rendements de conversion élevés (20,3% atteint en 2011 [7] en laboratoire, de 11 à 13% en modules) et des perspectives de coûts faibles identiques à ceux de cellules à base de CdTe. De petites unités de production existent et cette filière est amenée à se développer. La société japonaise Solar Frontier vient d'ouvrir une usine de 1 GW [8].

Enfin, une troisième génération de cellules solaires émerge dans les laboratoires de recherche, basée sur des concepts différents [9] : de nombreuses voies sont développées, telles que les cellules hybrides à colorant, par M. Graetzel (de rendement 11,1%), ou les cellules entièrement organiques (cellules de rendement jusqu'à 8% développées par Konarka) [3]. De nouveaux modèles sont envisagés pour dépasser la limite de rendement à environ 30% d'une cellule classique : ces systèmes utilisent des convertisseurs de photons, des porteurs chauds ou encore de la plasmonique. Les concepts déjà anciens de concentration de la lumière et d'empilement contrôlé de plusieurs jonctions connaissent un regain d'intérêt [10], en vue d'applications industrielles. Des cellules de 42,3% peuvent être obtenues [3].

Si les technologies silicium sont déjà bien maîtrisées, celles à base de couches minces nécessitent encore un effort de recherche important, et un retour d'expérience à des échelles de production plus importantes. Le développement de procédés à bas coût pourrait permettre à moyen terme d'affirmer leurs avantages. La filière à base de CIGS est particulièrement prometteuse, avec des rendements de conversion similaires à ceux des cellules à base de silicium polycristallin.

Ce travail aborde la synthèse du matériau absorbant CIGS, c'est-à-dire le $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$, dans ces cellules en couches minces. Les méthodes de synthèse les plus efficaces actuellement utilisent des procédés coûteux car nécessitant un appareillage sophistiqué et un vide poussé. Le développement de méthodes de synthèse à bas coût, telles que l'électrodépôt (et recuit) ou l'impression [11], permettrait d'atteindre des coûts encore plus compétitifs pour l'électricité d'origine photovoltaïque, à parité avec le coût de l'électricité actuellement produite, issue majoritairement du nucléaire en France (d'environ cinq centimes d'euros par kWh) ou de combustibles fossiles carbonés. Ces méthodes pour l'instant offrent néanmoins des matériaux de moindre qualité, ce qui se caractérise par des

rendements de conversion inférieurs. Ainsi les meilleurs rendements pour les cellules CIGS culminent certes à 20% par méthode sous vide, mais à 14% par électrodépôt [12].

Dans le laboratoire IRDEP, une méthode de synthèse par électrodépôt a permis d'atteindre des rendements de 11%, sans la présence d'élément Ga dans ces cellules : il s'agit du procédé CISEL, qui utilise l'électrodépôt de $CuInSe_2$ puis son recuit en atmosphère soufrée pour obtenir le composé $CuIn(S,Se)_2$ cristallisé [13]. Pour améliorer ces rendements, il est nécessaire d'incorporer l'élément Ga dans de bonnes conditions. Or cela est difficile par électrodépôt, à cause des propriétés chimiques particulières de cet élément. Il est très difficilement réduit et il a une forte affinité avec l'oxygène, ce qui détériore les propriétés du matériau. L'enjeu principal de ce travail est d'aboutir à une insertion satisfaisante du Ga, pour permettre d'augmenter les rendements, donc d'augmenter le rapport rendement/coût. Pour cela, une nouvelle méthode basée sur l'électrodépôt des éléments Cu, In et Ga a été étudiée. Un procédé breveté, constitué d'une succession d'électrodépôts élémentaires a déjà été développé [14]. Nous nous intéressons ici à l'électrodépôt en une étape, pour obtenir un procédé plus simple. A la suite de ce co-électrodépôt, la sélénisation permet de former le matériau polycristallin fonctionnel pour la cellule solaire. Ce travail approfondit en particulier les phases présentes lors de l'électrodépôt, puis les conséquences des propriétés de l'électrodépôt sur les étapes successives de recuit, et sur les propriétés des cellules solaires.

Le chapitre 1 présente un état de l'art des travaux sur la synthèse de CIGS, en introduisant tout d'abord le principe général des cellules solaires à base de CIGS et les méthodes de préparation conventionnelles, puis une description plus particulière des méthodes par électrodépôt et de la sélénisation des alliages Cu-In-Ga est réalisée.

Les techniques expérimentales de synthèse, de caractérisation des matériaux et des cellules solaires et les méthodes et outils utilisés sont introduits dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 présente la démarche et les résultats obtenus pour l'électrodépôt des alliages Cu-In-Ga. Tout d'abord une analyse de chimie des solutions est présentée. Des études électrochimiques dans les électrolytes contenant un ion métallique, puis deux ions (systèmes Cu(II)-In(III) et Cu(II)-Ga(III)), puis l'électrolyte ternaire sont présentées. Ces résultats sont corrélés à l'analyse des dépôts par microscopie à balayage et par diffraction de rayons X. L'influence de paramètres tels que la nature de l'électrolyte support, la présence d'ions citrate et le potentiel sur la composition et la nature des phases présentes est étudié. Certains paramètres contrôlant la morphologie sont déterminés.

Les recuits nécessaires à la formation d'un composé $Cu(In,Ga)Se_2$ et les caractérisations du matériau formé sont étudiées dans le chapitre 4. Tout d'abord, l'effet d'un recuit non sélénisant en atmosphère contrôlée sur les phases présentes et la morphologie est abordé. Puis différentes conditions de sélénisation par traitement thermique sont étudiées, ainsi que l'influence de la composition sur les phases formées. Dans ce but, des analyses par spectroscopie Raman sont réalisées.

Enfin, les cellules solaires formées à partir de ce matériau sont caractérisées dans le chapitre 5, par mesure courant-tension, réponse spectrale et photoluminescence, selon les conditions de synthèse du matériau et sa composition.

Bibliographie

1. http://www.footprintnetwork.org/en/index.php/GFN/page/ecological_footprint_atlas_2008/. 2008 [cited 2011 october 2nd].
2. Guillemoles, J.F., *Du low cost à la high tech : des marges de progrès techniques possibles pour le photovoltaïque.* Réalités Industrielles 2009. Eska, série des Annales des Mines (Novembre): p. 132-138.
3. Green, M.A., K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Solar cells efficiency tables (version 37).* Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2011. **19**: p. 84-92.
4. Jäger-Waldau, A., *Photovoltaic status report 2010*, in *JRC Scientific and Technical Reports* 2011, JRC, Institute of Energy, European Commission.
5. Fthenakis, V. and E. Alsema, *Photovoltaics energy payback times, greenhouse gas emissions and external costs: 2004 - early 2005 status.* Progress in Photovoltaics, 2006. **14**(3): p. 275-280.
6. http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=593994. *First Solar Sets World Record for CdTe Solar PV Efficiency*. 2011 [cited 2011 october 3rd].
7. Jackson, P., D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, *New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells beyond 20%*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2011. **19**(3): p. DOI:10.1002/pip.1078.
8. http://www.solar-frontier.com/MainMenu/Products/15. *Solar Frontier: Creating the most economical, ecological solar energy solutions on Earth*. 2011 [cited 2011 2011-06-15].
9. Lincot, D., J.F. Guillemoles, P. Roca i Cabarrocas, L. Escoubas, and A. Slaoui, *L'électricité, fille du soleil.* Pour la science 2010 **69**(octobre-décembre): p. 46-53.
10. Luque, A., *Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?* Journal of Applied Physics, 2011. **110**: p. 031301.
11. Hibberd, C.J., E. Chassaing, W. Liu, D.B. Mitzi, D. Lincot, and A.N. Tiwari, *Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)$_2$ thin film photovoltaic absorbers.* Progress in Photovoltaics, 2010. **18**(6): p. 434-452.
12. Aksu, S. and M. Pinarbasi. *Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films*. in *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2011. Seattle.
13. Lincot, D., J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, and O. Kerrec, *Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition.* Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 725-737.
14. Basol, B., *Composition control for roll-to- roll processed photovoltaic films*, 2007, Solopower: International Patent WO2007/115318

Chapitre 1
Généralités – Synthèse des absorbeurs CIGS pour cellules solaires

Introduction

La filière industrielle CIGS émerge aujourd'hui dans le domaine photovoltaïque. Cependant des améliorations significatives sont possibles, qui permettraient d'en améliorer encore les performances.

Premièrement, les technologies présentes sur le marché utilisent en général des procédés sous vide, très énergivores et nécessitant des investissements importants en matériel. Ces techniques sont la co-évaporation ou la pulvérisation cathodique. Des procédés atmosphériques, tels que l'électrodépôt ou l'impression, se développent mais les rendements sont encore inférieurs. Il faut optimiser le rapport rendement/coût pour développer une technologie atmosphérique efficace.

Deuxièmement, un des inconvénients de la filière CIGS reste l'utilisation de métaux rares, tels l'In ou le Ga [1]. Actuellement une filière similaire, basée sur la substitution de l'In et du Ga par de l'étain et du zinc, pour former le composé kestérite $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTS), se développe [2]. Cette technologie pourrait utiliser les mêmes lignes de production que le CIGS, ce qui peut accélérer son développement. D'autres perspectives, telles que le CIGS ultrafin [3] ou en microcellules sous lumière concentrée [4], permettront également de faire des gains de matière significatifs. Enfin, le recyclage des matériaux se développe [5, 6].

La recherche de méthodes de synthèse à bas-coût du matériau CIGS est donc encore amplement justifiée actuellement. Cette première partie présente le contexte précis de l'étude, avec dans un premier temps des principes généraux sur les cellules solaires, puis sur le matériau CIGS et sa synthèse. Enfin une bibliographie approfondie est effectuée sur la méthode d'électrodépôt, ici développée pour l'alliage Cu-In-Ga, puis sur la sélénisation de ce dépôt de manière à former un absorbeur CIGS efficace.

1.1. Les cellules solaires à base de CIGS

1.1.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par E. Becquerel en 1839 [7], mais il faudra attendre près d'un siècle pour que ce phénomène physique soit utilisé. Les premiers panneaux photovoltaïques ont été réalisés dans les années 1950 pour équiper les satellites.

Les cellules solaires inorganiques sont basées sur la technologie des semiconducteurs et la jonction p-n. Un semiconducteur (SC) est un matériau présentant une bande interdite (E_g) de quelques eV[1] entre la bande de valence et la bande de conduction, avec le niveau de Fermi dans la bande interdite[2]. La position du niveau de Fermi est fonction de la concentration des porteurs de charges. Le semiconducteur est de type n lorsque les électrons sont les porteurs de charge majoritaires, dans ce cas, le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction. Il est de type p lorsque ce sont les trous, dans ce cas le niveau de Fermi est proche de la bande de valence. La figure 1.1 présente la position du niveau de Fermi E_F pour les deux types de semiconducteurs.

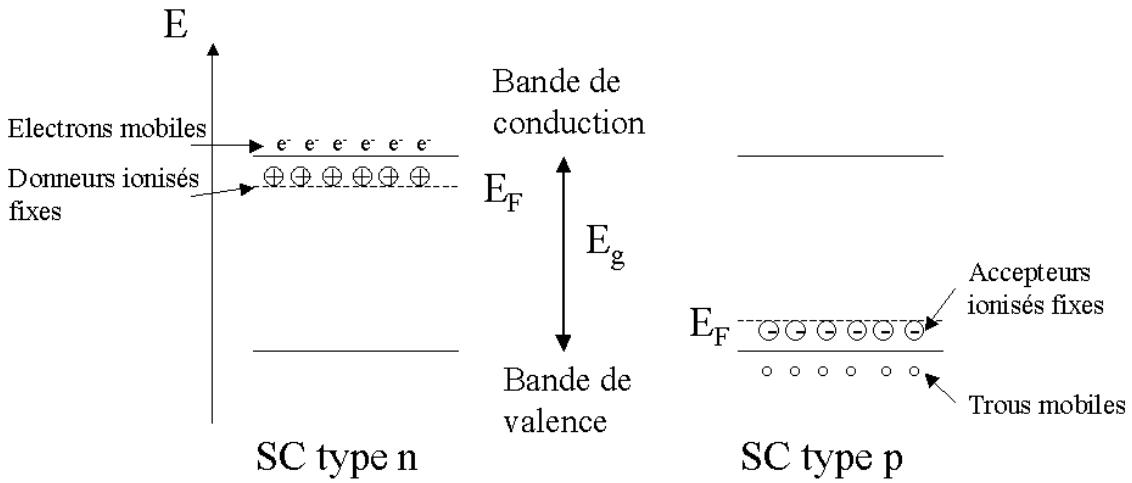


Figure 1.1. Semiconducteurs de type p et n et position du niveau de Fermi E_F. Les charges associées aux donneurs (type n) et aux accepteurs (type p) sont représentées sur la figure.

L'assemblage de deux semiconducteurs de types différents forme la jonction p-n. Il existe deux types de jonctions : lorsque les deux semiconducteurs sont issus de deux matériaux différents, on parle d'hétérojonction, lorsque la jonction p-n est formée d'un seul matériau comportant des zones avec des dopages différents p et n, on parle alors d'homojonction (ex : homojonction Si).

Lors du contact entre zones p et n, les porteurs majoritaires de chacune diffusent à travers la surface de contact, il se crée une zone chargée positivement du côté du semiconducteur n et une zone chargée négativement du côté du semiconducteur de type p. Cette zone de transition est appelée zone de charge d'espace (ZCE). Le gradient de concentration des porteurs majoritaires induit la présence d'un champ électrique permanent dans cette ZCE à l'équilibre. Les niveaux de Fermi des deux zones s'égalisent, ce qui

[1] 1 eV = $1{,}6.10^{-19}$ Joule

[2] Le niveau de Fermi correspond au potentiel électrochimique des électrons

provoque une courbure du diagramme de bande, introduisant une barrière de potentiel V_e à l'interface. Le principe de la jonction p-n est présenté en figure 1.2.

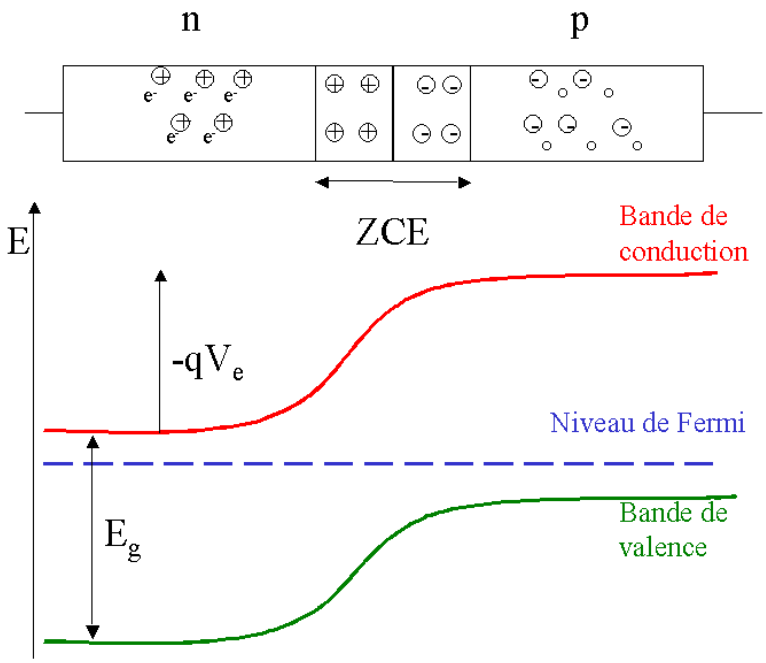


Figure 1.2. Schéma de principe et diagramme de bande d'une jonction p-n à l'équilibre.

Lorsque la jonction est en polarisation directe, la barrière de potentiel diminue jusqu'à une valeur à laquelle les électrons dans la bande de conduction peuvent transiter du semi-conducteur de type n vers le semi-conducteur de type p. Lorsque la jonction est polarisée en inverse, la barrière de potentiel augmente et inhibe le passage des électrons. La caractéristique courant-tension (I-V) d'une jonction p-n à l'obscurité est donc celle d'une diode (Figure 1.3).

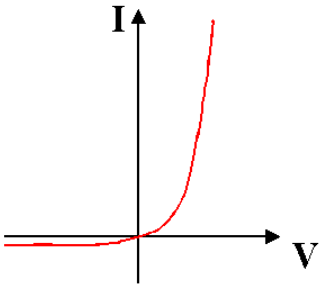


Figure 1.3. Caractéristique I-V d'une jonction p-n à l'obscurité

Sous illumination, un semiconducteur absorbe les photons incidents lorsque leur énergie est plus grande que celle de la bande interdite (E_g). Il y a formation de paires électrons-trous. Sans jonction p-n, ces électrons-trous se recombinent. La présence du champ électrique E dans la ZCE permet aux charges de se séparer : l'excès d'électrons diffuse vers le côté n, et l'excès de trous diffuse vers le côté p. Un photocourant de porteurs minoritaires apparaît donc, opposé au courant de porteurs majoritaires déjà présent à l'obscurité (cf. Figure 1.4). La ZCE est assez fine, de 100 à 300 nm. Cependant, comme l'électron peut se déplacer sur une longueur de diffusion L_n pendant sa durée de vie, les électrons collectés correspondent à ceux qui ont pu diffuser jusqu'à la ZCE. Ainsi les absorbeurs des cellules solaires ont souvent une épaisseur proche ou inférieure à la longueur de diffusion de leurs porteurs.

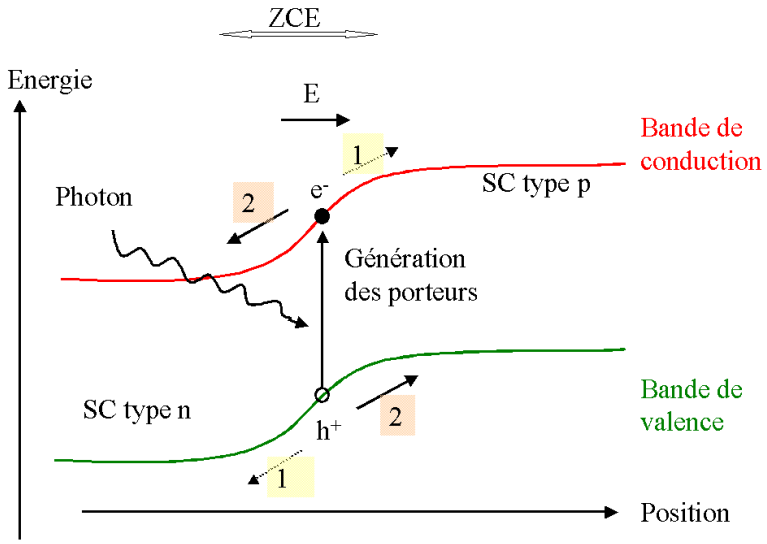


Figure 1.4. Principe d'un dispositif photovoltaïque : 1 : courant d'obscurité, 2 : photocourant.

A l'obscurité, la caractéristique courant-tension (I-V) d'une diode idéale est régie par l'équation de Shockley:

$$I = I_0(\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1) \qquad \textit{Eq. 1.1}$$

où I_0 est le courant de saturation, n le facteur d'idéalité, k est la constante de Boltzmann, T la température en degrés Kelvin et q la charge de l'électron. C'est la courbe déjà présentée en figure 1.3.

Sous illumination, un photocourant I_{ph} s'opposant au courant d'obscurité est généré (I_{ph}<0)

$$I = I_0(\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1) - I_{ph} \qquad \textit{Eq. 1.2}$$

Le courant I est en général rapporté à une surface : la densité de courant J s'exprime en mA.cm^{-2}.

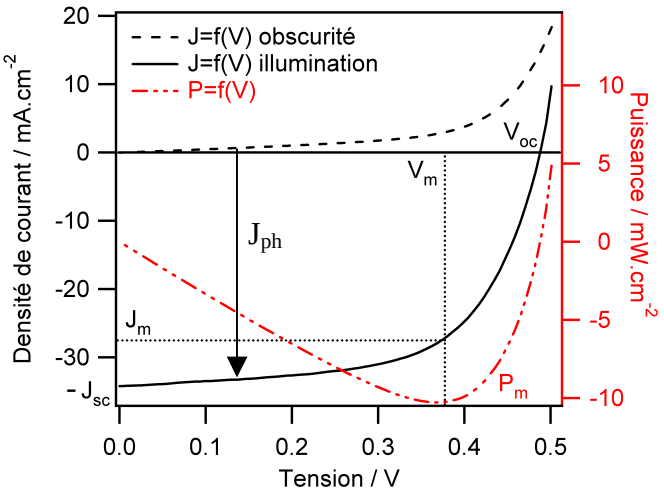


Figure 1.5. Caractéristique J-V d'une cellule solaire de surface S = 0,1 cm^2 à l'obscurité (trait pointillé) et sous illumination (trait plein), et représentation de la puissance (par unité de surface) en fonction de la tension.

La figure 1.5 présente les caractéristiques J-V d'une cellule réelle à l'obscurité et sous illumination. Il existe une zone dans laquelle la puissance $P = I$ x V est négative, ce qui est caractéristique d'un comportement moteur. On parle de cellule solaire.

La caractéristique I-V permet de calculer le rendement de conversion η de la cellule solaire, qui est le rapport entre la puissance électrique maximale produite P_m (en valeur absolue) et la puissance incidente reçue par la cellule P_{inc}.

$$\eta = \frac{|P_m|}{P_{inc}} \qquad \textit{Eq. 1.3}$$

On définit I_m et V_m qui sont les courants et tensions au point de puissance maximale. I_{sc} est la valeur absolue du courant de court circuit et V_{oc} la tension de circuit ouvert de la cellule solaire (cf. Figure 1.5).

A partir de ces valeurs, le facteur de forme *FF* est défini :

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \qquad \textit{Eq. 1.4}$$

Pour une diode idéale, la puissance serait I_{sc} x V_{oc} (courbe « carrée » abrupte). Le *FF* représente donc le rapport entre la diode réelle et une diode idéale.

Alors le rendement de conversion η est exprimé par :

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{inc}} \qquad \textit{Eq. 1.5}$$

Par convention, la puissance incidente est fixée à 1000 W/m^2 avec une distribution spectrale correspondant au spectre AM 1.5, représenté en figure 1.6. Ce dernier correspond au spectre solaire au niveau de la mer ayant traversé 1,5 épaisseurs d'atmosphère standard, c'est à dire avec un soleil possédant une inclinaison de 41,8° par rapport à l'horizon (cela correspond au cas courant à des latitudes moyennes).

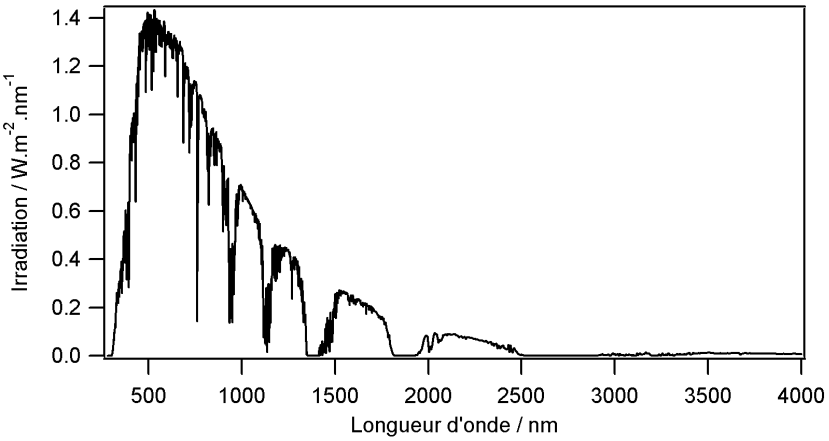
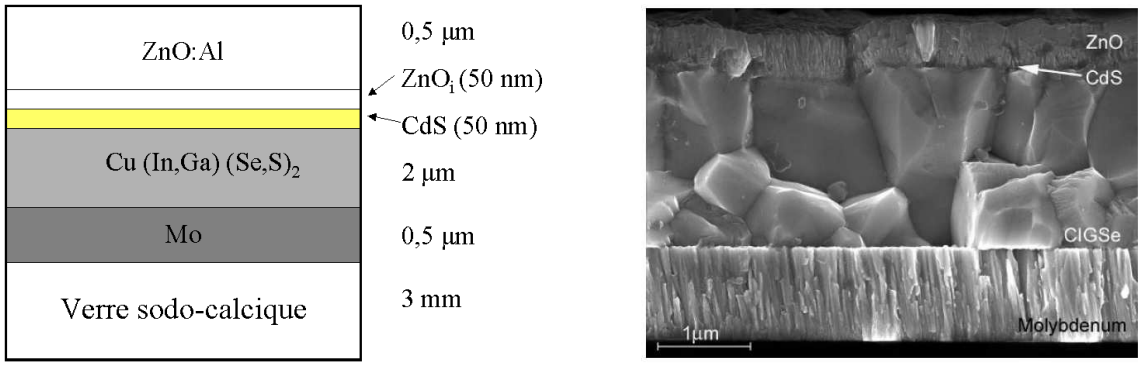


Figure 1.6. Spectre solaire AM 1.5 [8]

1.1.2. Les cellules à base de CIGS

Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS sont des cellules à hétérojonction, où le semiconducteur de type p, le CIGS, est l'absorbeur de la cellule (c'est-à-dire la zone où les paires électrons trous sont générées sous illumination). La jonction est formée avec le CdS/ZnO, des semiconducteurs de type n. Le ZnO est appelé couche fenêtre, car il doit laisser passer le rayonnement jusqu'à l'absorbeur. Le CIGS présente un gap direct et donc un grand coefficient d'absorption : 2 µm d'épaisseur sont suffisants par rapport à 200 µm pour l'homojonction Si.

La structure d'une telle cellule solaire est présentée dans la figure 1.7. A l'arrière de la jonction, le substrat est ici du verre sodo-calcique et le molybdène forme le contact ohmique arrière recueillant les trous. La couche de 2 µm de CIGS permet d'absorber la lumière. Sur cet absorbeur, une couche de 50 nm de CdS (appelée couche tampon, faiblement dopée n) réalise la jonction. Une couche de ZnO intrinsèque de 50-100 nm de haute résistivité s'intercale en général entre le CdS et le ZnO dopé. Selon Rau *et al.* [9], elle permet une limitation des pertes électriques dues aux inhomogénéités dans l'absorbeur, en empêchant les défauts du CIGS de dominer la V_{oc}. Puis une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium, donc fortement dopée n, forme la fenêtre avant, conductrice, et transparente, pour récupérer les électrons. Un contact ohmique, comme par exemple une grille de Ni/Al, peut être ajouté pour collecter le courant de manière plus efficace.



(a) (b)

Figure 1.7. Structure en coupe d'une cellule CIGS : (a) schéma, (b) Image au microscope à balayage (MEB) [10]

1.1.3. Le matériau CIGS au sein de la cellule solaire

Le CIGS est le matériau clé dans les cellules CIGS dont il convient d'étudier les propriétés structurales et optoélectroniques.

A. Structure du matériau

Les composés $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ adoptent différentes structures. Ces structures se caractérisent par une distribution d'atomes, avec quatre atomes de valence par site atomique. Ces structures sont dérivées de celle de ZnS (blende de zinc) type diamant, qui présente deux sous-réseaux interpénétrés (anions et cations) cubiques à faces centrées, décalés d'un vecteur (1/4,1/4,1/4). Dans le cas du CIGS, le sous-réseau cationique se partage entre cations de

valences inférieure et supérieure. La structure est de type sphalérite s'il y a distribution aléatoire des sites cationiques. Sinon, suivant la répartition des cations (I) (ici le Cu) et (III) (ici l'In ou le Ga), les composés adoptent une structure soit chalcopyrite soit « Cu-Au ». Dans ce cas, des déformations dues aux deux cations de taille différentes surviennent : la structure n'est plus cubique mais quadratique (aussi appelée tétragonale). Par conséquent le rapport c/a des paramètres de maille (cf. figure 1.8) est différent de 2. La figure 1.8 présente les différentes structures cristallines mentionnées ci-dessus.

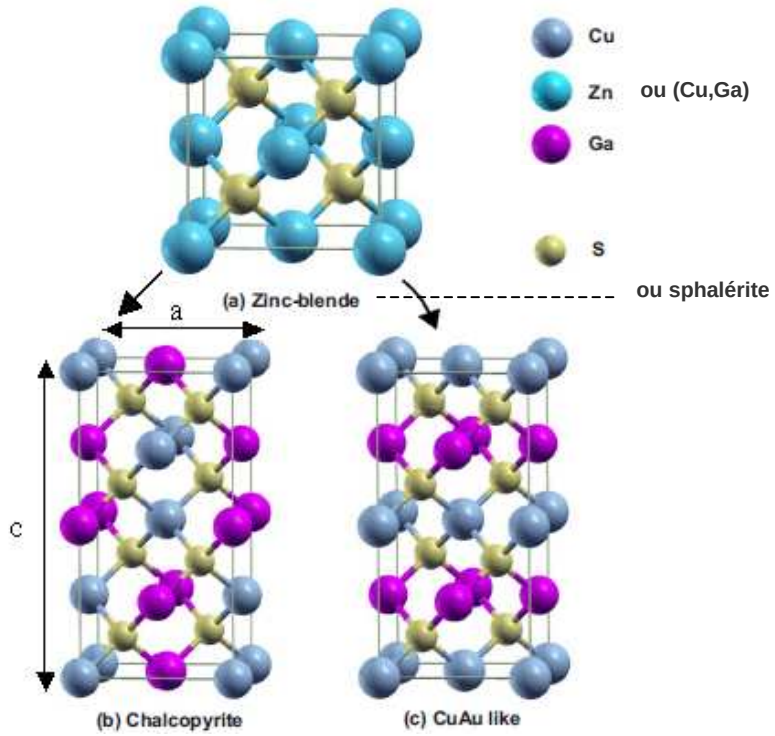


Figure 1.8. Structure cristalline de (a) blende de zinc (ou sphalérite avec (Cu,Ga) à la place du Zn), (b) chalcopyrite $CuGaS_2$ et (c) Cu-Au ici pour $CuGaS_2$ [11]

La phase Cu-Au se distingue de la phase chalcopyrite par la position des cations (III), qui sont alignés sur un plan, alors que la phase chalcopyrite présente les deux types de cations (I) et (III) ordonnés dans chaque plan. La structure chalcopyrite est la phase thermodynamique stable pour des températures inférieures à 600°C. C'est celle qui possède les caractéristiques optoélectroniques requises : c'est donc cette phase qui doit être présente dans les dispositifs photovoltaïques.

Les paramètres de maille sont contrôlés par la composition du ternaire ($CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, $CuGaS_2$…). Ils suivent la loi de Vegard [12, 13]. Pour les chalcopyrites intégrant les atomes les plus petits (Ga au lieu de In, S au lieu de Se), la maille cristalline se contracte, donc le paramètre de maille a diminue (cf. figure 1.9), et inversement pour les atomes plus gros.

Les variations de composition ont également une influence sur les valeurs de bande interdite. Les énergies des bandes interdites varient entre 1,0 eV pour $CuInSe_2$ et 2,40 eV pour $CuGaS_2$ [14]. De façon tout à fait qualitative, on peut dire que pour des atomes plus lourds avec une polarisabilité plus grande (In par rapport au Ga ou Se par rapport au S), les bandes de valence/conduction s'élargissent, et la valeur de la bande interdite de la chalcopyrite

diminue. La figure 1.9 représente la valeur de la bande interdite en fonction de la valeur du paramètre de maille a, pour différentes chalcopyrites.

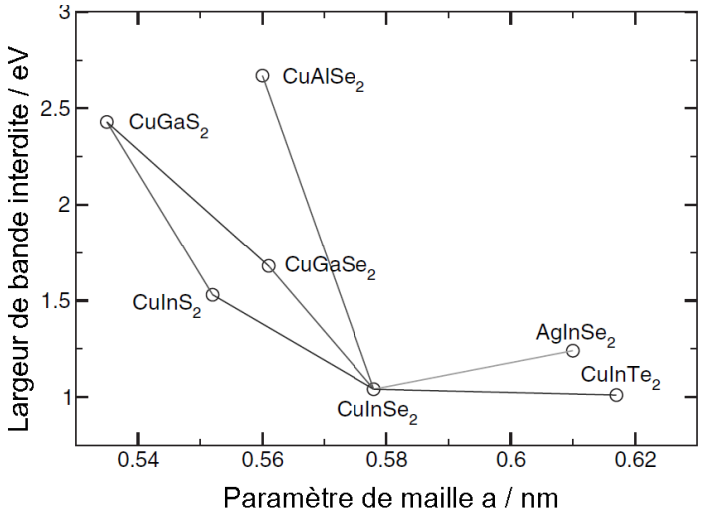


Figure 1.9. Largeurs de bande interdite et paramètre de maille a de certaines chalcopyrites d'après [10, 14]

B. Dopage : le rôle des défauts

Le dopage du CIGS est dû à des défauts intrinsèques : la lacune de cuivre est en général l'accepteur dominant pour le matériau de type p, alors que la lacune de sélénium est considérée comme le donneur dominant du matériau de type n. Une assez forte tolérance du matériau aux écarts de stœchiométrie, ainsi que la nature électriquement neutre des défauts intrinsèques, en font un matériau performant. Par exemple, le défaut $2V_{Cu}^{''} + In_{Cu}^{\cdot\cdot}$, c'est-à-dire deux lacunes de cuivre et une substitution d'un atome de cuivre par un atome d'indium, de basse énergie de formation, ne présente pas de transition dans la bande interdite et permet un excès d'indium, sans altérer les performances de la cellule [15]. En particulier, c'est un assemblage périodique de ces lacunes qui crée le composé dit OVC (« Ordered Vacancy Compound »), de composition proche de $CuIn_3Se_5$. Néanmoins, tous les défauts ne sont pas favorables : des défauts de substitution, tels que $Cu_{In}^{''}$ et $In_{Cu}^{\cdot\cdot}$, peuvent être présents, et agir comme centres de recombinaison [15].

Les cellules à base de CIGS sont stables dans le temps grâce à leur qualité de résistance aux rayonnements, due essentiellement à la mobilité du cuivre et à la grande densité de défauts, qui se réarrangent et permettent d'assurer une stabilité électrique [16].

C. Influence du Ga

L'insertion de Ga dans le $CuInSe_2$ permet d'obtenir un composé dont la valeur de la bande interdite est comprise entre 1,0 et 1,7 eV. Jusqu'à présent, ce sont les matériaux $Cu(In,Ga)Se_2$ avec un rapport Ga/(In+Ga) de 25 à 35% (bande interdite de 1,1 à 1,2 eV) qui ont obtenu les meilleurs rendements [17, 18]. Certains lient ces performances à la présence de la couche d'OVC à l'interface, qui est plus difficile ou impossible à obtenir avec $CuGaSe_2$ ou $CuInS_2$ (cf. plus loin et [19]), de même que les lacunes ($2V_{Cu}$+Ga_{Cu}) sont moins stables que celles impliquant l'indium, et donc participent moins à neutraliser les défauts d'un point de vue électronique dans $CuGaSe_2$.

On observe une diminution de la densité de défauts pour une quantité optimale de Ga (Ga/(In+Ga)=0,3) pour un composé $Cu(In,Ga)Se_2$ homogène en épaisseur [20] (Figure 1.10).

La présence d'un nombre plus faible de défauts implique moins de pertes par recombinaison dans le volume de l'absorbeur.

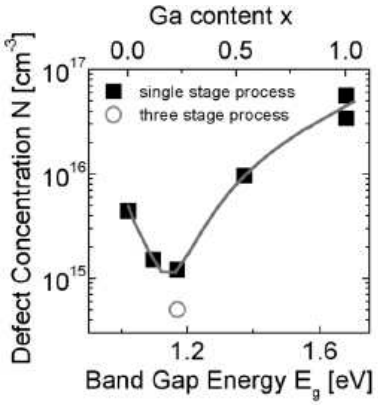


Figure 1.10. Variation de la concentration des défauts en fonction de la bande interdite [20].

Pour les cellules de plus hauts rendements, la teneur en Ga est ajustée en fonction de la profondeur de la couche de CIGS (Figure 1.11). En effet, une concentration plus riche en Ga au niveau du contact arrière et de la surface permet d'améliorer la séparation des porteurs de charge photogénérés et de réduire les phénomènes de recombinaison au niveau de l'interface CIGS/Mo. Cela permet d'optimiser à la fois la V_{oc}, qui augmente pour une bande interdite plus large au niveau de la jonction, et la J_{sc} qui augmente pour une bande interdite plus faible, grâce à une absorption plus importante au sein de l'absorbeur.

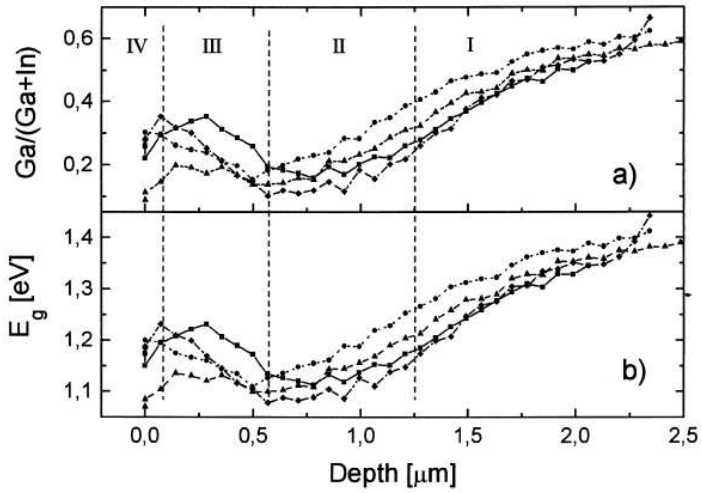


Figure 1.11. Profils Auger en profondeur (a), et valeurs correspondantes de la bande interdite (b) [21]

D. Hétérojonction : surface du CIGS et interface avec le CdS

Surface du CIGS

Lorsqu'il y a un excès de cuivre dans le matériau, le semiconducteur dégénéré $Cu_{2-x}(Se,S)$, conducteur, se forme, ce qui est défavorable pour la cellule car cela favorise les court-circuits. C'est pourquoi il est préférable que le CIGS soit de composition pauvre en cuivre (de rapport Cu/(In+Ga) inférieur à 1), ce d'autant plus en surface, proche de la jonction. Dans ce cas, le composé $Cu(In,Ga)_3(Se,S)_5$ (OVC) peut se former. Cette couche est

faiblement dopée de type n avec un grand gap (1,3 eV) et une bande de valence plus basse (Figure 1.12). Lorsque présente en surface, cette phase permet de limiter les recombinaisons à l'interface avec le CdS. Néanmoins, cette couche peu conductrice doit rester mince (typiquement entre 5 et 100 nm) pour ne pas engendrer une résistance supplémentaire [22].

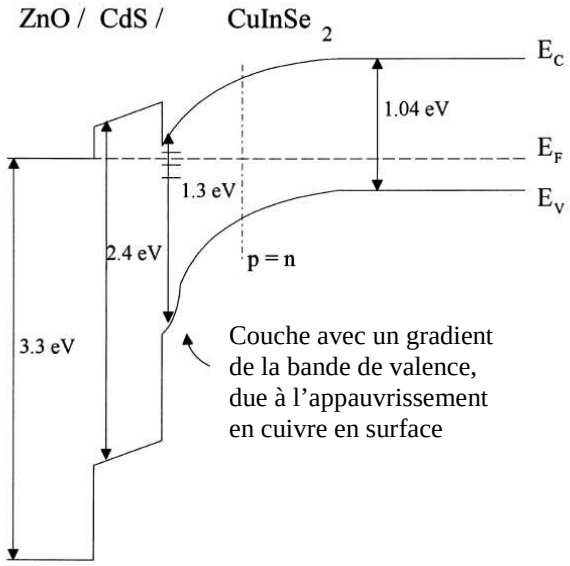


Figure 1.12. Diagramme de bande dans les cellules CIS avec une surface appauvrie en cuivre (ou OVC) [21]

Rôle du CdS

Le CdS est un matériau présentant un bon compromis entre largeur de bande interdite (2.4 eV), qui doit être grande pour limiter l'absorption, et bon alignement de bande, permettant la meilleure collecte des porteurs. Une couche de quelques nanomètres de CdS, réalisée par dépôt en bain chimique (CBD ou « chemical bath deposition »), permet une couverture complète de la surface rugueuse de CIGS, la protégeant ainsi pour les étapes suivantes de pulvérisation cathodique, qui, sans couche tampon de CdS, endommagent le CIGS [23]. Néanmoins, le cadmium est toxique, c'est pourquoi son remplacement fait l'objet de nombreuses recherches [24]. Les matériaux Zn(S,O,OH) [25, 26] et In_2S_3 [27] sont particulièrement étudiés. Il faut alors optimiser à nouveau les propriétés de l'interface (en particulier la surface de l'absorbeur). Dans le cadre de ce travail, seuls des dépôts de couches tampon à base de CdS par CBD seront effectués pour la réalisation des cellules solaires.

1.1.4. Les techniques conventionnelles de dépôt du CIGS

Les techniques de dépôt peuvent se diviser en deux catégories :

- un dépôt simultané possible des éléments Cu-In-Ga-Se-S à chaud : alors la croissance cristalline du matériau CIGS peut être contrôlée pendant le procédé. Les techniques correspondantes sont la co-évaporation ou la co-pulvérisation réactive.
- un dépôt à froid, suivi d'un recuit. C'est le cas de la pulvérisation cathodique (« sputtering »), de l'électrodépôt, des techniques par impression, qui nécessitent un recuit pour obtenir un absorbeur avec une cristallinité suffisante et de bonnes propriétés optoélectroniques.

Les techniques de dépôt sous vide sont les techniques qui permettent actuellement d'obtenir les meilleurs rendements de cellules. Ce sont les techniques déjà présentes industriellement. Les paragraphes suivants décrivent les principes des différentes techniques, et les caractéristiques des meilleures cellules synthétisées.

A. Evaporation à partir de sources élémentaires

La co-évaporation est, avec la pulvérisation cathodique, une méthode de dépôt physique par phase vapeur (ou PVD : Physical Vapor Deposition). Les matériaux purs à déposer sont placés sous forme solide dans des creusets portés à haute température. La température des creusets conditionne les flux de vapeur de chaque élément et donc la composition du dépôt. Un vide poussé est nécessaire pour permettre aux flux de vapeur d'atteindre le substrat et pour éviter les impuretés. Le substrat est porté à une température permettant la diffusion des éléments et le contrôle de la croissance cristalline du matériau au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs réactives. Un schéma du montage est présenté en figure 1.13.

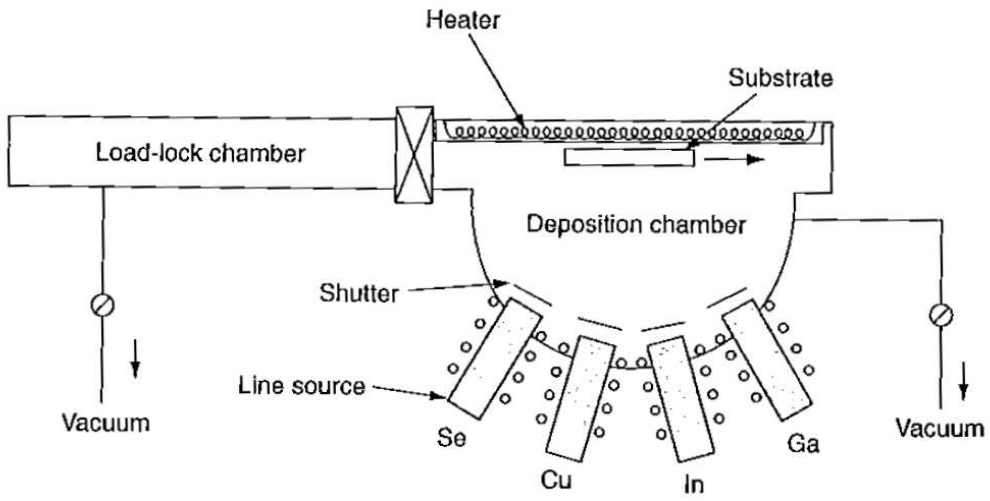


Figure 1.13. Schéma d'un procédé de co-évaporation en ligne pour la synthèse de couches minces de CIGS [28] à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se.

La co-évaporation sous vide (à partir de sources élémentaires) de Cu(In,Ga)Se_2 avec un gradient du rapport Ga/(In+Ga) en profondeur a permis récemment d'obtenir des cellules avec un rendement de 19,9% au NREL (National Renewable Energy Laboratory) [17] et un rendement de 20,3% pour ZSW (Zentrum für Sonnenenergie & Wasserstoff Forschung, Allemagne) [18]. Il reste encore un écart par rapport au rendement théorique maximal qui est de 30% pour une largeur de bande interdite optimale de 1,5 eV [29].

Le procédé de co-évaporation à partir de sources élémentaires, optimisé pour obtenir des cellules de haut rendement, se compose typiquement de trois étapes (« three-stage process », [30]), présentées en figure 1.14.

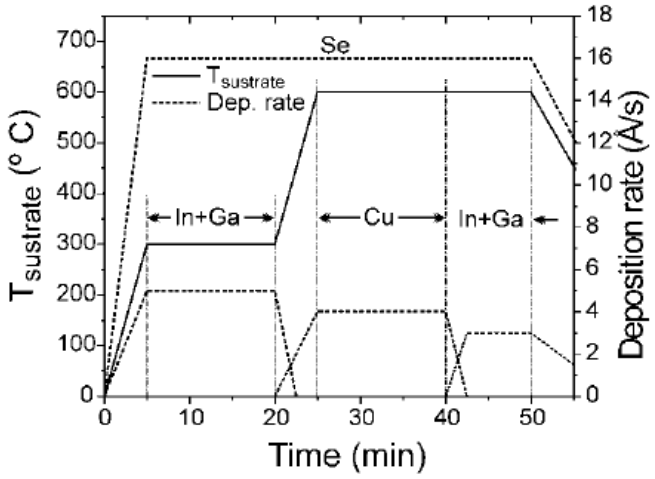


Figure 1.14. Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation [31]

Une première étape implique le dépôt de $(In,Ga)_2Se_3$ sur un substrat à 300-350°C. Une deuxième étape de dépôt de Cu et Se permet d'obtenir une couche riche en cuivre et d'initier la croissance de gros grains, alors que le procédé se termine par un dépôt riche en indium et gallium pour assurer les bonnes propriétés électroniques de la couche. Les dernières étapes sont effectuées avec une température de substrat de 550 à 600°C. Le refroidissement se fait sous vapeur de Se.

L'avantage de cette technique est de pouvoir ajuster facilement la composition, et d'obtenir des films de haute cristallinité avec peu d'impuretés. Mais le changement d'échelle pour obtenir de grands panneaux reste difficile, et la technique est coûteuse en énergie à cause du vide poussé (de l'ordre de 10^{-8} mbar). De plus, elle ne permet qu'une utilisation partielle des matériaux utilisés dans les creusets d'évaporation puisque le matériau se dépose aussi sur les parois de l'évaporateur.

L'entreprise Würth Solar développe des modules à partir de CIGS co-évaporé qui atteignent des rendements de 13% (60x120 cm^2 de superficie [32]). Ils sont partenaires avec le laboratoire ZSW qui développe des modules photovoltaïques de 10x10 cm^2 de superficie avec 15% de rendement [33].

L'analyse des conditions exactes de procédé dans lesquelles sont synthétisées les meilleures cellules permet de distinguer les paramètres importants nécessaires à des hauts rendements. Jackson *et al.* [34] ont ainsi réalisé des cellules dont le rendement est de l'ordre de 19% avec des taux Cu/(In+Ga) de 0,69 à 0,98 et des taux Ga/(In+Ga) de 0,21 à 0,38. La taille des grains varie, elle atteint 1 µm dans la moitié haute de l'absorbeur, et 0,2 à 0,5 µm dans la moitié basse. Ainsi il a été conclu que la composition et les tailles de grains ne sont pas des paramètres limitant l'obtention de hauts rendements.

Au contraire, un gradient prononcé de Ga au sein du matériau en fonction de la profondeur peut être important. Pour les cellules de Jackson *et al.* [34] la teneur minimale en Ga, dans l'épaisseur de l'absorbeur, est deux fois plus faible que la teneur en Ga en surface, et trois fois plus faible que la teneur en Ga dans la zone proche du contact arrière en Mo.

Les temps et méthodes de transfert entre les synthèses des différentes couches (Mo, CIGS, CdS, ZnO) sont également importants. Ainsi, une procédure a été mise en place par Jackson *et al.* [34], comprenant un nettoyage approprié des substrats et des temps de transition limités à 2 min entre la mise à l'air du CIGS, après sa synthèse sous vide, et le dépôt CBD de CdS. Cela a permis une meilleure reproductibilité et une légère amélioration des rendements

photovoltaïques des cellules synthétisées. Cette observation confirme les résultats de Metzger *et al.* [35] qui montrent une dégradation significative des rendements et des propriétés optoélectroniques de l'absorbeur CIGS lorsque celui-ci est exposé à l'air. Une dégradation, certes moins importante mais significative, est observée également lorsque le CIGS est conservé dans des dessiccateurs purgés à l'azote. La durée de vie des porteurs, mesurée par photoluminescence résolue en temps (TRPL), est ainsi divisée par deux après une heure d'exposition à l'air ou après cinq jours de conservation sous atmosphère de N_2.

Ces paramètres d'exposition à l'air, et plus généralement de contrôle qualité du procédé, sont donc des éléments cruciaux dont l'importance n'est pas encore complètement bien définie (les résultats sont récents, ils ont été obtenus ces trois dernières années) et auxquels il faut faire attention dans le cadre du développement d'un procédé de synthèse du CIGS.

B. Sélénisation-Sulfuration de précurseurs métalliques

Le procédé est divisé en deux étapes : dépôt des précurseurs métalliques, à basse température (en général inférieure à 200°C), puis recuit réactif, avec sélénisation et/ou sulfuration pour former l'absorbeur CIGS. Composé d'étapes plus simples à mettre en œuvre, le procédé peut offrir une maîtrise à grande échelle pour un moindre coût, et moins de dépenses en énergie.

Les méthodes sont très variées pour obtenir la couche métallique, formée ou non de multicouches : les méthodes industrielles sont la pulvérisation cathodique [36, 37] ou l'évaporation sous vide [38], mais le dépôt de nanoparticules ou l'électrodépôt peuvent être utilisés et sont développés ultérieurement dans ce manuscrit. Cette première étape, impliquant dans la majorité des cas des couches élémentaires de précurseurs, peut permettre une meilleure homogénéité en composition et en épaisseur.

Enfin un recuit sous atmosphère à base de Se (H_2Se ou Se élémentaire, avec Ar) est effectué, utilisant typiquement des températures au-dessus de 400°C. H_2Se est le composé sélénisant le plus efficace [39] mais est hautement toxique. Puis une sulfuration de surface à plus haute température est en général réalisée. Des précisions sur cette technique seront apportées dans une partie plus développée sur le recuit des précurseurs métalliques.

Les meilleurs rendements de cellule solaire reportés dans la littérature sont de 16,5% [40]. L'entreprise Solar Frontier (anciennement Showa-Shell) a développé des modules de surface 30x30 cm^2 avec η = 17,2% de rendement photovoltaïque (pour une surface active de 808 cm^2) (V_{oc}/cellule = 0,693 V ; J_{sc} = 34,6 $mA.cm^{-2}$; FF = 71,6%) en conditions standard d'éclairement [41].

La figure 1.15 présente les différentes étapes du procédé développé par Avancis (anciennement Shell Solar): une pulvérisation cathodique des éléments Cu, In et Ga est effectuée suivie d'un recuit rapide (RTP : « Rapid Thermal Process ») a donné parmi les meilleurs modules par cette technique.

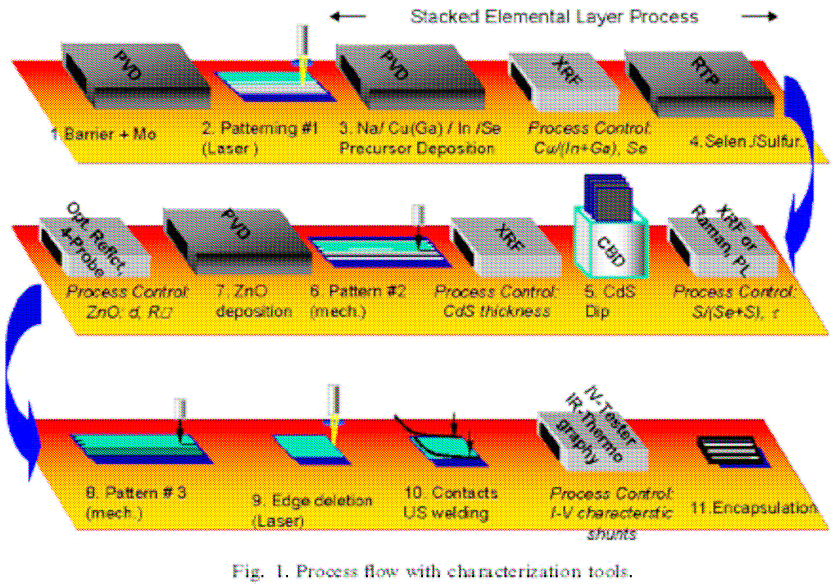


Fig. 1. Process flow with characterization tools.

Figure 1.15. Schéma du procédé de synthèse des cellules CIGS Shell [37]

Une autre méthode consiste à évaporer les binaires de sélénium et métal successivement. Les rendements obtenus sont plus faibles qu'avec les méthodes précédemment évoquées mais peuvent atteindre 13,4% [42].

Dans ce paragraphe 1.1.4, les méthodes conventionnelles ont été présentées : elles offrent les meilleurs rendements de cellule, avec des procédés nécessitant un vide poussé. Cependant ces procédés sont coûteux et l'utilisation des matériaux n'est pas optimale (dépôts sur les parois des chambres sous vide). C'est pourquoi l'étude de procédés à pression atmosphérique, nécessitant moins d'appareillage, est intéressante.

1.1.5. Les méthodes à faible coût de synthèse du CIGS

Les avantages de ces techniques à faible coût sont les suivants :

- Les procédés utilisent moins d'énergie, avec en général des précurseurs déposés à température ambiante et pression atmosphérique, puis un recuit rapide.
- Un dépôt peut être rapide et compatible avec un procédé « roll-to-roll » sur substrats flexibles.

Ces méthodes se basent essentiellement sur un dépôt de précurseur suivi d'un recuit sélénisant et/ou sulfurisant. Elles peuvent se diviser en trois types :

- les procédés qui utilisent des solutions de précurseurs moléculaires puis l'étalent par pulvérisation « spray » ou « spin coating » (dépôt à la tournette) ;
- les procédés à base de particules solides dispersées dans un solvant, pour former une encre qui peut être étalée sur le substrat ;
- les procédés électrochimiques.

A. Procédés utilisant des solutions de précurseurs moléculaires

Les méthodes ayant donné le plus de résultats sont celles des équipes de Kaelin [43] et de Mitzi [44].

Kaelin *et al.*[43] utilisent des nitrates de cuivre et gallium et des chlorures d'indium dissous dans du méthanol, puis intégrés dans une pâte (ethylcellulose, pentanol) déposée sur

le substrat Mo/verre par la technique « doctor-blade » (ou coulage en bande, c'est-à-dire un dépôt d'épaisseur contrôlée avec une racle). L'échantillon est chauffé à 250°C quelques minutes puis recuit sous vapeur de sélénium à 560°C pendant 10 min. Le CIGS a alors une épaisseur de 600 nm environ. Un gradient de Ga vers le contact arrière est constaté. Une couche de carbone amorphe d'1 µm due aux composés organiques utilisés subsiste. Un rendement photovoltaïque de 6,7% est obtenu.

Mitzi *et al*. [44] réalisent le dépôt depuis une solution d'hydrazine et de chalcogénures de métaux (Cu_2S, In_2Se_3, Ga, Se) déposée par « spin-coating ». Le solvant est évaporé (par exemple à 290°C, 5 min), puis un deuxième recuit est effectué (490-525°C, 10-45 min). Plusieurs couches peuvent être réalisées avant le dernier recuit, ce qui permet de contrôler le gradient de concentration en Ga. Des rendements de cellule de 10,3% et 12,2% ont été rapportés pour des matériaux $Cu(In,Ga)Se_2$ et $CuIn(S,Se)_2$ respectivement [44, 45]. Lors du recuit, l'hydrazine (NH_2-NH_2) ne laisse pas d'impuretés. Cependant l'hydrazine très réactive est difficile à envisager industriellement pour raisons de sécurité. L'utilisation d'éthanolamine ou d'éthylène est envisagée en remplacement [46].

B. Procédés à base de nanoparticules

La couche de nanoparticules peut être déposée sous forme d'encre, de suspension, de colle par des techniques telles que l'impression, le moulage, la pulvérisation, la *racle* (ou coulage en bande, « doctor-blading » en anglais), le « spin coating », le revêtement par immersion. Un frittage est ensuite effectué à une température supérieure à 400°C. Un des principaux avantages est une uniformité de composition quelle que soit l'épaisseur.

L'utilisation de nanoparticules de CIGS ou de CIS/CGS directement est difficile, car le point de fusion des chalcopyrites ternaires ou quaternaires est élevé, et le frittage des particules reste très limité aux températures que peuvent supporter les substrats à bas coût utilisés. Les porosités résultantes permettent la pénétration trop importante du sélénium jusqu'au substrat avec formation excessive de $MoSe_x$. Les meilleures cellules n'atteignent que 2,7% [46].

Basol *et al.* [47] ont utilisé des nanoparticules d'alliages Cu-In (Figure 1.16), et obtenu un absorbeur $CuInSe_2$ après recuit sous H_2Se. Des cellules solaires avec des rendements de 10-13% sont réalisées. Ces rendements sont proches du rendement record sans Ga, qui est de 14,5%, obtenu avec du $CuInSe_2$ co-évaporé [48].

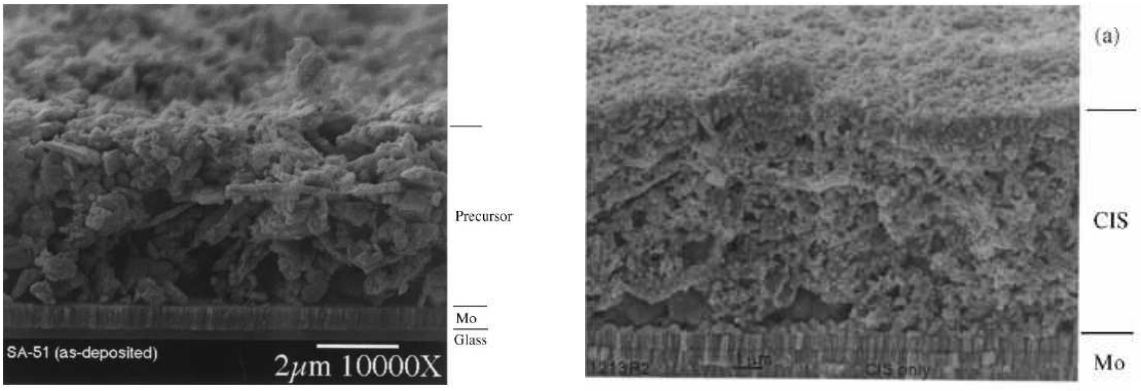


Figure 1.16. Coupe transverse vue au MEB (a) d'un précurseur composé de particules Cu-In déposé par spray ; (b) précurseur sélénié qui forme un absorbeur $CuInSe_2$ comparable à celui ayant conduit à une cellule à 10,6% de rendement [49].

Kapur *et al*. [50] ont utilisé une encre aqueuse contenant des oxydes de Cu-In-Ga, réduits sous atmosphère H_2/N_2 à 500-550°C. Le précurseur obtenu est ensuite sélénié sous H_2Se/N_2 à des températures de l'ordre de 420-450°C (procédé breveté ISET). Ils ont ainsi obtenu des rendements de 13,6% sur substrat Mo/verre. La V_{oc} est faible pour un composé CIGS (0,52 V) suite à la ségrégation de Ga vers le contact arrière, pendant l'étape de sélénisation. Les inconvénients principaux de cette technique sont l'étape de réduction longue et la difficulté d'inclure le Ga. De plus les hydrures de sélénium sont très toxiques.

L'entreprise Nanosolar a fait récemment certifier une cellule à 15,3% de rendement de conversion, réalisée sur une feuille d'aluminium, par un procédé « roll-to-roll » par impression atmosphérique humide de nanoparticules de 20 nm suivi d'un recuit rapide (RTP) [51]. Le procédé n'utilise ni oxydes métalliques ni organométalliques ni hydrazine lors de l'impression, ni hydrure lors du recuit, ce qui en fait un procédé bas-coût et industrialisable, protégé par différents brevets. Nanosolar observe également la ségrégation du Ga et l'effet de l'ajout de sodium [52].

C. Procédés électrochimiques

Les meilleurs rendements obtenus sont présentés ici ainsi que les procédés pré-industriels.

Dans notre laboratoire, une méthode de co-électrodépôt de $CuInSe_2$, suivie d'un recuit rapide a permis d'obtenir des cellules de 8,9% et de 11,3% de rendement photovoltaïque sans et avec post-traitement de sulfuration respectivement (procédé CISEL, breveté [53-55]). La méthode n'utilise pas de gaz toxiques tels H_2Se et H_2S. Un essaimage (« spin-off ») du laboratoire, Nexcis, est en train de développer un pilote industriel.

Sene et al. [56] ont également récemment présenté un co-électrodépôt de $CuInSe_2$, avec recuit sous H_2Se, et des cellules de 8,7% ont été obtenues.

L'entreprise Solopower [57, 58] a présenté des rendements de 14,2% pour des cellules à partir de CIGS électrodéposé, avec une composition Ga/(In+Ga) = 0,3 ; Cu/(In+Ga) = 0,8-1,0. Le film a subi un recuit rapide à 500-550°C. Le procédé est sur le point d'être commercialisé, un module sur substrat flexible de 12,1% a été certifié (rendement de la surface éclairée, superficie de 2,5 m^2, 260 Wc) [59]. Les rendements sont stables en chambre humide à 85°C pendant 1500 h.

1.1.6. Bilan sur les différentes méthodes

Le tableau 1.1 présente un résumé des caractéristiques photovoltaïques des meilleures cellules synthétisées selon les différentes techniques de synthèse du CIGS.

Méthode de synthèse de l'absorbeur	**η (%)**	**V_{oc} (mV)**	**J_{sc} (mA.cm^{-2})**	**FF (%)**	**Surface (cm^2)**	**Institut / Entreprise, Année**	**Remarques**
Co-évaporation	20,0*	692	35,7	81,0	0,42	NREL, 2010 [60]	Couche anti-reflets
Co-évaporation	20,3*	740	35,4	77,5	0,50	ZSW, 2011 [18] [34]	Couche anti-reflets
Co-évaporation de chalcogénures	13,4	-	-	-	-	2008 [42]	-
Pulvérisation / recuit Se, S	16,5#	675	35,1	69,8	0,47	University of Johannesburg, 2007 [40]	-
Hydrazine et chalcogénures	12,2	554	29,8	73	0,45	IBM, 2010 [45]	$CuIn(S,Se)_2$ sans Ga
Nanoparticules / recuit Se, S	15,3* *(16,4*)*	622	33,0	74,7	0,50	Nanosolar, 2009 [51]	Aire totale *(Surface éclairée)* Couche anti-reflets
Electrodépôt / recuit Se (S ?)	14,2 13,8*	582	37,7	64,6	11,8 0,48	Solopower, 2011 [57, 58]	-

*certifié NREL ou Fraunhofer ISE
#confirmé indépendamment à l'Institut Photovoltaïque de Jülich

Tableau 1.1. Caractéristiques photovoltaïques des meilleures cellules synthétisées selon les différentes techniques de synthèse de l'absorbeur CIGS.

Les méthodes à bas coût présentées sont des méthodes prometteuses. L'électrodépôt, ainsi que les dépôts par impression d'encre à base de nanoparticules et les dépôts par solution d'hydrazine ont déjà produit de bons résultats. Les rendements photovoltaïques se rapprochent des meilleurs résultats obtenus par technique sous vide (mis à part la co-évaporation) et certaines méthodes sont en cours d'industrialisation (Solopower et Nanosolar en particulier). Les principaux points négatifs sont un manque de contrôle du gradient de Ga et la présence d'impuretés (telles C,O) pour toutes les méthodes à l'exception de la méthode avec hydrazine, qui a le désavantage d'être très contraignante industriellement.

Dans ce travail la méthode par électrodépôt est développée : par conséquent, les parties suivantes traitent de la théorie liée à la méthode d'électrodépôt en général et une bibliographie plus spécifique, suivie d'une partie sur le recuit pour obtenir un absorbeur CIGS performant.

1.2. L'électrodépôt pour la synthèse de CIGS

L'électrodépôt est une méthode industrielle largement répandue pour le dépôt de métaux ou d'alliages métalliques, avec des applications variées allant des traitements anti-corrosion sur grande surface (comme par exemple l'électrodépôt de zinc sur acier) aux industries électroniques de pointe (dépôt de cuivre sur puces, têtes magnétiques, etc.) [61]. Dans certains secteurs industriels clés, l'électrodépôt peut remplacer des procédés de dépôts par voie physique, plus coûteux. Ainsi l'industrie de la microélectronique est passée de dépôts d'aluminium par évaporation à l'électrodépôt de cuivre pour les interconnections des circuits intégrés [62].

L'électrodépôt pour la synthèse de CIGS s'inscrit dans cette optique : remplacer des procédés sous vide coûteux et moins faciles à mettre en place à grande échelle, par un procédé moins cher et industriellement applicable. Dans un premier temps les aspects thermodynamiques de l'électrodépôt sont présentés, puis l'électrodépôt des semiconducteurs $CuInSe_2$ ou $Cu(In,Ga)Se_2$ est abordé. Finalement, l'électrodépôt d'alliages métalliques Cu-In-Ga est évoqué.

1.2.1. Aspects thermodynamiques de l'électrodépôt

L'électrodépôt est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste en l'électroréduction d'ions métalliques en solution. Deux électrodes sont nécessaires : une électrode de travail, substrat sur lequel est réalisé le dépôt, et une contre-électrode pour le passage du courant. Un montage à trois électrodes, avec une électrode de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué au substrat. Un dépôt est réalisé à potentiel constant (dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvanostatique). Des dépôts par impulsions de courant ou de tension peuvent être réalisés.

L'électrodépôt dépend de nombreux paramètres :

- la nature du substrat et son état de surface
- le bain d'électrodépôt (solvant, espèces et concentrations, pH, complexants, électrolyte support)
- le potentiel ou la densité de courant imposé ou l'impulsion imposée
- l'hydrodynamique

Dans ce paragraphe, les aspects thermodynamiques de l'électrodépôt d'un métal, puis d'un alliage sont d'abord présentés. Ensuite les modifications de potentiel induites en présence d'un complexant, ou par suite de la formation d'un composé défini dans le dépôt, sont expliquées.

A. Potentiel de Nernst à l'équilibre

Dans le cas d'un système électrochimique simple, une seule réaction électrochimique se déroule pour une gamme de potentiel donnée. Ici on considère le couple formé par un ion métallique M^{n+} en solution avec un métal M, n étant le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

$$M^{n+} + ne^- = M \qquad \textit{Eq. 1.6}$$

A courant nul (circuit ouvert), il résulte de ces échanges un potentiel d'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel est donné par la relation de Nernst, qui tient compte des activités des ions métalliques en solution :

$$E_{eq} = E°(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M}\right) \qquad Eq.\ 1.7$$

où :

R est la constante des gaz parfaits,
T est la température absolue (K),
F est la constante de Faraday, c'est-à-dire la charge d'une mole d'électrons (96500 C mol^{-1}),
a_x l'activité de l'espèce x (l'activité du solide métal est égale à 1).
$E°(M^{n+}/M)$ est le potentiel standard de l'électrode M^{n+}/M, mesuré lorsque l'activité des ions métalliques M^{n+} est égale à 1. Il est répertorié dans des tables.

Pour réaliser un électrodépôt, on applique alors un potentiel *E(j)* inférieur au potentiel d'équilibre, une densité de courant *j* circule. La réaction est alors favorisée dans le sens de la réduction : $M^{n+} + n\ e^- \rightarrow M$

Dans ce travail l'électrodépôt d'alliages Cu-In-Ga est développé. Il convient donc d'expliciter les conditions de co-dépôt d'alliages.

B. Co-dépôt d'alliages

Soient deux ions métalliques A^{m+} et B^{n+} en solution. Alors le co-dépôt d'alliages A-B correspond aux réactions :

$$A^{m+} + me- \rightarrow A \quad E_A° \qquad Eq.\ 1.8$$

$$B^{n+} + ne- \rightarrow B \quad E_B° \qquad Eq.\ 1.9$$

On considère ici que $E_A° < E_B°$, c'est-à-dire que le métal B est plus noble que le métal A. On peut choisir soit de déposer séparément B, soit de co-déposer les 2 métaux.

Le critère thermodynamique de co-dépôt est : $E_A = E_B$. Considérons les relations de Nernst suivantes :

$$E_A = E_A° + \frac{RT}{mF}\ln\left(\frac{a_{A^{m+}}}{a_A}\right) \qquad Eq.\ 1.10$$

$$E_B = E_B° + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{B^{n+}}}{a_B}\right) \qquad Eq.\ 1.11$$

Si E_A est proche de E_B, l'égalité peut se faire par un simple ajustement des rapports de concentrations (donc des activités).

Pour pouvoir mieux contrôler le dépôt des deux éléments, il est préférable d'avoir des potentiels d'équilibre proches. S'il y a une grande différence entre ces potentiels, alors peuvent être utilisés pour rapprocher ces potentiels :

- un agent complexant (paragraphe *C*)
- l'énergie libre de formation d'un composé A_rB_s favorable (paragraphe *D*)

C. Effet de la complexation

L'addition d'un agent complexant modifie le potentiel d'équilibre, donc le potentiel de dépôt du métal. Considérons un ion M^{n+} en solution complexé par un ligand L. La concentration de toutes les espèces complexes M(L) (M^{n+} + ML^{n+} + ML_2^{n+}…) en solution peut être exprimée comme:

$$[M(L)] = \alpha_M(L)[M^{n+}] \qquad \textit{Eq. 1.12}$$

où le coefficient α_M est fonction des constantes de complexation et des concentrations des différents ligands L :

$$\alpha_M(L) = 1 + \sum(\beta_i[L]^i) \qquad \textit{Eq. 1.13}$$

où les β_i sont les constantes de stabilité des complexes ML_i. $\alpha_M(L) \geq 1$

Il faut alors considérer le potentiel du couple M(L)/M en remplacement du couple M^{n+}/M :

$$E^\circ_{M(L)/M} = E^\circ_{M^{n+}/M} - \frac{RT}{nF}\ln(\alpha_M(L)) \qquad \textit{Eq. 1.14}$$

On a donc $E^\circ_{M(L)/M} \leq E^\circ_{M^{n+}/M}$.

Dans le cas d'un co-dépôt d'alliages, une complexation sélective peut ainsi permettre de diminuer le potentiel de dépôt du métal le plus noble et rapprocher les deux potentiels rédox.

Un exemple est la complexation du cuivre avec les ions cyanure qui a été utilisée dans le co-dépôt de laiton Cu-Zn [63]. Dans le cas du composé $CuInSe_2$, la triéthanolamine a été utilisée par Bhattacharya et Rajeshwar [64] pour rapprocher les potentiels de dépôt du Cu et de l'In. D'après Chraibi et al. [65], le complexant citrate permet de déplacer le potentiel d'oxydoréduction du Cu et du Se, sans modifier celui de l'In, à un pH 2,6. Le rôle du citrate semble cependant plus complexe et controversé [66].

D. Effet de l'énergie libre de formation de composés

La formation d'un composé dans le dépôt peut également modifier le potentiel d'équilibre. Supposons la formation du composé : $rA + sB \rightarrow A_rB_s$ avec une énergie libre de formation $\Delta G_f^\circ < 0$, *B* plus noble que *A* (c'est-à-dire $E_B^\circ > E_A^\circ$).

Pour un co-dépôt de A_rB_s ou de A_rB_s et B, le potentiel d'équilibre de A (sous la forme A_rB_s) est modifié par rapport au cas du dépôt métallique de A seul, suivant l'équation :

$$E_{A^{m+}/A_rB_s} - E_{A^{m+}/A} = -\frac{\Delta G_f^\circ}{mrF} \qquad \textit{Eq. 1.15}$$

La démonstration de cette expression est explicitée par Kröger [67]. Le potentiel d'équilibre de réduction de A^{m+} est donc plus élevé (car $\Delta G_f^\circ < 0$), grâce à l'énergie de formation du composé A_rB_s.

Un exemple classique est l'électrodépôt de CdTe. Le dépôt du composé se réalise pour des potentiels supérieurs au potentiel de dépôt de l'élément le moins noble ($\Delta G°_f$ = -98,8 kJ/mol d'où - $\Delta G°_f$/mrF = 0,5 V). L'électrodépôt débute avec le dépôt préférentiel de l'élément le plus noble (ici Te), puis son interaction avec l'élément le moins noble (Cd) induit son dépôt (co-dépôt induit ou dépôt en sous-potentiel) selon la réaction :

$$Cd^{2+} + Te + 2\,e^- \rightarrow CdTe \qquad \textit{Eq. 1.16}$$

Cela conduit à des dépôts de composition donnée, et des films épitaxiaux peuvent ainsi être synthétisés [61].

Dans le cas du composé $CuInSe_2$, cette théorie explique l'incorporation de l'indium dans l'électrodépôt à des potentiels moins cathodiques que le potentiel de réduction de In^{3+} en In, via la formation de composés avec le Se (In_xSe, $CuInSe_2$).

Dans le cas du dépôt favorisé d'un métal sur un autre métal (en une monocouche), grâce à une énergie de liaison favorable, l'acronyme « UPD » (« *underpotential deposition* ») est employé. C'est le cas notamment des dépôts de Sn ou de Pb sur Cu [68].

1.2.2. Electrodépôt de $CuInSe_2$ et $Cu(In,Ga)Se_2$ en une étape

A. Considérations thermodynamiques

Le tableau 1.2 présente les différents potentiels standards des couples considérés, par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE), et par rapport à l'électrode au sulfate mercureux (MSE, électrode de référence qui sera utilisée dans ces travaux). L'électrodépôt de composés $Cu(In,Ga)Se_2$ est très difficile, car les ions métalliques à utiliser ont des potentiels standard de réduction très écartés. De plus, les potentiels redox standards de l'In et du Ga sont au-delà du potentiel de décomposition de l'eau, et l'In et le Ga ont une forte affinité pour l'oxygène, en particulier le Ga.

Couple rédox	E° / V vs. NHE	E° / V vs. MSE
H^+/H_2	0	-0,66
Cu^{2+}/Cu	+0,34	-0,32
In^{3+}/In	-0,34	-1,00
Ga^{3+}/Ga	-0,53	-1,19
Se(IV)/Se	+0,75	+0,09

Tableau 1.2 : Potentiels redox standards de différents éléments en solution aqueuse [69].

En théorie, les différents éléments métalliques bénéficient de l'importante énergie de formation de composés multinaires avec le sélénium, donc leur dépôt est facilité de $\Delta G°_f/mrF$ d'après l'*éq. 1.15*. Les valeurs de déplacement de potentiel sont indiquées dans le tableau 1.3.

Composé	Energie libre de formation $\Delta G°_f$ (kJ/mol)	Déplacement du potentiel de l'élément le moins noble / V
Cu_2Se	-104	+0,27
In_2Se_3	-386	+0,65
Ga_2Se_3	-418	+0,72

Tableau 1.3 : Formation des composés binaires avec le Se et déplacements de potentiels associés [70]. Voir aussi [71, 72].

La figure 1.17 représente les principaux potentiels et déplacements de potentiels.

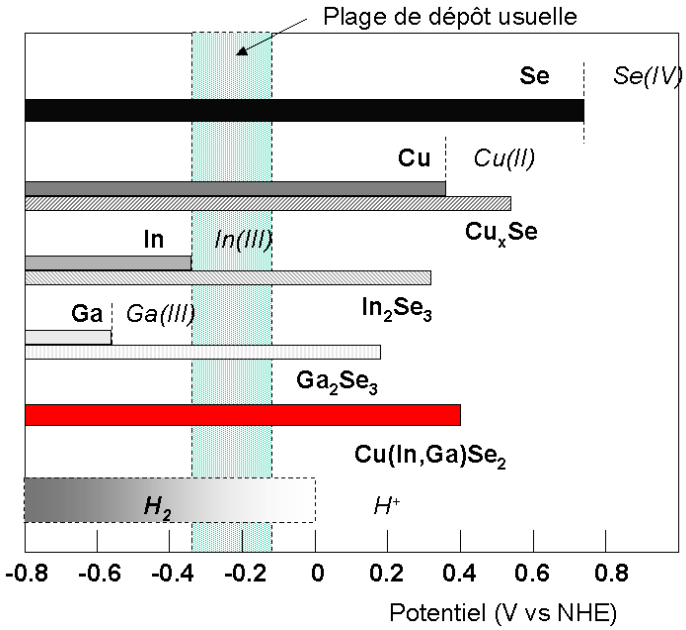


Figure 1.17. Diagramme de potentiels, montrant à la fois les potentiels redox des espèces seules et l'effet thermodynamique de l'énergie libre de formation des binaires de sélénium et l'effet de l'énergie de formation du matériau CIGS (estimé, cf. [72], il dépend du chemin réactionnel envisagé).

L'électrodépôt en une seule étape à partir de solutions aqueuses a déjà été étudié dans la littérature, plus particulièrement celui de $CuInSe_2$. Une bibliographie complète n'est pas effectuée ici, ce dépôt est au centre de certaines revues citées précédemment, en particulier [70].

Les espèces Cu^{2+} (plus solubles et plus stables que Cu^+), In^{3+}, $HSeO_3^-$ (par dissolution de SeO_2 en milieu acide) sont utilisées en général, ainsi qu'un électrolyte support (typiquement du sulfate ou du chlorure de sodium). Pour permettre la solubilité de tous les ions électroactifs, en particulier les ions In^{3+} et Ga^{3+}, des électrolytes très dilués, très acides ou très basiques doivent être utilisés [69].

Le substrat utilisé est en général un film mince de Mo déposé sur verre.

B. Co-électrodépôt de $CuInSe_2$ en milieu aqueux

De nombreuses études ont été menées pour préciser le mécanisme de dépôt de $CuInSe_2$, notamment par spectroscopie micro-Raman, voltammétrie, microscope à balayage (SEM), spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et microbalance à quartz (EQCM) au sein du laboratoire [73].

Les phases déposées sont déterminées par le potentiel d'électrodépôt et le rapport des flux de Cu(II) et Se(IV) (cas In(III) en excès) [70, 74]. La figure 1.18 montre la corrélation entre les phases présentes et les paramètres d'électrodépôt. Dans un premier temps, des composés Cu-Se sont déposés (le dépôt de Cu et Se est sous contrôle diffusionnel). Puis l'In s'incorpore par dépôt en sous-potentiel, bénéficiant de l'énergie de formation du composé $CuInSe_2$. En effet la formation de $CuInSe_2$ résulte d'un mécanisme de type Kröger comparable au cas du CdTe avec un couple (Cu-Se, In). Ainsi la formation de $CuInSe_2$ est détectée dès –0,6 V/MSE [73].

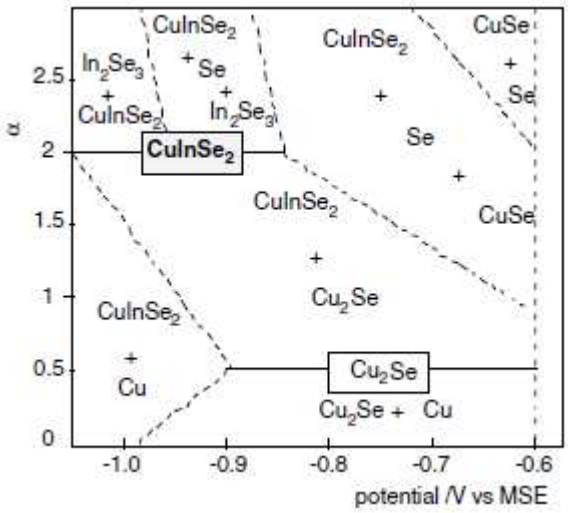


Figure 1.18. Diagramme de composition de phases pour le système $CuInSe_2$, [70] et références à l'intérieur. La valeur α sur l'axe des ordonnées représente le rapport entre les flux des ions en solution Se(IV) et Cu(II). Valable pour une concentration en ions In(III) en excès.

La nature du substrat a une influence importante sur le dépôt : ainsi une nucléation quasi-instantanée est observée sur le substrat Mo [75]. Un nettoyage du Mo dans une solution d'ammoniaque permet de décaper les oxydes de surface, cela améliore l'homogénéité, la reproductibilité et l'adhésion du dépôt [76].

Néanmoins, selon les conditions de dépôt, des phases secondaires apparaissent, comme Se, Cu_xSe [77], ou des phases pauvres en Cu telles $CuIn_3Se_5$ [78]. Les phases déposées évoluent au cours du dépôt [78].

Comme les dépôts de Cu et Se s'effectuent sous contrôle diffusionnel, l'hydrodynamique est très importante pour avoir des dépôts homogènes sur de grandes surfaces. Ainsi le dépôt s'effectue dans des réacteurs d'électrodépôt avec agitation, et différents types d'agitation ont été étudiés, prenant le système Cu-Ni comme modèle, l'incorporation du Cu dans le dépôt étant de manière similaire contrôlé par transport de matière [79]. Des agitations par jets aléatoires [80, 81] ou par système peigne [82] ont été étudiées.

L'électrodépôt « standard » s'effectue à des potentiels de l'ordre de –0,30 V/NHE (-0,95 V/MSE). Le dépôt résultant est amorphe ou peu cristallin, en général riche en cuivre, avec des impuretés (issues du solvant, des additifs). Ce dépôt nécessite un recuit en milieu inerte pour cristalliser le matériau (cf. partie suivante), un ajustement éventuel de la composition en sélénium par recuit sous atmosphère de sélénium et un décapage en milieu cyanure pour éliminer les phases Cu_xSe en excès dues à la composition riche en cuivre.

Cette méthode fait l'objet de plusieurs brevets au sein du laboratoire (procédé CISEL, [53-55]). Parfois un recuit sous atmosphère de soufre est effectué (pour obtenir $CuIn(Se,S)_2$). Citons que dans le laboratoire, cette technique a permis de réaliser des cellules à base de $CuInSe_xS_{2-x}$ ($x << 2$) de rendement de 11,3%, proches des rendements records de $CuInS_2$ (11,4%) obtenus par dépôt sous vide séquentiel de Cu et d'In puis recuit rapide [83].

C. Electrodépôt de $Cu(In,Ga)Se_2$ en milieu aqueux

Electrodépôt de $Cu(In,Ga)Se_2$ en mode potentiostatique

L'électrodépôt de la phase quaternaire avec du Ga est encore plus difficile du fait du potentiel très négatif de réduction du Ga^{3+} (-0,53 V/NHE ou -1,19 V/MSE) et de la faible solubilité du Ga(III) dans l'eau, ainsi que sa très forte affinité pour l'oxygène. Des complexants (citrate, autres ligands) sont souvent utilisés, pour améliorer la composition ou la morphologie. Le recuit est en général peu évoqué dans la littérature, il a pourtant un rôle fondamental pour la cristallisation et la mise en place de propriétés optoélectroniques adéquates (semi-conducteur de type p, absorption et profil de bande adéquats, cf. première section de ce chapitre).

Un tableau récapitulatif est présenté (Tableau 1.4). Les électrolytes utilisent typiquement les espèces $CuSO_4$, $In_2(SO_4)_3$, $Ga_2(SO_4)_3$ et Na_2SeO_3 à un potentiel de –1 V vs. MSE. Une avancée de cet électrodépôt en une étape a été d'utiliser le pHydrion, mélange tampon de biphtalate de potassium et d'acide sulfamique, introduit par les travaux de Bhattacharya et al. [84], qui a permis de stabiliser les bains acides. Faisant suite aux travaux de Bhattacharya, Calixto *et al*. [85] ont réalisé des cellules présentant des rendements de conversion de 6,2 %. Dans notre laboratoire, Guimard [86] et Ramdani [87] ont réussi à inclure du Ga, et à réaliser des cellules de 6-7%. Dans presque tous ces cas, le Ga s'insère avec de l'O, et un recuit sous H_2Se est préférable. D'autres travaux semblent montrer une insertion du Ga, mais les caractérisations sont parfois insuffisantes, et aucune cellule solaire n'est réalisée avec ces films.

D'autres groupes, non présentés dans ce tableau, ont étudié des électrodépôts de $Cu(In,Ga)Se_2$ en milieu citrate [88, 89], en milieu chlorure [90, 91], chlorure-sulfamate [92], thiocyanate-chlorure [93]. Cependant, dans tous ces derniers cas, aucune cellule solaire n'est réalisée et peu de caractérisations sont effectuées pour discriminer ou non si le Ga s'insère (avec ou sans O) dans le matériau.

Electrodépôt de $CuGaSe_2$

L'électrodépôt de CGSe ($CuGaSe_2$) en une étape a été étudié [94, 95]. Les travaux les plus convaincants sont présentés par Oda et al.[94]. Le potentiel d'électrodépôt est de –0,97 à -1 V/MSE, l'électrolyte à pH 2,6 contient environ 0,15 M Li_2SO_4, ce qui permet de réduire la teneur en oxygène (par effet tampon) donc les fissures du film, et 1 mg/mL de gélatine, qui s'adsorbe à la surface et modifie la nucléation/croissance des grains, jouant le rôle de brillanteur. Le recuit du précurseur obtenu est effectué sous Ar à 550°C pendant 10 min. Avec gélatine, la phase $CuGaSe_2$ est largement prédominante, ce qui n'est pas le cas sans gélatine où les phases Cu_2Se et $CuGa_2$ sont dominantes. Un semiconducteur $CuGaSe_2$ de bande interdite 1,68 eV est mis en évidence par transmittance. Des bicouches de $CuGaSe_2/CuInSe_2$ ont ensuite été réalisées pour synthétiser des cellules solaires [96]. Malgré un recuit à 600°C pendant une heure, les couches n'interdiffusent pas bien. Néanmoins les rendements de conversion de cellules solaires obtenus augmentent de 2,2% à 2,9% avec la présence de la couche de $CuGaSe_2$, grâce à une augmentation de l'absorption.

Sels utilisés Concen-trations	Complexant	Potentiel /MSE ou densité de courant	pH	Hydro-dynamique	Recuit (Température, atmosphère)	Insertion du Ga et comment est-elle mesurée?	Remarques	Référence
Chlorure	-	1-3 $mA.cm^{-2}$	> 9	?	?	Oui ? Mesure de bandes interdites entre 1,2 et 1,7 eV	Substrat ITO ou Mo	Shanker *et al.*, 1997 [97]
LiCl 0,7 M	Biphtalate de potassium et acide sulfamique (tampon pHydrion)	-1,0 V vs. Pt	3	Sans agitation	500-560°C, Ar	Oui ?	PVD In,Ga,Se pour ajuster la composition, cellules à 15,4% (9,4% avec seulement 200 nm In,Se PVD)	Bhattacharya *et al.*, 2000-2003 [98] [99]
					500°C, Ar	Oui ? (DRX)	Dépôts de bonne composition CIGS (électrolyte plus riche en In et Se) mais fissures	Fernandez *et al.*, 2005 [100]
0,1-0,5 M KCl, sulfate	25-125 mM citrate	-0,82 à –1,12 V	libre	?	450°C sous vide, 20 min	Oui (DRX) mais Ga ségrégé à l'arrière (EDX)	-	Zhang *et al.*, 2003 [101]
LiCl [Se(IV)]/[Cu(II)] = 1,75	pHydrion	-0,9 V 1 min puis –0,9 V 20 min et –1V 50 min	2,5	Agitation lente	H_2Se, Ar, 20 min, 450°C	Oui ? (XRD)	Substrat Mo résistif. Insertion d'O avec le Ga (cf. aussi [102]), recuit H_2Se nécessaire. Cellules à 6,2%	Calixto *et al.*, 2006 [85]
LiCl 0,2M Conc. (sels) d'environ 5mM	pHydrion modifié 20 mM dodécylsulfate de sodium (SDS)	-1,0 ;-1,1 V	2,2	Agitation (4 $mA.cm^{-2}$)	sans excès de Se, 550°C 20s, montée en 20s	Oui ? mais avec O inclus certainement (DRX)	Ga/(In+Ga)=0,2; déplacement des pics de DRX, mais sans respect de la loi de Vegard. Cellules à 6,2%	Guimard, 2004 [86]
NaCl	-	-1,0 V	2,2	Agitation peigne	?	?	Ga inséré avec O. Avec SDS, film compact, mais peu de Ga. Films pauvres en Se (Se/Cu=1,4) plus compacts ; cellule à 7%	Ramdani, 2006 [87] [103]
Sulfate	0,1-0,3 M citrate	-0,7 à –1,0 V	1,9-2,4	Sans agitation	400°C, sous vide, 1 h	Oui ? Variations de bande interdite observées par transmittance	Bourgeonnant, Ga/(In+Ga) = 0,23	Bouabid et Ihlal, 2005-2007 [104, 105]

Tableau 1.4 : Récapitulatif des contributions significatives traitant de l'électrodépôt de CIGS en une étape, incluant du Ga. En grisé, contributions du laboratoire IRDEP.

Electrodépôt de binaires de sélénium

D'autres méthodes d'électrodépôt impliquent la formation de multicouches de binaires de sélénium. Les méthodes de dépôt de Cu-Se et In-Se ont déjà été étudiées et sont mentionnées dans des revues récapitulatives [46]. Cependant aucun article à notre connaissance ne détaille le dépôt de Ga_2Se_3. Aksu *et al.* (Solopower) [106] étudie l'électrodépôt de In-Se dans un électrolyte aqueux basique (pH 10-13) concentré, avec pour complexant le tartrate et obtient des rendements faradiques de l'ordre de 20 à 70%. Les auteurs mentionnent que pour déposer du Ga-Se, le complexant utilisé est le citrate, des pH de 7 à 9 sont utilisés, avec des rendements faradiques de l'ordre de 40% (voir brevet [107]).

Potentiels pulsés

L'électrodépôt par potentiels pulsés a été étudié pour améliorer la morphologie et l'insertion de Ga. Fu *et al.* [108] ont étudié l'électrodépôt dans un électrolyte chlorure-citrate avec des impulsions à –1,12 V puis –0,24 V/MSE pendant respectivement 1 s et 2 s avec 200 cycles. Les dépôts apparaissent denses et après recuit d'une heure à 400°C, le film a les caractéristiques d'un semiconducteur de type p. Liu *et al.* [109] ont étudié un électrolyte chlorure-sulfamate et réalisé un dépôt avec des impulsions aux potentiels de –1,02 V et -0,42 V/MSE avec un cycle de 3 s et une heure de dépôt.
Ces études ne mettent pas en évidence d'avantages marqués du dépôt par potentiels pulsés.

D. Electrodépôt dans d'autres solvants

L'électrodépôt dans d'autres solvants non aqueux a été envisagé, de façon à éviter la réaction de réduction des protons (milieu aqueux acide, *Eq. 1.17*) ou du solvant (milieu aqueux basique, *Eq. 1.18*) en dihydrogène. Ces réactions sont inévitables en milieu aqueux aux potentiels de réduction très négatifs nécessaires pour déposer le Ga.

$$2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\ (g) \qquad \text{(milieu acide)} \qquad \textit{Eq. 1.17}$$
$$E = E°(H^+/H_2) - 0{,}06\ pH \text{ (conditions standard)}$$

$$2\ H_2O + e^- \rightarrow H_2\ (g) + 2\ OH^- \quad \text{(milieu basique)} \qquad \textit{Eq. 1.18}$$

Lai *et al.* [110] ont utilisé comme solvant de l'eau mélangée à du N,N-dimethylformamide (DMF) de façon à élargir la fenêtre électrochimique pour l'incorporation du Ga. Long *et al.* [111] ont réalisé l'électrodépôt en solvant alcool. Cela leur permet d'utiliser des potentiels de –2,4 à –2,9 V/MSE et d'obtenir après recuit à 450°C pendant une heure un composé de composition $Cu(In,Ga)Se_2$ (avec Ga/(In+Ga)=0,3) sans présence d'oxygène, et non $CuInSe_2$ (obtenu en solvant aqueux à –1 et –1,4 V vs. MSE) avec présence d'oxygène.

L'électrodépôt de CIGS a également été étudié en milieu liquide ionique. Ainsi Shivagan *et al.*[112] ont électrodéposé le $Cu(In,Ga)Se_2$ en milieu Reline (chlorure de choline et urée), permettant une fenêtre électrochimique de 2,5V et une forte conductivité. Avec un potentiel de -1,35 V/Pt, 1,4 µm de précurseur est déposé, résultant en 1,8 µm de CIGS après recuit à 500°C en présence de Se pendant 30 min. Des mesures photoélectrochimiques montrent le caractère p du semi-conducteur formé, et des bandes interdites de 1,00 et 1,09 eV

pour CIS et CIGS respectivement. Suivant cette voie, Harati *et al.* [113] ont caractérisé la photoréactivité du CIGSe synthétisé par SECM (microscope électrochimique à balayage).

L'électrodépôt en milieux non aqueux semble prometteur, bien que jusqu'à présent aucune cellule solaire efficace n'a été présentée.

1.2.3. Electrodépôt de précurseurs métalliques

L'électrodépôt en présence de l'élément sélénium s'est révélé complexe pour diverses raisons :

- Au cours du dépôt de $CuInSe_2$ ou de $Cu(In,Ga)Se_2$, le Se(IV) introduit en solution peut réagir avec le Se(-II) déposé et former du Se(0) inactif, qui reste en solution ou se dépose sur les parois et au niveau du dépôt. L'appauvrissement non contrôlé du bain en Se(IV) provoque des décollements des dépôts : une régénération constante des bains est nécessaire [86].
- Du Se(VI) peut éventuellement se former à l'anode.
- Aux pH considérés proches de 2-2,5, le sélénite d'indium ($In_2(SeO_3)_3$, pKs = 32,6) peut également précipiter [114].

Ainsi, obtenir un bain stable avec de bonnes conditions de dépôt est difficile.

Pour s'affranchir de ces difficultés, l'électrodépôt d'alliages Cu-In-Ga (sans élément Se) peut être considéré. Un traitement thermique est dans tous les cas nécessaire pour mieux cristalliser le dépôt ; celui-ci peut servir à introduire le Se, sous la forme de vapeurs ou de gaz. Les modes d'insertion du Se seront évoqués au paragraphe 1.3.2. Les potentiels redox du Cu, de l'In et du Ga sont néanmoins très différents : -0,32 ; -1,00 et –1,19 V/MSE respectivement. On peut envisager le dépôt de multicouches métalliques (élémentaires ou binaires) ou le co-dépôt des trois métaux.

L'aspect purement procédé (c'est-à-dire les réacteurs d'électrodépôt, les méthodes de contrôle et le procédé « roll-to-roll », développé par Solopower sur substrats flexibles) n'est pas évoqué ici. Les électrolytes, le type de dépôt (couches élémentaires ou co-dépôt) et les paramètres du dépôt sont par contre précisés.

A. Electrodépôt de couches élémentaires

Les conditions de dépôts de couches élémentaires sont développées dans la partie électrodépôt en bains partiels. Cette technique est déjà développée au niveau de pilotes industriels, comme déjà évoqué dans le paragraphe 1.1.5.C.

Solopower [59] électrodépose des empilements de couches élémentaires Cu/In/Ga/Se (différents ordres et multiplicités possibles). Suivie d'un recuit à 500-550°C, cette méthode a permis d'obtenir des cellules solaires de rendement égal à 13,8 % [58] et fait l'objet de nombreux brevets. Néanmoins d'autres brevets de Solopower évoquent des co-dépôts ([115] et voir ci-après).

Nexcis, entreprise provenant d'un essaimage du laboratoire IRDEP, a récemment déposé un brevet international sur la formation du composé I-III-VI_2 (par exemple type $CuInS_2$ ou $Cu(In,Ga)Se_2$) par électrodépôts successifs de multicouches élémentaires, par exemple du type I/III/I/III, puis recuit VI (S et/ou Se) pour la préparation du CIGS [116].

B. Co-électrodépôts de binaires Cu-In, In-Ga et Cu-Ga

Les co-électrodépôts de Cu et d'In ont été étudiés à diverses reprises dans la littérature. Herrero *et al.* [117] ont réalisé l'électrodépôt d'alliages Cu-In à partir d'un électrolyte contenant du citrate à pH 2. Un alliage Cu_7In_4 est formé. Prosini *et al.* [118] ont étudié l'électrodépôt de Cu et d'In à partir d'un électrolyte chlorure avec de l'acide borique à pH 3,35. Là aussi la formation d'un alliage Cu-In est mise en évidence. Pottier et Maurin [66] ont utilisé un électrolyte sulfate-chlorure, et décrivent la formation d'un dépôt dense de Cu_9In_4 à –1,4 V/MSE à pH 3,7, et d'un mélange d'alliages à –1,07 V. Dans tous ces cas, aucun résultat de cellules solaires après sélénisation n'est mentionné.

Zank *et al.* [119] ont réalisé l'électrodépôt d'In et Ga, sur un substrat de $Cu_{0,86}Ga_{0,14}$ de 0,2 µm d'épaisseur sur une couche de Mo (1 µm) sur verre. L'absorbeur est obtenu par sélénisation sous atmosphère de Se à 550°C (montée en 90 s, palier de 10 min).
L'électrodépôt est effectué dans un bain KCN 2,1 M en milieu basique et dextrose à potentiel entre –2,2 et –2,4 V/MSE (ce qui permet de faire varier le rapport Ga/(In+Ga)). A plus de 35 at% de Ga, le dépôt est liquide, et des gouttes se forment (le gallium diffuse dans le substrat et l'indium reste à la surface). Le composé $CuGa_2$ est formé en profondeur, et l'ensemble est légèrement oxydé en surface. La meilleure cellule formée (avec Ga/(In+Ga) = 0,11 ; Cu/(In+Ga) = 0,91) atteint 6,6% de rendement de conversion.

Friedfeld *et al.* [120] ont réalisé l'électrodépôt de CIGS par une méthode séquentielle, déposant tout d'abord les éléments Cu-Ga ($CuGa_2$), puis le $CuInSe_2$, suivi d'un recuit sous flux d'argon pendant une heure à 600°C. Le premier dépôt est effectué en milieu très basique, à potentiel très cathodique (-2,3 V/MSE). L'étude DRX et de composition indique la formation de $Cu(In,Ga)Se_2$ après recuit, avec ségrégation du Ga vers le substrat. Pour un dépôt plus important de $CuInSe_2$, une couche composée de Ga-O est formée en surface après recuit.

Plus récemment, Steichen *et al.* [121] ont étudié l'électrodépôt de Cu-Ga (Figure 1.19) à partir d'un électrolyte liquide ionique (Reline: chlorure de choline/urée), qui a conduit après sélénisation à des films denses de $CuGaSe_2$ et à une cellule solaire de 4,1% de rendement de conversion (V_{oc} 546 mV, J_{sc} 15 mA cm^{-2}, FF 51%), ce qui est un record par électrodépôt pour ce type de matériau. La phase $CuGa_2$ est mise en évidence après électrodépôt.

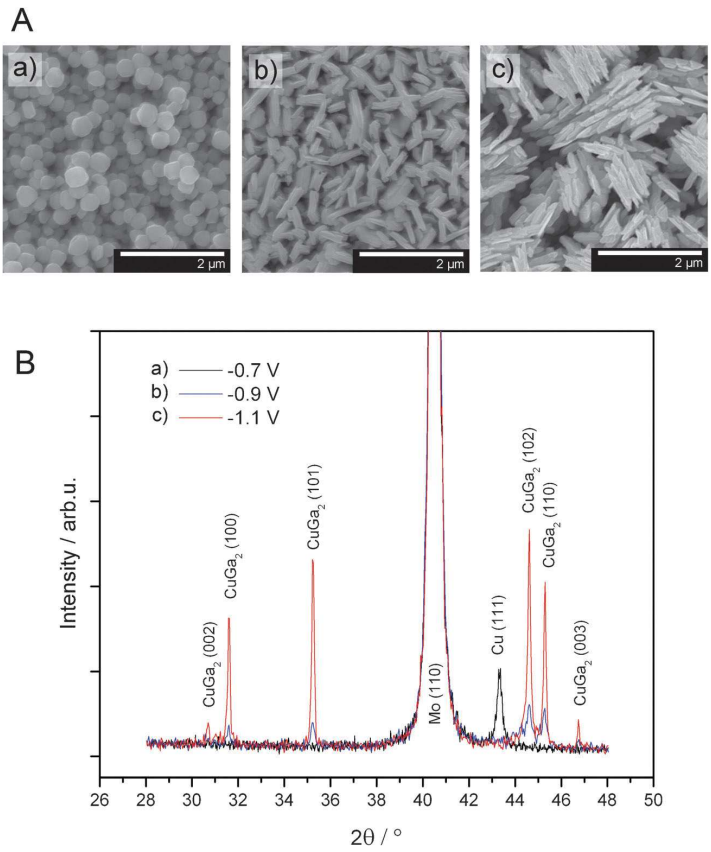


Figure 1.19. A : morphologie vue au MEB et B: diffractogramme de rayons X d'électrodépôts de Cu-Ga depuis un liquide ionique d'après [121].

C. Co-électrodépôt de l'alliage ternaire Cu-In-Ga

Kois, Ganchev *et al.* [122, 123] ont étudié l'électrodépôt de couches minces métalliques Cu-In-Ga (de rapport Cu/(In+Ga) inférieur à 0,8) et leur sélénisation sous vapeur de Se pour former l'absorbeur Cu(In,Ga)Se_2. Ils ont utilisé un bain KSCN et Cu(I) tamponné à pH 5, et un potentiel de –1,35 V/MSE. En ajustant l'agitation, la composition est contrôlée (notamment le taux de Ga). Le recuit provoque une accumulation de Ga au niveau du contact arrière. La meilleure cellule a un rendement de 4,35% (V_{oc} 300 mV, J_{sc} 31,7 mA/cm^2, FF 45,6%).

Solopower a déposé plusieurs brevets sur le co-dépôt de Cu-In-Ga en milieu basique, en présence de complexants [124]. Un brevet international traite de l'électrodépôt de Cu-In-Ga [125]. Deux autres brevets américains (qui découlent du brevet précédent) ont pour objet la synthèse d'absorbeur CIGS à partir de ce film, à partir de multicouches Cu-In-Ga/CuSe/Se [126] ou à partir de multicouches du type Cu/In/Ga (première partie avec un rapport Cu/(In+Ga) inférieur à 1) /Cu-In-Ga ou CuSe (deuxième partie avec un rapport Cu/(In+Ga) supérieur à 1) /Se et des variantes de cet empilement [127].

1.2.4. Bilan sur l'électrodépôt de CIGS

Comme évoqué en introduction du paragraphe 1.2.3, l'électrodépôt en présence de sélénium en solution aqueuse est complexe. C'est pourquoi l'électrodépôt des métaux Cu-In-Ga est intéressant. Des procédés industriels (Nexcis, Solopower) développent déjà des

procédés par multicouches élémentaires. Le co-dépôt des trois métaux en un seul réacteur a encore été peu étudié. Il présente plusieurs intérêts :

- un seul bain d'électrodépôt est nécessaire
- les métaux sont déjà mélangés, voire même inclus dans des composés intermétalliques, ce qui devrait faciliter une sélénisation plus homogène.

Dans ce cas, la sélénisation est une étape cruciale : il faut insérer la quantité adéquate de Se et surtout assurer la formation complète et la cristallisation du composé chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$.

1.3. Le recuit et la sélénisation des alliages Cu-In-Ga

Le recuit doit assurer la formation et la cristallisation du matériau $Cu(In,Ga)Se_2$ ainsi que l'obtention de propriétés électroniques adéquates. Le recuit des alliages Cu-In-Ga est au centre de procédés industriels basés sur la pulvérisation cathodique ou l'évaporation de précurseurs Cu-In-Ga. Cette bibliographie se base donc essentiellement sur ces procédés industriels. Cette méthode de recuit est en général suivie d'une sulfuration de surface qui n'est pas évoquée ici.

1.3.1. Précurseur Cu-In-Ga

La sélénisation du précurseur Cu-In-Ga dépend des phases présentes dans le dépôt métallique. Hanket [128] analyse des précurseurs Cu-Ga/In déposés par pulvérisation cathodique avant et après un recuit à 450°C sous Ar. Les phases détectées sont Cu, In, CuIn, et Cu_3Ga avant recuit, et $Cu_9(In,Ga)_4$ ainsi que In métallique après recuit. La figure 1.20 montre la morphologie d'un tel précurseur. Des nodules de plusieurs microns sont formés dès le dépôt par pulvérisation cathodique et accentués par le recuit.

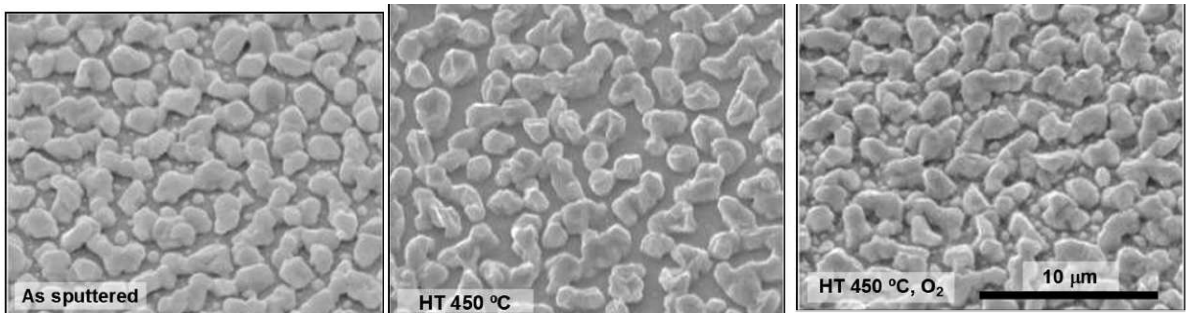


Figure 1.20. Micrographies MEB de précurseurs $Cu_{0,81}Ga_{0,19}$ / In. HT indique un traitement thermique de 10 min dans 1 atm Ar; O_2 indique 0,0035% O_2 dans le flux d'Ar [128].

Former des alliages binaires ou ternaires a un intérêt pour la formation du composé $Cu(In,Ga)Se_2$. En effet, la sélénisation de composés binaires ou ternaires est plus lente que celle des métaux séparément. Cela permettrait d'atténuer les effets de ségrégation de phases réagissant plus ou moins rapidement [129, 130].

1.3.2. Modes d'insertion du chalcogène (Se ou S)

Le Se (ou le S) peut s'insérer directement via l'atmosphère du recuit (recuit réactif), selon différentes méthodes. Les plus utilisées sont :

- le système PVD (« physical vapor deposition ») où le composé Se (ou S) est évaporé sous vide à partir d'une source, et vient se déposer sur le substrat porté à une certaine température.
- Le système CVD (chemical vapor deposition) où le composé (ici H_2Se ou H_2S) est apporté par un flux de mélange de gaz et vient réagir avec le substrat. H_2Se est le composé sélénisant le plus efficace [39] mais est hautement toxique (et de même le H_2S est assez toxique).
- La poudre de Se (ou S) dans une enceinte de volume réduit clos, ce qui crée une certaine pression partielle de Se qui vient réagir avec le substrat (en général, avec présence d'une atmosphère inerte d'argon).

Il existe d'autres modes d'insertion du chalcogène : le Se ou le S peut être déposé avant le recuit réactif sur le précurseur métallique Cu-In-Ga par différentes méthodes de dépôt :

- ✓ par évaporation [37]
- ✓ par électrodépôt [131] [132] [133]
- ✓ par dépôt en bain chimique (CBD : chemical bath deposition) [55].

Dans tous ces cas, une partie du chalcogène se vaporise lors du recuit réactif, perte qu'il faut contrôler par l'atmosphère environnante (pression partielle en chalcogène) ou par un excès de chalcogène [134].

Dans les conditions d'un dépôt de Se en solution sur l'alliage ternaire Cu-In-Ga (ou quaternaire Cu-In-Ga-Se), le Ga est très réactif et peut former des oxydes/hydroxydes et se dissoudre. Dans ce cas un recuit intermédiaire stabilisant (insérant le Ga dans un alliage stable) avant dépôt de Se ou un recuit réducteur après dépôt de Se (pour éliminer les oxydes) est nécessaire.

1.3.3. Formation de $Cu(In,Ga)Se_2$

Les études mentionnées auparavant ont montré que le composé $CuInSe_2$ (et peut-être le $Cu(In,Ga)Se_2$) pouvait être formé suite à un électrodépôt à température ambiante. Cependant, ce dépôt est amorphe ou nanocristallin, et un recuit est nécessaire pour obtenir l'absorbeur CIGS avec les propriétés voulues. Dans notre cas, le recuit est d'autant plus difficile que le sélénium est absent du précurseur et doit donc s'insérer favorablement pour synthétiser le composé voulu.

A. Thermodynamique de formation des phases binaires avec le sélénium

L'étude des diagrammes de phases et l'étude expérimentale des phases obtenues en fonction du temps et de la température, essentiellement par diffraction de rayons X, sont très importantes pour définir les conditions de recuit optimales pour la réalisation d'un absorbeur avec de bonnes propriétés morphologiques, mécaniques, et électroniques.

Les diagrammes de phases Cu-Se, In-Se, Ga-Se sont présentés en annexe A de ce manuscrit. Le Se est liquide à 220°C. Pour les composés binaires Cu-Se, les phases binaires $Cu_{2-x}Se$, CuSe, Cu_3Se_2 et $CuSe_2$ sont présentes à température ambiante. A 525°C les phases $Cu_{2-x}Se$ persistent avec un domaine plus large d'existence et une phase CuSe(liq) est présente. Des composés binaires In-Se sont présents entre 42 et 60%at de Se, de stabilité diverses. Les phases binaires les plus riches en In sont stables jusque 550°C (et liquides au delà), alors que

In_2Se_3 est solide jusque 880°C. Le diagramme du système Ga-Se présente deux phases binaires GaSe et βGa_2Se_3 stables jusque 730°C.

B. Formation de $CuInSe_2$

Au dessus du point de fusion du sélénium (220°C), les binaires du cuivre et de l'indium avec le sélénium se forment, et provoquent la formation de la phase chalcopyrite $CuInSe_2$ au dessus de 370°C [37]. Le pseudo-diagramme de phase Cu_2Se-In_2Se_3 est présenté en figure 1.21.

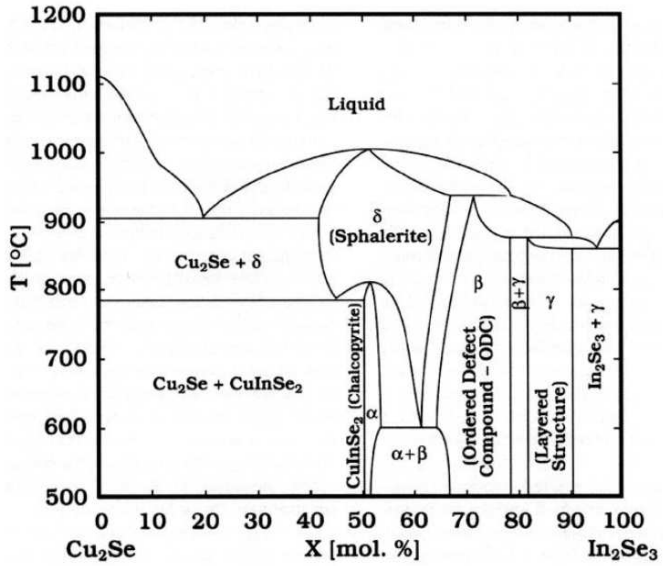


Figure 1.21. Diagramme pseudo-binaire entre les composés Cu_2Se et In_2Se_3. α = $CuInSe_2$ chalcopyrite; β = $CuIn_3Se_5$; γ = $CuIn_5Se_8$; δ = $CuInSe_2$ sphalérite. Cf. [135, 136].

La phase chalcopyrite $CuInSe_2$ (α) a un domaine de stabilité assez restreint: son domaine d'existence s'étend de 23,8 %at de Cu à 25 %at de Cu, c'est-à-dire pour un rapport Cu/In entre 0,90 et 1. Les lacunes de cuivre forment des défauts stabilisés (comme par exemple $2\ V_{Cu} + In_{Cu}$, cf. 1.1.3.B), ce qui permet cette stabilité. Pour des rapports Cu/In entre 0,50 et 0,90, la phase chalcopyrite α et la phase β coexistent. Cette phase β est composée de lacunes ordonnées, et appelée OVC « ordered vacancy compound » ou « $CuIn_3Se_5$ ». La phase sphalérite δ est uniquement stable à haute température, à partir de 600°C, et est la seule phase stable pour une composition $CuInSe_2$ au delà de 812°C.

Les réactions de formation de la phase chalcopyrite $CuInSe_2$ ont été étudiées dans le détail pour des empilements de couches élémentaires Cu/In/Se. Le Se est évaporé thermiquement au dessus du précurseur Cu/In, en excès de 25% pour compenser les pertes durant le recuit.
Brummer *et al.* [137] ont réalisé des études par diffraction sur poudre in situ et Hergert *et al.* [138] ont lié ces résultats expérimentaux aux évolutions de structures cristallographiques. Le Tableau 1.5 résume les chemins réactionnels mis en évidence par Brummer *et al.*.

Température (°C)	Phases et Réactions (non équilibrées)
RT	Cu, $CuIn_2$, $Cu_{11}In_9$, Se amorphe
150-220	$Cu_{11}In_9$, Se cristallin puis liquide
225-275	$Cu_{11}In_9$ + Se → In_4Se_3 + $CuSe_2$ + CuSe (+ $Cu_{2-x}Se$ à T>275°C)
350	In_4Se_3 + $CuSe_2$ + CuSe → InSe + $Cu_{2-x}Se$
375	2InSe + $Cu_{2-x}Se$ → $2CuInSe_2$

Tableau 1.5. Chemins réactionnels de la formation de $CuInSe_2$ d'après Brummer *et al.* [137]

Hergert *et al.* [138] décrivent les réactions à l'état solide pour former la phase chalcopyrite $CuInSe_2$. Les réactions sont essentiellement liées à des relations épitaxiales entre les structures intermédiaires. Ainsi ce sont des réactions à l'état solide en dessous de 570°C qui conduisent à la formation de couches minces polycristallines, alors que la croissance monocristalline ne survient qu'au dessus de 812°C. Le tableau 1.6 résume les réactions selon les différentes méthodes de préparation de $CuInSe_2$. Ces études se basent également sur les résultats de Verma *et al.* [139], qui calcule les constantes réactionnelles selon les différentes hypothèses de formation de $CuInSe_2$. La réaction C est la plus rapide.

Réaction		Vitesse de réaction	Cas observé
A	$\gamma CuSe + InSe \rightarrow \alpha CuInSe_2$	Lente	Couches élémentaires. Bicouches
B	$2\gamma CuSe + \gamma In_2Se_3 – Se(liq) \rightarrow 2\alpha CuInSe_2$	Lente	Bicouches
C	$\beta Cu_2Se + 2\ InSe + Se(liq) \rightarrow 2\ \alpha CuInSe_2$	Rapide	Couches élémentaires. Bicouches
D	$\beta Cu_2Se + \gamma In_2Se_3 \rightarrow 2\ \alpha CuInSe_2$	Lente	PVD. Bicouches

Tableau 1.6. Réactions de formation de $CuInSe_2$ selon Hergert et al. [138]. Le terme bicouches renvoie aux couches de binaires de sélénium.

Globalement, pour un recuit de couches élémentaires, les premiers composés formés seront In_2Se_3 et $CuSe_2$ (en l'absence de Na) qui se transforme en γCuSe et Se(liq) au dessus de 332°C, puis en β-$Cu_{2-x}Se$ au dessus de 377°C. Puis $CuInSe_2$ peut se former selon la réaction C.

Le tableau 1.7 présente des conditions de synthèse très différentes, mais qui ont mené à des cellules solaires performantes.

Précurseur	Nombre de Couches	Composé sélénisant	Température et palier	Montée en température	Rendements	Référence
Cu/In	2	H_2Se	400°C, 60 à 90 min	Non précisé	12,0%	[139]
Cu/In	21	poudre de Se	550°C, 2 à 5 min	95°C/min	7,9%	[140]

Tableau 1.7. Différentes conditions de sélénisation de précurseurs Cu-In.

Dans le cas d'une montée rapide en température (par exemple 25°C/s), la phase β-$Cu_{2-x}Se$ n'a pas le temps de se former, et la phase CuSe atteint son point de fusion. Ceci va favoriser la jonction des grains, conduisant à une plus grande cristallinité, mais aussi parfois à de la porosité vers le contact arrière [141].

C. Formation de $CuGaSe_2$

Les différentes études indiquent que la sélénisation du Ga est cinétiquement défavorable. Ainsi Caballero et al.[142] ont comparé les systèmes Cu-In-Se et Cu-Ga-Se lors de la sélénisation d'empilements de couches élémentaires. Après pré-traitement à 120°C, les stacks Cu-Ga sont composés de $CuGa_2$ avec également Cu_3Ga et Ga métallique. Après sélénisation 30 min à 250°C, le système Cu-Ga est peu sélénié, contrairement au système Cu-In. A 500°C, les deux présentent les phases chalcopyrite $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ respectivement, avec de plus gros grains et une plus grande homogénéité pour le système Cu-In-Se.

Le chemin réactionnel d'insertion du Ga n'est pas évident au vu des résultats expérimentaux, puisqu'aucun binaire Ga-Se n'est mis en évidence. Ga_2Se_3 est un intermédiaire supposé probable pour l'insertion du Ga selon Hergert *et al.* [138]. La réaction de Ga_2Se_3 et $Cu_{2-x}Se$ supposée former $CuGaSe_2$ n'intervient qu'au dessus de 425°C. Selon Kim *et al.* [143], la formation de $CuGaSe_2$ débuterait avec une cinétique très lente dès 300°C, et serait complète à 400°C au bout de 80 min. Elle s'effectuerait par un intermédiaire CuSe entre 260 et 370°C. Les réactions sont assez similaires à celles observées dans le cas de $CuInSe_2$, de même que les diagrammes de phase sont assez comparables. On pourrait ainsi supposer que la réaction de formation de $CuGaSe_2$ s'effectue à cinétique lente via des composés GaSe et CuSe à assez basse température, puis via un composé $Cu_{2-x}Se$ (et peut-être un composé Ga_2Se_3) avec une cinétique plus rapide (mais plus lente qu'avec le $CuInSe_2$) à plus haute température (T > 370°C).

D. Formation de $Cu(In,Ga)Se_2$

Par suite des cinétiques de sélénisation différentes, le Ga migre vers le contact arrière durant la formation rapide des séléniures de Cu et d'In. Le front de cristallisation progresse depuis la surface du précurseur (en contact direct avec le sélénium). Il en résulte une structure en bicouche avec $CuInSe_2$ à la surface et des grains fins de $Cu(In,Ga)Se_2$ vers le contact arrière [137, 138]. Cette structure est également observée par Hanket *et al*. [128] avec une couche de $Cu(In,Ga)Se_2$ à la surface et une ségrégation de $CuGaSe_2$ vers le contact arrière de Mo. Dans ce cas, le Ga ne réagissant pas dans les premières étapes, cela implique que la part du précurseur qui réagit au début (Cu et In) a une composition riche en cuivre (Cu/In>1, car Cu/(In+Ga) proche de 1), ce qui favorise la croissance initiale de gros grains, donc une plus grande cristallinité.

En fait, $CuInSe_2$ ou $CuGaSe_2$ se forment séparément, puis interdiffusent. Ainsi former le quaternaire CIGS requiert des temps plus longs que la formation du composé ternaire $CuInSe_2$ seul. Lundberg *et al*.[144] ont étudié plus précisément la diffusion de In et Ga à partir de $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ pour former $Cu(In,Ga)Se_2$, dans des conditions pauvres ou riches en Cu. La diffusion d'In et Ga s'effectuerait via des lacunes dans le réseau cristallin, et non particulièrement par les joints de grains.

D.1. Sélénisation de précurseurs électrodéposés

Peu de travaux ont été publiés sur les sélénisations de films métalliques réalisés par électrodépôt. Pour Zank *et al.* [119], l'absorbeur est obtenu par sélénisation sous atmosphère de Se à 550°C (montée 90s, palier 10 min). Kois, Ganchev *et al*.[122, 123] ont étudié l'électrodépôt de couches minces Cu-In-Ga (pauvres en Cu) et leur sélénisation sous vapeur de Se. Une accumulation de Ga au niveau du contact arrière et des fissures sont observées. La meilleure cellule présente un rendement de 4,3% avec un recuit à 560°C, une source de Se à 250°C, et un vide de 10^{-2} atm.

D.2. Stratégies pour obtenir la phase $Cu(In,Ga)Se_2$ seule ou un gradient favorable

Comme évoqué dans le paragraphe 1.1.3.C, pour les absorbeurs CIGS co-évaporés utilisés dans les cellules de meilleur rendement, le taux de Ga est ajusté selon la profondeur de la couche de CIGS, de façon à obtenir une concentration plus riche en Ga au niveau du contact arrière et au niveau de la surface. Dans le cas de la sélénisation de précurseurs métalliques, on obtient effectivement le gradient de Ga vers l'arrière, mais la surface est très pauvre en Ga voire même ne contient pas de Ga. Pour pallier cet inconvénient, plusieurs voies sont explorées : un recuit rapide, ou un recuit en deux étapes.

Recuit rapide

C'est le procédé industriel de sélénisation de précurseurs métalliques évaporés ou pulvérisés: RTP (« rapid thermal processing ») (cf. figure 1.15 [37]). Le Se est déposé en excès contrôlé par PVD, après le dépôt des précurseurs métalliques. L'étape de recuit comprend une montée rapide en température (10°C/s) et un court palier. Le recuit court permet d'éviter une trop grande perte de Se. Les pressions partielles de Se et S sont contrôlées lors du recuit, le volume de l'enceinte de recuit est réduit pour avoir des pressions partielles maximales en Se, S. De façon comparable, Li *et al*.[145] ont utilisé une montée rapide à 550°C, puis un palier de 20 à 40 min. La phase chalcopyrite seule est obtenue. Les cellules solaires atteignent un rendement de 9,4% (V_{oc} 562 mV, J_{sc} 29,05 mA/cm^2, FF 61,8%).

Le recuit rapide permettrait de se placer rapidement à des températures où la formation des phases $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$, voire de $Cu(In,Ga)Se_2$ est constatée, en limitant les formations de phases intermédiaires et la ségrégation In/Ga.

Deux paliers

Hergert [138] suggère un recuit en deux étapes (400°C puis 500°C) avec deux niveaux de sélénisation pour obtenir la phase $Cu(In,Ga)Se_2$ seule. Les deux étapes seraient les suivantes:

- Un premier palier à une température inférieure à 400°C et avec une faible sélénisation permet de former les binaires avec un métal (Cu, In ou Ga) et le sélénium, sans avoir la formation complète de $CuInSe_2$. Le palier doit durer le temps nécessaire pour que les binaires de Ga-Se se forment (car leur cinétique de formation est plus lente que celle des binaires Cu-Se ou In-Se).
- Un second palier à plus haute température (>500°C) permettrait de former la phase $Cu(In,Ga)Se_2$ homogène et de terminer la sélénisation avec un nouvel apport de sélénium. (La composition avec excès de Se est nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés optoélectroniques.)

Cette idée est confirmée avec les travaux d'Alberts, qui développe un recuit similaire en plusieurs étapes [146]. La figure 1.22 présente les étapes pour la formation de composés $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ homogènes. Une sulfuration partielle est également étudiée, pour permettre une meilleure optimisation du V_{oc} (avec un rapport S/(S+Se) égal à 0,15 dans les conditions optimales). Ces conditions permettent d'obtenir des rendements supérieurs à 16%.

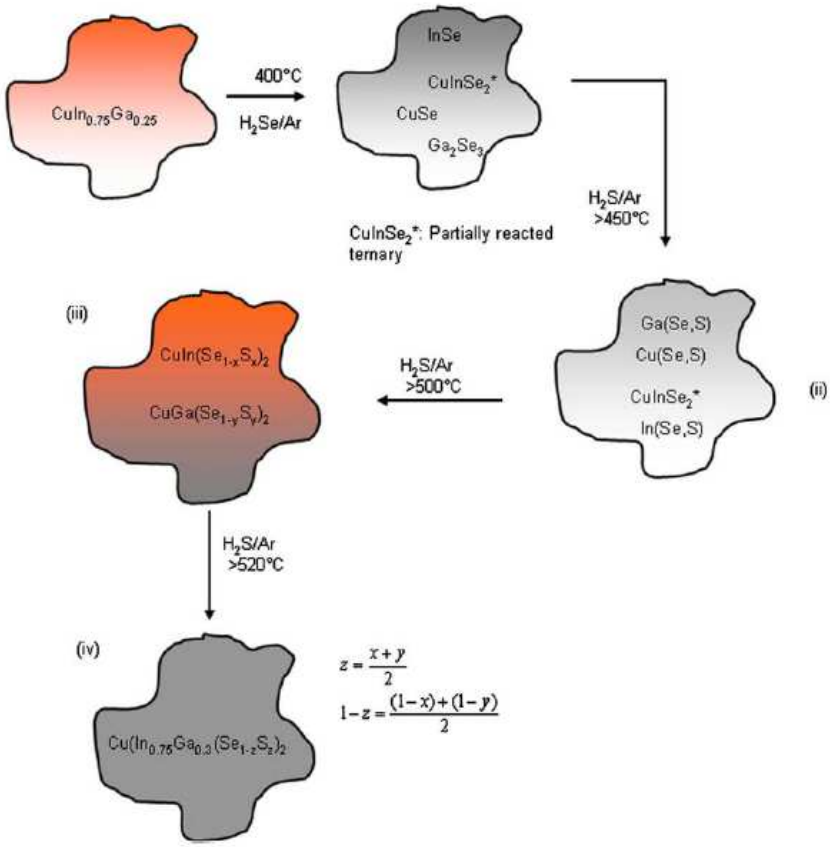


Figure 1.22. Représentation schématique des réactions à l'état solide conduisant à la formation de chalcopyrites homogènes $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ [146]. Pour des raisons de clarté, le chemin réactionnel est divisé en 4 étapes.

1.3.4. Effets secondaires de la sélénisation

En plus de son insertion dans le CIGS, le sélénium intervient aussi dans la formation d'autres composés, aux propriétés parfois favorables. Sa teneur dans le matériau est donc à contrôler. Un excès de Se permet une limitation des défauts (les lacunes Se conduisent à un matériau de type n). Mais cet excès engendre l'apparition de phases secondaires telles les phases Cu_xSe et $MoSe_2$.

A. Formation de composés binaires Cu_xSe

Les binaires Cu_xSe sont des intermédiaires réactionnels lors de la formation du CIGS et subsistent en général s'il y a excès de cuivre. $Cu_{2-x}Se$ est néfaste pour le fonctionnement de la cellule, et peut provoquer des « shunts ». Un traitement de décapage peut alors être appliqué (NaCN) de façon à dissoudre sélectivement ces composés et assurer de bonnes propriétés électroniques de surface, avant l'établissement de la couche tampon CdS.

B. Formation de $MoSe_2$

Une couche de $MoSe_2$ peut se former à l'interface avec le Mo lors de la préparation d'un absorbeur riche en Se. Cette formation dépend de nombreux paramètres, tels que les propriétés du Mo, la température de recuit, la pression de Se, la qualité du précurseur s'il y en a un (en particulier, s'il est couvrant ou non), la composition du dépôt à la surface du Mo.

Wada *et al*. [147] observe une couche de $MoSe_2$ d'une épaisseur de 150 nm pour un absorbeur CIGSe co-évaporé. Le $MoSe_2$ a une structure colonnaire perpendiculaire à la couche de Mo. Cela permet d'avoir un contact arrière ohmique, et non une barrière de Schottky. Le $MoSe_2$ a une largeur de bande interdite de 1,41 eV, ce qui permet de réduire les recombinaisons à l'interface Mo/CIGS. Cette couche améliore également l'adhésion du CIGS à la couche de Mo.

Des épaisseurs de 10 à 200 nm sont observées dans différentes conditions [148] [149]. L'épaisseur de $MoSe_2$ dépend de la température du substrat. Abou-Ras *et al*. [150] ont étudié plus précisément la cinétique de réaction entre Mo et Se et ont caractérisé les couches de $MoSe_2$ formées sur substrat ITO. L'épaisseur se maintient à quelques dizaines de nm pour des températures de recuit en dessous de 500°C, puis augmente fortement au delà de 550°C jusqu'à plusieurs centaines de nm. Les performances des cellules à plus forte épaisseur de $MoSe_2$ se dégradent légèrement, peut-être à cause d'une résistance série plus importante. Il faut également qu'une couche suffisante de Mo soit conservée après recuit pour assurer une conduction suffisante.

Selon Wada *et al.* [147], $MoSe_2$ se forme dans des conditions riches en In-Ga, et non dans des conditions riches en Cu au cours du procédé de co-évaporation. Witte *et al*.[151] suggèrent que des films riches en Ga (Ga/(In+Ga)>0,5) résultent en une formation moindre de $MoSe_2$ à l'interface CIGS/Mo.

1.3.5. Bilan sur le recuit

Le recuit sélénisant est une étape essentielle lors de la synthèse de l'absorbeur. Le but est de déterminer un mode d'insertion du sélénium, un profil de température et une atmosphère conduisant à un absorbeur de qualité, avec une cristallinité suffisante du CIGS. Il doit aboutir à l'insertion du Ga dans la phase chalcopyrite et non à une ségrégation de phases contenant du Ga. Il doit éviter la formation de phases différentes, de type n, provoquant des courts circuits, et conserver une bonne adhérence avec le substrat. L'insertion du sélénium en excès est à contrôler pour favoriser le comportement p du matériau, et la formation de quelques dizaines de nm de $MoSe_2$.

Ce traitement thermique est à adapter en fonction de l'étape de dépôt (électrodépôt dans ce laboratoire), qui définit une certaine morphologie et un certain profil de composition pour le précurseur Cu-In-Ga recouvert ou non de sélénium.

Conclusion et problématique

La synthèse du composé $Cu(In,Ga)Se_2$ par électrodépôt et recuit est un procédé à faible coût, parce que les étapes sous vide sont évitées et le matériel est peu coûteux. Ce procédé vient concurrencer les procédés de co-évaporation et de pulvérisation cathodique et recuit qui sont déjà sur le marché, ainsi que les procédés par impression qui se développent. Cette méthode de synthèse par électrodépôt et recuit est déjà utilisée industriellement par Solopower, mais avec un procédé par multicouches, qui permet d'obtenir des cellules solaires avec des rendements de conversion de 14% (V_{oc} = 0,58 V). Ces performances sont limitées par une insertion non idéale du gallium dans le matériau $Cu(In,Ga)Se_2$.

Une des améliorations qui peuvent être apportées est de déposer le précurseur en une étape lors de l'électrodépôt, ce qui devrait réduire les coûts. Les espèces à base de sélénium sont peu stables lors de l'électrodépôt, ainsi un dépôt d'alliages Cu-In-Ga est privilégié. Les bases thermodynamiques et cinétiques du co-dépôt d'alliages doivent être étudiées, notamment l'influence de la formation de phases intermétalliques et l'influence de complexants. Les défis sont encore nombreux pour déposer un matériau de composition adéquate sans inclusion d'oxydes ou d'hydroxydes de façon satisfaisante.

Ensuite, l'étape de recuit sélénisant est fondamentale. Ce recuit a déjà été développé industriellement pour des composés Cu-In-Ga déposés par pulvérisation cathodique, mais est protégé par brevet. Le savoir technique permettant de synthétiser des absorbeurs avec un gradient favorable de Ga reste à acquérir, en maîtrisant l'influence des nombreux paramètres que sont la température, les conditions de pression, etc. sur les cinétiques de réaction, la formation de phases secondaires, la cristallinité et la morphologie. La résolution de ces problématiques devrait permettre d'obtenir des cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ à plus de 15% de rendement.

Bibliographie

1. Fthenakis, V., *Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells.* Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2746-2750.
2. Mitzi, D.B., O. Gunawan, T. Todorov, K. Wang, and S. Guha, *The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell.* Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011. **95**: p. 1421-1436.
3. Jehl, Z., F. Erfurth, N. Naghavi, L. Lombez, I. Gerard, M. Bouttemy, P. Tran-Van, A. Etcheberry, G. Voorwinden, B. Dimmler, W. Wischmann, M. Powalla, J.F. Guillemoles, and D. Lincot, *Thinning of CIGS solar cells: Part II: Cell characterizations.* Thin Solid Films, 2011. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.224.
4. Paire, M., L. Lombez, J.F. Guillemoles, and D. Lincot, *Toward microscale Cu(In, Ga)Se_2 solar cells for efficient conversion and optimized material usage: Theoretical evaluation.* Journal of Applied Physics, 2010. **108**(3): p. 034907.
5. Fthenakis, V.M., *End-of-life management and recycling of PV modules.* Energy Policy, 2000. **28**(14): p. 1051-1058.
6. Miles, R.W., K.M. Hynes, and I. Forbes, *Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2005. **51**(1-3): p. 1-42.
7. Becquerel, E, *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires.* Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires de l'Académie des Sciences, 1839. **9**: p. 561-567.

8. *Reference AM 1.5 Solar Spectral Irradiance (ASTM G173-03)*, 2003, American Society for Testing and Materials.
9. Rau, U. and M. Schmidt, *Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2 solar cells aspects of heterojunction formation.* Thin Solid Films, 2001. **387**(1-2): p. 141-146.
10. Klenk, M. and M.C. Lux-Steiner, *Chalcopyrite Based Solar Cells*, in *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, J. Poortmans and V. Arkhipov, Editors. 2006, Wiley: Chichester. p. 237-275.
11. Chen, S.Y., X.G. Gong, A. Walsh, and S.H. Wei, *Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI2 compounds.* Physical Review B, 2009. **79**(16).
12. Zeaiter, K., Y. Llinares, and C. Llinares, *Structural and photoluminescence study of the quaternary alloys system CuIn(S_xSe_{1-x})$_2$.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. **61**(3): p. 313-329.
13. Yamamoto, N. and T. Miyauchi, *Growth of Single-Crystals of $CuGaS_2$ and $CuGa_{1-x}In_xS_2$ in in Solution.* Japanese Journal of Applied Physics, 1972. **11**(9): p. 1383-&.
14. Jaffe, J.E. and A. Zunger, *Theory of the Band-Gap Anomaly in ABC_2 Chalcopyrite Semiconductors.* Physical Review B, 1984. **29**(4): p. 1882-1906.
15. Zhang, S.B., S.H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, *Defect physics of the $CuInSe_2$ chalcopyrite semiconductor.* Physical Review B, 1998. **57**(16): p. 9642-9656.
16. Guillemoles, J.F., U. Rau, L. Kronik, H.W. Schock, and D. Cahen, *Cu(In,Ga)Se_2 solar cells: Device stability based on chemical flexibility.* Advanced Materials, 1999. **11**(11): p. 957-961.
17. Repins, I., M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, and R. Noufi, *19.9%-efficient ZnO/CdS/$CuInGaSe_2$ solar cell with 81.2% fill factor.* Progress in Photovoltaics, 2008. **16**(3): p. 235-239.
18. Jackson, P., D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, *New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells beyond 20%.* Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2011. **19**(3): p. DOI:10.1002/pip.1078.
19. Kemell, M., M. Ritala, and M. Leskela, *Thin film deposition methods for $CuInSe_2$ solar cells.* Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2005. **30**(1): p. 1-31.
20. Hanna, G., A. Jasenek, U. Rau, and H.W. Schock, *Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se_2.* Thin Solid Films, 2001. **387**(1-2): p. 71-73.
21. Dullweber, T., G. Hanna, U. Rau, and H.W. Schock, *A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se_2 chalcopyrite semiconductors.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **67**(1-4): p. 145-150.
22. Kwon, S.H., S.C. Park, B.T. Ahn, K.H. Yoon, and J.S. Song, *Effect of $CuIn_3Se_5$ layer thickness on $CuInSe_2$ thin films and devices.* Solar Energy, 1998. **64**(1-3): p. 55-60.
23. Contreras, M.A., M.J. Romero, B.T.E. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, and K. Ramanathan, *Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se_2-based solar cells.* Thin Solid Films, 2002. **403**: p. 204-211.
24. Naghavi, N., D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bucheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Bjorkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, and T. Torndahl, *Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)$_2$ based thin film photovoltaics: present status and current developments.* Progress in Photovoltaics, 2010. **18**(6): p. 411-433.
25. Hubert, C., N. Naghavi, B. Canava, A. Etcheberry, and D. Lincot, *Thermodynamic and experimental study of chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers in*

basic aqueous ammonia solutions. Cell results with electrodeposited $CuIn(S,Se)_2$ absorbers. Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 6032-6035.

26. Nakada, T. and M. Mizutani, *18% efficiency Cd-free $Cu(In, Ga)Se_2$ thin-film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers.* Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 2002. **41**(2B): p. L165-L167.
27. Naghavi, N., S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, and D. Lincot, *High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD).* Progress in Photovoltaics, 2003. **11**(7): p. 437-443.
28. Kodigala, S.R., *$Cu(In,Ga)Se_2$ Based Thin Film Solar Cells*. Thin Films and Nanostructures 2010: Elsevier. 700.
29. Würfel, P., *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts* 2005: Wiley-VCH.
30. Noufi, R., J.R. Tuttle, A.L. Tennant, M. Contreras, D.S. Albin, and J.J. Carapella, *Method of fabricating high efficiency $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ thin films for solar cells*, 1995, Midwest Research Institute (Kansas City, MO): United States
31. Romero, E., C. Calderon, P. Bartolo-Perez, and G. Gordillo, *Phase identification and AES depth profile analysis of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films.* Brazilian Journal of Physics, 2006. **36**(3B): p. 1050-1053.
32. Dimmler, B. and R. Wachter, *Manufacturing and application of CIS solar modules.* Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 5973-5978.
33. Powalla, M., G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson, and R. Kniese, *Highly efficient CIS solar cells and modules made by the co-evaporation process.* Thin Solid Films, 2009. **517**(7): p. 2111-2114.
34. Jackson, P., R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger, and J.H. Werner, *High quality baseline for high efficiency, $Cu(In_{1-x},Ga_x)Se_2$ solar cells.* Progress in Photovoltaics, 2007. **15**(6): p. 507-519.
35. Metzger, W.K., I.L. Repins, M. Romero, P. Dippo, M. Contreras, R. Noufi, and D. Levi, *Recombination kinetics and stability in polycrystalline $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells.* Thin Solid Films, 2009. **517**(7): p. 2360-2364.
36. Kushiya, K., M. Tachiyuki, Y. Nagoya, A. Fujimaki, B.S. Sang, D. Okumura, M. Satoh, and O. Yamase, *Progress in large-area $Cu(InGa)Se_2$-based thin-film modules with a $Zn(O,S,OH)_x$ buffer layer.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **67**(1-4): p. 11-20.
37. Palm, J., V. Probst, and F.H. Karg, *Second generation CIS solar modules.* Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 757-765.
38. Caballero, R., C. Maffiotte, and C. Guillen, *Preparation and characterization of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin films obtained by sequential evaporations and different selenization processes.* Thin Solid Films, 2005. **474**(1-2): p. 70-76.
39. Bekker, J., V. Alberts, and M.J. Witcomb, *Influence of selenization techniques on the reaction kinetics of chalcopyrite thin films.* Thin Solid Films, 2001. **387**(1-2): p. 40-43.
40. Alberts, V., *A comparison of the material and device properties of homogeneous and compositional-graded $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ chalcopyrite thin films.* Semiconductor Science and Technology, 2007. **22**(6): p. 585-592.
41. Sugimoto, H., T. Yagioka, M. Nagahashi, Y. Yasaki, Y. Kawaguchi, T. Morimoto, Y. Chiba, T. Aramoto, Y. Tanaka, H. Hakuma, S. Kuriyagawa, and K. Kushiya. *Achievement of over 17% efficiency with $30x30cm^2$-sized $Cu(InGa)(SeS)_2$ submodules*. in *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2011. Seattle.

42. Lee, D.Y., M.S. Kim, L. Larina, and B.T. Ahn, *Effect of Cu content on the photovoltaic properties of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells prepared by the evaporation of binary selenide sources.* Electronic Materials Letters, 2008. **4**(1): p. 13-18.
43. Kaelin, M., D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, and A.N. Tiwari, *Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization.* Thin Solid Films, 2005. **480**: p. 486-490.
44. Mitzi, D.B., M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, and A.G. Schrott, *A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device.* Advanced Materials, 2008. **20**(19): p. 3657-3662.
45. Liu, W., D.B. Mitzi, M. Yuan, A.J. Kellock, S.J. Chey, and O. Gunawan, *12% Efficiency CuIn(Se,S)$_2$ Photovoltaic Device Prepared Using a Hydrazine Solution Process.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 1010-1014.
46. Hibberd, C.J., E. Chassaing, W. Liu, D.B. Mitzi, D. Lincot, and A.N. Tiwari, *Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)$_2$ thin film photovoltaic absorbers.* Progress in Photovoltaics, 2010. **18**(6): p. 434-452.
47. Basol, B.M., *Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)$_2$ absorber layers.* Thin Solid Films, 2000. **361**: p. 514-519.
48. AbuShama, J.A.M., S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan, and R. Noufi, *Properties of ZnO/CdS/CuInSe$_2$ solar cells with improved performance.* Progress in Photovoltaics, 2004. **12**(1): p. 39-45.
49. Norsworthy, G., C.R. Leidholm, A. Halani, V.K. Kapur, R. Roe, B.M. Basol, and R. Matson, *CIS film growth by metallic ink coating and selenization.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. **60**(2): p. 127-134.
50. Kapur, V.K., A. Bansal, P. Le, and O.I. Asensio, *Non-vacuum processing of CuIn$_{1-x}$Ga$_x$Se$_2$ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks.* Thin Solid Films, 2003. **431**: p. 53-57.
51. Nanosolar, Inc., *White Paper: Ultra low-cost solar electricity cells*, 2009.
52. van Duren, J.K.J., C. Leidholm, A. Pudov, M.R. Robinson, and Y. Roussillon, *The next generation of thin-film photovoltaics*, in *Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics - 2007*, T. Gessert, et al., Editors. 2007, Materials Research Society: Warrendale. p. 259-268.
53. Taunier, S., O. Kerrec, M. Mahe, D. Guimard, M. Ben Farah, D. Lincot, J.F. Guillemoles, P.P. Grand, P. Cowache, and J. Vedel, *Method for making thin-film semiconductors based on I-III-VI$_2$ compounds, for photovoltaic applications*, 2003, EDF-CNRS: European Patent 1500146 (A1)
54. Taunier, S., D. Guimard, D. Lincot, J.F. Guillemoles, and P.P. Grand, *Method of producing thin films of compounds I-III-VI, promoting the incorporation of III elements in the film*, 2003, EDF-CNRS: International Patent WO 2004061924 (A1)
55. Taunier, S., D. Lincot, J.F. Guillemoles, N. Naghavi, and D. Guimard, *Sulfurisation et sélénisation de couches de CIGS électrodéposé par recuit thermique*, 2006, Electricité de France, Centre national de la recherche scientifique: International patent WO 2006125898 (A1)
56. Sene, C., M.E. Calixto, K.D. Dobson, and R.W. Birkmire, *Electrodeposition of CuInSe$_2$ absorber layers from pH buffered and non-buffered sulfate-based solutions.* Thin Solid Films, 2008. **516**(8): p. 2188-2194.
57. Aksu, S. and M. Pinarbasi. *Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films*. in *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2011. Seattle.
58. Basol, B.M., M. Pinarbasi, S. Aksu, J. Wang, Y. Matus, T. Johnson, Y. Han, M. Narasinham, and B. Metin. *Electroplating Based CIGS Technology for Roll-to-Roll*

Manufacturing. in *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2008. Valencia, Spain.
59. http://www.solopower.com/solopower-receives-sfx3-certifications.html. *Solopower broadens its product line by offering the world's most powerful certified flexible CIGS module*. 2010 [cited 2011 31 mars].
60. Niki, S., M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, and K. Matsubara, *CIGS absorbers and processes.* Progress in Photovoltaics, 2010. **18**(6): p. 453-466.
61. Lincot, D., *Electrodeposition of semiconductors.* Thin Solid Films, 2005. **487**(1-2): p. 40-48.
62. Paunovic, M. and M. Schlesinger, *Preface to the Second Edition*, in *Fundamentals of Electrochemical Deposition*2006, John Wiley & Sons. p. vi-x.
63. Paunovic, M. and M. Schlesinger, *Electrodeposition of alloys*, in *Fundamentals of Electrochemical Deposition*2006, John Wiley & Sons. p. 199-208.
64. Bhattacharya, R.N. and K. Rajeshwar, *Electrodeposition of CuInSe, CuInTe Thin-Films.* Solar Cells, 1986. **16**(1-4): p. 237-243.
65. Chraibi, F., M. Fahoume, A. Ennaoui, and J.L. Delplancke, *Influence of citrate ions as complexing agent for electrodeposition of $CuInSe_2$ thin films.* Physica Status Solidi a-Applied Research, 2001. **186**(3): p. 373-381.
66. Pottier, D. and G. Maurin, *Preparation of Polycrystalline Thin-Films of $CuInSe_2$ by Electrodeposition.* Journal of Applied Electrochemistry, 1989. **19**(3): p. 361-367.
67. Kroger, F.A., *Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary-Alloys or Compounds.* Journal of the Electrochemical Society, 1978. **125**(12): p. 2028-2034.
68. Dini, J.W. and D.D. Snyder, *Electrodeposition of copper*, in *Modern Electroplating*, M. Schlesinger and M. Paunovic, Editors. 2010, John Wiley & Sons. p. 33-78.
69. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* 1974, Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers.
70. Lincot, D., J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, and O. Kerrec, *Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition.* Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 725-737.
71. Guillemoles, J.F., L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek, and H.W. Schock, *Stability issues of $Cu(In,Ga)Se_2$-based solar cells.* Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(20): p. 4849-4862.
72. Mishra, K.K. and K. Rajeshwar, *A Voltammetric Study of the Electrodeposition Chemistry in the Cu+In+Se System.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1989. **271**(1-2): p. 279-294.
73. Chassaing, E., P.P. Grand, O. Ramdani, J. Vigneron, A. Etcheberry, and D. Lincot, *Electrocrystallization Mechanism of Cu-In-Se Compounds for Solar Cell Applications.* Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(7): p. D387-D395.
74. Thouin, L., S. Massaccesi, S. Sanchez, and J. Vedel, *Formation of copper indium diselenide by electrodeposition.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **374**(1-2): p. 81-88.
75. Roussel, O., O. Ramdani, E. Chassaing, P.P. Grand, M. Lamirand, A. Etcheberry, O. Kerrec, J.F. Guillemoles, and D. Lincot, *First stages of $CuInSe_2$ electrodeposition from Cu(II)-In(III)-Se(IV) acidic solutions on polycrystalline mo films.* Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(2): p. D141-D147.

76. Ramdani, O., E. Chassaing, B. Canava, P.P. Grand, O. Roussel, M. Lamirand, E. Rzepka, A. Etcheberry, J.F. Guillemoles, D. Lincot, and O. Kerrec, *Electrochemical cementation phenomena on polycrystalline molybdenum thin films from Cu(II)-In(III)-Se(IV) acidic solutions.* Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(8): p. D383-D393.
77. Ramdani, O., J.F. Guillemoles, D. Lincot, P.P. Grand, E. Chassaing, O. Kerrec, and E. Rzepka, *One-step electrodeposited $CuInSe_2$ thin films studied by Raman spectroscopy.* Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 5909-5912.
78. Saucedo, E., C.M. Ruiz, E. Chassaing, J.S. Jaime-Ferrer, P.P. Grand, G. Savidand, and V. Bermudez, *Phase evolution during $CuInSe_2$ electrodeposition on polycrystalline Mo.* Thin Solid Films, 2010. **518**(14): p. 3674-3679.
79. Ollivier, A., L. Muhr, S. Delbos, P.P. Grand, M. Matlosz, and E. Chassaing, *Copper-nickel codeposition as a model for mass-transfer characterization in copper-indium-selenium thin-film production.* Journal of Applied Electrochemistry, 2009. **39**(12): p. 2337-2344.
80. Delbos, S., V. Weitbrecht, T. Bleninger, P.P. Grand, E. Chassaing, D. Lincot, O. Kerrec, and G.H. Jirka, *Homogeneous turbulence at an electrodeposition surface induced by randomly firing jet arrays.* Experiments in Fluids, 2009. **46**(6): p. 1105-1114.
81. Delbos, S., P.P. Grand, E. Chassaing, V. Weitbrecht, T. Bleninger, G.H. Jirka, D. Lincot, and O. Kerrec, *Application of Randomly Firing Jet Arrays for Electrodeposition.* Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(11): p. E161-E166.
82. Delbos, S.C., P.-P. Grand, P. Fanouillere, V. Weitbrecht, G. Jirka, E. Chassaing, D. Lincot, and O. Kerrec, *Local Scale Correlation between Hydrodynamics and Electrodeposition for a Comb-like Stirring System. Application: the CuInSe2 Ternary System.* ECS Meeting Abstracts, 2007. **701**(19): p. 888.
83. Siemer, K., J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Braunig, *Efficient $CuInS_2$ solar cells from a rapid thermal process (RTP).* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **67**(1-4): p. 159-166.
84. Bhattacharya, R.N., W. Batchelor, K. Ramanathan, M.A. Contreras, and T. Moriarty, *The performance of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$-based photovoltaic cells prepared from low-cost precursor films.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. **63**(4): p. 367-374.
85. Calixto, M.E., K.D. Dobson, B.E. McCandless, and R.W. Birkmire, *Controlling growth chemistry and morphology of single-bath electrodeposited $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films for photovoltaic application.* Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(6): p. G521-G528.
86. Guimard, D., *Elaboration de cellules photovoltaïques à base de diséléniure de cuivre et d'indium électrodéposé.* Physique et Chimie des matériaux, Thèse de UPMC (Université Paris VI-Pierre et Marie Curie): 2004.
87. Ramdani, O., *Etude de l'électrodépôt de couches minces de $CuInSe_2$ et $Cu(In,Ga)Se_2$ pour la fabrication de cellules photovoltaïques.* Chimie Physique et Chimie Analytique, Thèse de Université Pierre et Marie Curie: 2006.
88. Xia, D.L., M. Xu, J.Z. Li, and X.J. Zhao, *Co-electrodeposition and characterization of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films.* Journal of Materials Science, 2006. **41**(7): p. 1875-1878.
89. Xia, D.L., J.Z. Li, M. Xu, and X.J. Zhao, *Electro deposited and selenized CIGS thin films for solar cells.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(12-13): p. 1447-1450.

90. Fu, Y.P., R.W. You, and K.K. Lew, *Electrochemical Properties of Solid-Liquid Interface of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ Prepared by Electrodeposition with Various Gallium Concentrations.* Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(9): p. E133-E138.
91. Kwak, W., S. Han, T. Kim, and Y. Sung, *Electrodeposition of $Cu(In,Ga)Se_2$ Crystals on High-Density CdS Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications.* Crystal Growth & Design, 2010. **10**(12): p. 5297-5301.
92. Liu, J., F.Y. Liu, Y.Q. Lai, Z.A. Zhang, J. Li, and Y.X. Liu, *Effects of sodium sulfamate on electrodeposition of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin film.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **651**(2): p. 191-196.
93. Bamiduro, O., G. Chennadhava, R. Mundle, R. Konda, B. Robinson, M. Bahoura, and A.K. Pradhan, *Synthesis and Characterization of one-step electrodepositied $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$/Mo/glass films at atmospheric conditions.* Solar Energy, 2011: p. doi:10.1016/j.solener.2010.12.025.
94. Oda, Y., T. Minemoto, and H. Takakura, *Electrodeposition of crack-free $CuGaSe_2$ thin films from single bath.* Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(5): p. H292-H295.
95. Muthuraj, J.J.J., D.H. Rasmussen, and Suni, II, *Electrodeposition of $CuGaSe_2$ from Thiocyanate-Containing Electrolytes.* Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(2): p. D54-D56.
96. Oda, Y., M. Matsubayashi, T. Minemoto, and H. Takakura, *Fabrication of $Cu(In, Ga)Se_2$ thin film solar cell absorbers from electrodeposited bilayers.* Current Applied Physics, 2010. **10**: p. S146-S149.
97. Shanker, S. and J.C. Garg, *A new electrochemical technique for deposition of quaternary compound $CuIn_yGa_{1-y}Se_2$ thin films for photovoltaic applications.* Solid State Phenomena, 1997. **55**: p. 117-119.
98. Bhattacharya, R.N., J.F. Hiltner, W. Batchelor, M.A. Contreras, R.N. Noufi, and J.R. Sites, *15.4% $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$-based photovoltaic cells from solution-based precursor films.* Thin Solid Films, 2000. **361**: p. 396-399.
99. Bhattacharya, R.N. and A.M. Fernandez, *$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$-based photovoltaic cells from electrodeposited precursor films.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **76**(3): p. 331-337.
100. Fernandez, A.M. and R.N. Bhattacharya, *Electrodeposition of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ precursor films: optimization of film composition and morphology.* Thin Solid Films, 2005. **474**(1-2): p. 10-13.
101. Zhang, L., F.D. Jiang, and J.Y. Feng, *Formation of $CuInSe_2$ and $Cu(In,Ga)Se_2$ films by electrodeposition and vacuum annealing treatment.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **80**(4): p. 483-490.
102. Lai, Y.Q., F.Y. Liu, S.S. Kuang, J. Liu, Z.A. Zhang, J. Li, and Y.X. Liu, *Electrodeposition-Based Preparation of $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ Thin Films.* Electrochemical and Solid State Letters, 2009. **12**(9): p. D65-D67.
103. Ramdani, O., J.F. Guillemoles, L. D., P.P. Grand, E. Chassaing, and O. Kerrec. *Study of Ga incorporation in electrodeposited $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films: morphological and composition control for 7% efficient solar cells*. in *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2006. Dresden.
104. Bouabid, K., A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit, and E.L. Ameziane, *Effect of deposition and annealing parameters on the properties of electrodeposited $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin films.* Thin Solid Films, 2005. **488**(1-2): p. 62-67.
105. Ihlal, A., K. Bouabid, D. Soubane, M. Nya, O. Ait-Taleb-Ali, Y. Amira, A. Outzourhit, and G. Nouet, *Comparative study of sputtered and electrodeposited CI(S,Se) and CIGSe thin films.* Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 5852-5856.

106. Aksu, S., J.X. Wang, and B.M. Basol, *Electrodeposition of In-Se and Ga-Se Thin Films for Preparation of CIGS Solar Cells.* Electrochemical and Solid State Letters, 2009. **12**(5): p. D33-D35.
107. Wang, J., S. Aksu, and B. Basol, *Electroplating methods and chemistries for deposition of Group IIIA-Group VIA thin films,* 2009, Solopower, Inc (US): International patent WO 2009/142864 A2
108. Fu, Y.P., R.W. You, and K.K. Lew, *$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ Absorber Layer Fabricated by Pulse-Reverse Electrodeposition Technique for Thin Films Solar Cell.* Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(12): p. D553-D557.
109. Liu, F.Y., C. Huang, Y.Q. Lai, Z.A. Zhang, J. Li, and Y.X. Liu, *Preparation of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films by pulse electrodeposition.* Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(8): p. L129-L133.
110. Lai, Y.Q., F.Y. Liu, Z.A. Zhang, J. Liu, Y. Li, S.S. Kuang, J. Li, and Y.X. Liu, *Cyclic voltammetry study of electrodeposition of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films.* Electrochimica Acta, 2009. **54**(11): p. 3004-3010.
111. Long, F., W.M. Wang, J.J. Li, and Z.G. Zou, *One-step electrodeposition of CIGS thin films from alcohol solution on flexible substrate.* High-Performance Ceramics V, Pts 1 and 2, 2008. **368-372**: p. 472-475.
112. Shivagan, D.D., P.J. Dale, A.P. Samantilleke, and L.M. Peter, *Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes.* Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 5899-5903.
113. Harati, M., J. Jia, K. Giffard, K. Pellarin, C. Hewson, D.A. Love, W. Ming Lau, and Z. Ding, *One-pot Electrodeposition, Characterization and photoactivity of stoichiometric copper indium gallium diselenide (CIGS) thin films for solar cells.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(46): p. 15282-15290.
114. Durand, G., *Etude des voies de formation du précurseur CIS*, 2008, IRDEP, rapport interne.
115. Aksu, S., J. Wang, and B. Basol, *Electroplating method for depositing continuous thin layers of indium or gallium rich materials*, 2009: US patent 2009315148 (A1)
116. Grand, P.P., S. Jaime, and C. Broussillou, *Production of thin films having photovoltaic properties and containing a I-III-VI_2 type alloy, comprising successive electrodeposits and thermal post-treatment*, 2011, Nexcis: International
117. Herrero, J. and J. Ortega, *Electrodeposition of Cu-In Alloys for Preparing $CuInS_2$ Thin-Films.* Solar Energy Materials, 1990. **20**(1-2): p. 53-65.
118. Prosini, P.P., M.L. Addonizio, A. Antonaia, and S. Loreti, *Electrodeposition of copper-indium alloy under diffusion-limiting current control.* Thin Solid Films, 1996. **288**(1-2): p. 90-94.
119. Zank, J., M. Mehlin, and H.P. Fritz, *Electrochemical codeposition of indium and gallium for chalcopyrite solar cells.* Thin Solid Films, 1996. **286**(1-2): p. 259-263.
120. Friedfeld, R., R.P. Raffaelle, and J.G. Mantovani, *Electrodeposition of $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ thin films.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999. **58**(4): p. 375-385.
121. Steichen, M., M. Thomassey, S. Siebentritt, and P.J. Dale, *Controlled electrodeposition of Cu-Ga from a deep eutectic solvent for low cost fabrication of $CuGaSe_2$ thin film solar cells.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(10): p. 4292-4302.
122. Kois, J., M. Ganchev, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, and A.N. Tiwari, *Electrodeposition of Cu-In-Ga thin metal films for Cu(In, $Ga)Se_2$ based solar cells.* Thin Solid Films, 2008. **516**(18): p. 5948-5952.

123. Ganchev, M., J. Kois, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, and A. Tiwari, *Preparation of Cu(In,Ga)Se_2 layers by selenization of electrodeposited Cu-In-Ga precursors.* Thin Solid Films, 2006. **511**: p. 325-327.
124. Aksu, S. and M. Pinarbasi. *Electrodeposition of Cu-In-Ga films for the preparation of CIGS solar cells* in *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2010. Honolulu, Hawaï: IEEE, New York.
125. Aksu, S., J. Wang, and B. Basol, *Electroplating methods and chemistries dor deposition of copper-indium-gallium containing thin films*, 2010, Solopower Inc (US): International patent WO 2010091369 (A1)
126. Aksu, S., M. Pinarbasi, and J. Wang, *Electroplating methods and chemistries for deposition of copper-indium-gallium containing thin films*, 2010, Solopower, Inc: US Patent 2010/0200050 A1
127. Aksu, S. and M. Pinarbasi, *Electroplating methods and chemistries for deposition of copper-indium-gallium containing thin films*, 2010, Solopower, Inc.: US Patent 2010/0140101 A1
128. Hanket, G.M., W.N. Shafarman, B.E. McCandless, and R.W. Birkmire, *Incongruent reaction of Cu-(InGa) intermetallic precursors in H_2Se and H_2S.* Journal of Applied Physics, 2007. **102**.
129. Liu, W., J.G. Tian, Q. He, F.Y. Li, C.J. Li, and Y. Sun, *The influence of alloy phases in the precursors on the selenization reaction mechanisms.* Journal of Physics D-Applied Physics, 2009. **42**(12).
130. Liu, W., J.-G. Tian, Q. He, F.-Y. Li, C.-J. Li, and Y. Sun, *Effect of metallic precursors on the thin film thickness and reaction resistances in the selenization process.* Current Applied Physics, 2011. **11**(3): p. 327-330.
131. Graham, A.K., H.L. Pinkerton, and H.J. Boyd, *Electrodeposition of Amorphous Selenium.* Journal of the Electrochemical Society, 1959. **106**(8): p. 651-654.
132. Fritz, H.P. and P. Chatziagorastou, *A New Electrochemical Method for Selenization of Stacked Cu-In Layers and Preparation of $CuInSe_2$ by Thermal Annealing.* Thin Solid Films, 1994. **247**(1): p. 129-133.
133. Garg, A., K.S. Balakrishnan, and A.C. Rastogi, *Structural-Properties and Growth-Mechanism of Copper and Indium Selenide Films Prepared by Electrochemical Selenization of Metal Layers.* Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(6): p. 1566-1572.
134. Probst, V., W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, and F.H. Karg, *Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing.* Thin Solid Films, 2001. **387**(1-2): p. 262-267.
135. Zmiy, O.F., I.A. Mishchenko, and I.D. Olekseyuk, *Phase equilibria in the quasi-ternary system Cu_2Se-CdSe-In_2Se_3.* Journal of Alloys and Compounds, 2004. **367**(1-2): p. 49-57.
136. Boehnke, U.C. and G. Kuhn, *Phase-Relations in the Ternary-System Cu-In-Se.* Journal of Materials Science, 1987. **22**(5): p. 1635-1641.
137. Brummer, A., V. Honkimaki, P. Berwian, V. Probst, J. Palm, and R. Hock, *Formation of $CuInSe_2$ by the annealing of stacked elemental layers - analysis by in situ high-energy powder diffraction.* Thin Solid Films, 2003. **437**(1-2): p. 297-307.
138. Hergert, F., S. Jost, R. Hock, and M. Purwins, *A crystallographic description of experimentally identified formation reactions of Cu(In,Ga)Se_2.* Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2394-2415.
139. Verma, S., N. Orbey, R.W. Birkmire, and T.W.F. Russell, *Chemical reaction analysis of copper indium selenization.* Progress in Photovoltaics, 1996. **4**(5): p. 341-353.

140. Oertel, M., T. Hahn, H. Metzner, and W. Witthuhn, *$CuInSe_2$ solar cells by sequential absorber layer processing.* Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics, Vol 6, No 5, 2009. **6**(5): p. 1253-1256.
141. Gobeaut, A., L. Laffont, J.M. Tarascon, L. Parissi, and O. Kerrec, *Influence of secondary phases during annealing on re-crystallization of $CuInSe_2$ electrodeposited films.* Thin Solid Films, 2009. **517**(15): p. 4436-4442.
142. Caballero, R. and C. Guillen, *Comparative studies between Cu-Ga-Se and Cu-In-Se thin film systems.* Thin Solid Films, 2002. **403**: p. 107-111.
143. Kim, W.K., E.A. Payzant, T.J. Anderson, and O.D. Crisalle, *In situ investigation of the selenization kinetics of Cu-Ga precursors using time-resolved high-temperature X-ray diffraction.* Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 5837-5842.
144. Lundberg, O., J. Lu, A. Rockett, M. Edoff, and L. Stolt, *Diffusion of indium and gallium in $Cu(In,Ga)Se_2$ thin film solar cells.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003. **64**(9-10): p. 1499-1504.
145. Li, W., Y. Sun, W. Liu, and L. Zhou, *Fabrication of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films solar cell by selenization process with Se vapor.* Solar Energy, 2006. **80**(2): p. 191-195.
146. Alberts, V., *Band gap optimization in $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)_2$ by controlled Ga and S incorporation during reaction of Cu-(In,Ga) intermetallics in H_2Se and H_2S.* Thin Solid Films, 2009. **517**(7): p. 2115-2120.
147. Wada, T., N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, *Characterization of the $Cu(In,Ga)Se_2$/Mo interface in CIGS solar cells.* Thin Solid Films, 2001. **387**(1-2): p. 118-122.
148. Weinhardt, L., M. Blum, M. Bar, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J.D. Denlinger, K. Ramanathan, and R. Noufi, *Chemical properties of the $Cu(In,Ga)Se_2$/MO/glass interfaces in thin film solar cells.* Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 6119-6122.
149. Wurz, R., D.F. Marron, A. Meeder, A. Rumberg, S.M. Babu, T. Schedel-Niedrig, U. Bloeck, P. Schubert-Bischoff, and M.C. Lux-Steiner, *Formation of an interfacial $MoSe_2$ layer in CVD grown $CuGaSe_2$ based thin film solar cells.* Thin Solid Films, 2003. **431**: p. 398-402.
150. Abou-Ras, D., G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kalin, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, and M. Dobeli, *Formation and characterisation of $MoSe_2$ for $Cu(In,Ga)Se_2$ based solar cells.* Thin Solid Films, 2005. **480**: p. 433-438.
151. Witte, W., R. Kniese, A. Eicke, and M. Powalla. *Influence of the Ga content on the Mo/$Cu(In,Ga)Se_2$ interface formation.* in *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* 2006. Waikoloa, HI.

Chapitre 2

Techniques expérimentales et méthodes

Introduction

Ce chapitre présente dans un premier temps les méthodes de préparation des cellules solaires, par électrodépôt d'alliage Cu-In-Ga (nommé précurseur) et sélénisation thermique (pour former l'absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$). Ensuite les techniques expérimentales de caractérisation des matériaux sont introduites : caractérisation de la morphologie au microscope électronique à balayage (MEB), chimique par la fluorescence X (XRF), structurale grâce à la diffraction des rayons X (DRX) et à la spectroscopie Raman. Enfin, les méthodes de caractérisation des cellules solaires et des propriétés semiconductrices sont présentées : la mesure des caractéristiques courant-tension, déjà présentées au chapitre 1, est précisée, puis l'intérêt des mesures de réponse spectrale et de la photoluminescence est démontré.

2.1. Préparation des cellules solaires

La préparation de cellules solaires en couches minces nécessite différentes techniques. Nous avons opté pour une méthode de synthèse à bas coût, par un électrodépôt d'alliage Cu-In-Ga. Cet électrodépôt nécessite de concevoir un électrolyte adapté stable, pour cela des diagrammes de spéciation sont établis : le premier paragraphe présente les outils nécessaires à ces calculs de chimie des solutions. Ensuite la technique d'électrodépôt, et les analyses électrochimiques associées sont présentées. L'alliage Cu-In-Ga synthétisé nécessitant une sélénisation thermique, les fours utilisés sont présentés, ainsi que les conditions expérimentales des recuits. Enfin, le dernier paragraphe résume les traitements et dépôts qui complètent la cellule solaire.

2.1.1. Analyse des solutions

L'électrodépôt résulte de l'interaction entre un électrolyte contenant les ions métalliques et un substrat porté à un potentiel électrique. L'électrolyte doit être stable, et doit limiter la formation de phases parasites (ex : hydroxydes…) pendant le dépôt. Pour définir ces propriétés, les espèces présentes en solution et les domaines de précipitation doivent être définis. Premièrement les bases théoriques des calculs de chimie des solutions sont présentées, puis les données et les outils utilisés sont introduits, enfin la préparation de l'électrolyte est détaillée.

A. Diagrammes de spéciation : Principe théorique

En introduction à cette partie, quelques considérations générales sont abordées sur les calculs d'équilibre en solution [1]. Les notions présentées permettent de calculer les diagrammes de spéciation, c'est-à-dire la répartition des espèces dans l'électrolyte en fonction du pH et les domaines de stabilité des espèces. Cela nécessite d'introduire les constantes d'équilibre et les paramètres qui ont une influence sur ces constantes.

A.1. Influence de la force ionique sur les constantes d'équilibre

Les interactions électriques entre les ions modifient les équilibres en solution. Cet effet est formulé théoriquement par un ensemble d'équations qui sont présentées dans ce paragraphe.

Les équilibres en solution sont caractérisés par les constantes d'équilibres. Celles-ci s'écrivent :

$$K° = \exp(-\Delta G°/RT) = \prod_{ij} \frac{a_i(produits)^{\nu_i}}{a_j(réactifs)^{\nu_j}} \qquad Eq.\ 2.1$$

Elles relient entre elles les activités $a_{i/j}$ des constituants (avec ν_i et ν_j les coefficients stoechiométriques positifs). Ces activités sont égales à 1 dans le cas du solvant ou de solides en excès. Pour des solutés, l'activité s'écrit :

$$a_i = \gamma_i c_i / c° \qquad Eq.\ 2.2$$

où γ_i représente le coefficient d'activité, $c° = 1$ mol.L^{-1}. Il représente l'écart entre la solution idéale à dilution infinie (alors γ_i tend vers 1), et la solution réelle avec interaction entre les espèces ($\gamma_i \neq 1$).

On définit la force ionique, comme la somme étendue à tous les ions de charge z_i et de concentration c_i :

$$I = 1/2\ \Sigma z_i^2 c_i \qquad Eq.\ 2.3$$

Les coefficients γ_i varient notablement pour les ions lorsque la concentration ionique totale de la solution augmente. L'expression de γ_i en fonction de I a été évaluée par différents auteurs [1]. L'équation de Debye-Hückel suppose les ions ponctuels, ce qui n'est valable qu'à très faible concentration. En tenant compte de la dimension des ions, la théorie conduit à l'expression plus complète [1] :

$$\log \gamma_i = -0{,}51 z_i^2 \frac{I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \qquad Eq.\ 2.4$$

où $B = 0{,}33.10^{10}$ m^{-1}, et a correspond à la distance minimale d'approche d'un autre ion. Les autres expressions (Davies…), empiriques, rajoutent des paramètres pour se rapprocher des valeurs expérimentales.

Le rapprochement des équations *2.2*, *2.3* et *2.4* explicite la dépendance de l'activité en fonction de la force ionique de la solution. Les constantes K considérées ici sont calculées en supposant les coefficients γ_i constants, donc pour une certaine force ionique, ce qui fait de K une constante apparente dépendante de la force ionique.

A.2. Constantes de formation des complexes métalliques en solution

Pour une espèce soluble, la concentration des espèces complexées est reliée à la concentration des ions métalliques par des réactions de complexation successives telles que:

$$M + L = ML \qquad K_1$$
$$ML + L = ML_2 \qquad K_2$$
$$\dots$$
$$ML_{i-1} + L = ML_i \qquad K_i^L = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$$

où M représente un ion métallique, L un ligand, K_i les constantes de formation successives et (1, 2, …i) le nombre de coordination. Les charges ne sont pas indiquées pour simplifier la description.

La réaction globale de formation du complexe ML_i est donc :

$$M + iL = ML_i \qquad \beta_i^L = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} \qquad \textit{Eq. 2.5.}$$

où β est la constante d'équilibre globale du complexe. Cette constante, appelée aussi constante de stabilité, résulte en fait du produit des constantes de formation successives K_i :

$$\beta_i = K_1 K_2 \ldots K_i \qquad \textit{Eq. 2.6.}$$

La stabilité des complexes dépend de plusieurs valeurs. Ainsi les ligands multidendates (qui peuvent fournir plusieurs liaisons) sont plus fortement complexants (par exemple l'éthylènediaminetétraacétate, EDTA). Les éthers-couronnes et les cryptants sont assez sélectifs. La stabilité des complexes est en effet maximale lorsque la taille de l'ion correspond à la taille de la cavité.

Le cas des complexes hydroxydes est spécifique, car ils peuvent résulter d'une hydrolyse des ions métalliques (action du solvant) :

$$M + i\,H_2O = M(OH)_i + i\,H^+ \qquad \beta_{Ai}$$

La constante globale d'acidité est définie à partir des constantes d'acidité simples :

$$\beta_{Ai} = K_{A1} K_{A2} \ldots K_{Ai}$$

avec $K_{Ai} = \dfrac{[H^+][M(OH)_i]}{[M(OH)_{i-1}]} = K_e K_i$, K_e produit ionique de l'eau ($=10^{-14}$)

De même $\beta_{Ai} = K_e^{\,i}\,\beta_i$ *Eq. 2.7*

A.3. Coefficients de complexation

Les coefficients de complexation sont un outil pour permettre de calculer la concentration de chaque espèce. En effet, la concentration d'une espèce M peut être exprimée en fonction de la concentration de toutes les espèces c_M (M + ML + ML_2 + …) en solution selon la relation suivante :

$$[M] = \frac{c_M}{\alpha_M(L)} \qquad \textit{Eq. 2.8}$$

où le coefficient de complexation α_M est fonction des constantes de stabilité et des concentrations des différents ligands L.

De façon générale, $\alpha_M(L) = 1 + \sum(\beta_i [L]^i)$ *Eq. 2.9*

Dans le cas pratique, on n'a pas accès à [L] mais à c_L, la concentration totale en ligand. Pour calculer α_M, il faut donc exprimer α_M en fonction de c_L.

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \ldots = [L] + \sum(i[ML_i]) = [L] + c_M \frac{\sum(i\beta_i[L]^i)}{1 + \sum(\beta_i[L]^i)} = [L] + c_M \cdot \tilde{n} \qquad \textit{Eq. 2.10}$$

où ñ est le nombre moyen de ligands combinés par ion M. Si $c_L >> c_M$: $c_L \sim [L]$

Dans le cas des complexes hydroxydes le coefficient de complexation s'écrit :

$$\alpha_M(OH) = 1 + \sum \frac{10^{-14i}\beta_i}{[H^+]^i} \qquad \textit{Eq. 2.11}$$

Les ligands que nous utilisons présentent plusieurs acidités (ex : l'acide citrique a trois acidités en milieu aqueux, et peut être symbolisé par un ligand H_3L…). Il faut donc prendre en compte la déprotonation du ligand, ou la réaction avec présence d'un ligand protoné.

Lorsque le ligand L possède plusieurs acidités, alors on peut faire intervenir de manière similaire un coefficient de protonation du ligand L, tel que :

$$c_{L(libre)} = \alpha_L(H)[L] \qquad \textit{Eq. 2.12}$$

$c_{L(libre)}$ représente le total des concentrations des ligands non complexés au métal. Lorsque $c_L >> c_M$, alors $c_L = c_{L(libre)}$

Des espèces H_jL liées à des constantes d'acidité K_{Aj} sont considérées. L'expression de α_L peut être calculée :

$$\alpha_L(H) = 1 + \sum \frac{[H^+]^j}{K_{A1}...K_{Aj}} \qquad \textit{Eq. 2.13}$$

Lorsque l'espèce acide forme également un complexe avec l'ion M, il faut prendre en compte l'équation suivante :

$$ML_i + H^+ = HML_i \quad K_{A(ML_i)} = \frac{[H^+][ML_i]}{[HML_i]} \qquad \textit{Eq. 2.14}$$

$$\text{et } [ML_i] + [HML_i] = [ML_i]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{A(ML_i)}}\right) \qquad \textit{Eq. 2.15}$$

Il faut donc multiplier les termes relatifs à ML_i par un terme $1 + [H^+]/K_{A(MLi)}$.

Cumulation d'effets de complexation par plusieurs ligands

Par généralisation, on peut trouver que le coefficient de complexation cumulé (lié à plusieurs ligands) peut être calculé à partir des coefficients de complexation simple :

$$\alpha_M(L, L', OH) = \alpha_M(L) + \alpha_M(L') + \alpha_M(OH) - 2 \qquad \textit{Eq. 2.16}$$

A.4. Solubilité : cas des hydroxydes et des oxydes

Le Ga(III) présente une forte affinité avec l'oxygène. Il faut donc déterminer dans quelles conditions l'espèce hydroxyde ou oxyde se forme.

Pour une espèce insoluble hydroxyde, l'activité de l'espèce solide est 1, alors un équivalent de la constante d'équilibre est l'inverse d'un produit de solubilité K_s, tel que :

$$M + zOH^- = M(OH)_z(s) \qquad K_s = \frac{1}{\beta} = [M][OH^-]^z = [M]\frac{10^{-14z}}{[H^+]^z} \qquad \textit{Eq. 2.17}$$

La concentration de l'ion M (libre, solvaté) à saturation est ainsi reliée au pH de la solution.

La solubilité de M est la concentration totale c_M de l'ion M, que l'on obtient en multipliant la concentration de M « libre » par le coefficient de complexation α_M de même que dans l'équation *2.8*.
Similairement dans le cas de l'oxyde on considère la réaction :

$$M + 2xOH^- = MO_x(s) + xH_2O \qquad K_s = [M][OH^-]^{2x} \qquad \textit{Eq. 2.18}$$

K_s* est définie comme étant la constante de formation en milieu acide du composé :

$$M + zH_2O = M(OH)_z(s) + zH^+ \qquad K_s* = \frac{[H^+]^z}{[M]} = \frac{10^{-14z}}{K_s} \qquad \textit{Eq. 2.19}$$

C'est cette constante qui est utilisée dans les outils de calcul des diagrammes de spéciation que nous utilisons.

B. Logiciel utilisé et espèces considérées

La détermination des concentrations de toutes les espèces en solutions peut être effectuée dans les cas les plus simples par une résolution d'équations sur un tableur Excel, grâce au calcul intermédiaire des coefficients de complexation. Pour prendre en compte les effets d'espèces polynucléaires, d'agents complexants non présents en excès, et de la force ionique de la solution, nous avons utilisé un logiciel de calcul. Ce logiciel, ainsi que les constantes utilisées, sont présentés.

B1. Logiciel

Les diagrammes de spéciation des différentes espèces Cu(II), Ga(III) et In(III) sont calculés en utilisant le duo de logiciels Medusa/Hydra [2] :

- ✓ La base de données Hydra permet de choisir les espèces et les réactions d'équilibre à prendre en compte. Elle peut être modifiée ou complétée par des données extérieures.
- ✓ Le logiciel Medusa utilise ces données et les équations présentées précédemment pour calculer les diagrammes de spéciations ou diagrammes potentiel-pH correspondants à certaines concentrations d'espèces et à une certaine gamme de pH et/ou de potentiel.

La force ionique des solutions est prise en compte par le logiciel via les équations d'Helgeson [2, 3], équations empiriques dérivées de celle présentée en paragraphe A.1. L'analyse est réalisée à température ambiante. Les fractions des différentes espèces Cu(II), In(III) ou Ga(III) en fonction du pH pour différents bains sont calculées. Les diagrammes incluent les espèces solubles et insolubles, mettant donc en évidence le pH de précipitation.

Les espèces considérées sont Cu(II), In(III), Ga(III), les anions sulfate ou chlorure et les ions citrate. Les différentes concentrations de l'électrolyte support ont été choisies de façon à obtenir une force ionique totale proche de 0,5 M. Le logiciel compense automatiquement les charges par des ions inertes chimiquement de charge 1 de façon à obtenir l'électroneutralité.

B.2. Constantes utilisées

Les constantes de réaction prises en compte sont résumées ci-dessous. Dans un premier temps les équilibres acido-basiques sont précisés, puis les tableaux 2.1, 2.2 et 2,3 présentent les constantes de complexation du Cu(II), de l'In(III) et du Ga(III) respectivement. Dans les cas

des hydroxydes, ce sont les constantes d'acidité qui sont indiquées. Dans le cas des solides, ce sont les constantes de formation en milieu acide qui sont indiquées. En l'absence de référence, les constantes sont issues de la base de données Hydra [2]. La force ionique I (en M = mol.L^{-1}) est précisée lorsqu'elle est connue.

Equilibres acido-basiques (pour I = 0 à 25°C) [4]

Cas des sulfates :
HSO_4^-/SO_4^{2-} pKa = 1,98 (l'espèce H_2SO_4 n'est pas prise en compte, pKa (H_2SO_4/HSO_4^-)= -3)

Cas des citrates : on utilise comme notation $C_6H_8O_7$ (acide citrique) = H_3Cit. L'ion citrate (Cit^{3-}) peut perdre un proton supplémentaire dans certains cas : il est alors noté $CitH_{-1}^{4-}$
H_3Cit/H_2Cit^- $pKa_3 = 3,1$
$H_2Cit^-/Hcit^{2-}$ $pKa_2 = 4,8$
$Hcit^{2-}/Cit^{3-}$ $pKa_1 = 6,4$
$Cit/CitH_{-1}^{4-}$ $pKa_0 = 16$

Tableaux 2.1. Complexes du Cu(II)

a) Espèces solubles en plus de l'ion Cu^{2+}

Pris en compte

Espèce	**Log β**	**I / M**	**Réf.**
$CuOH^+$	-7,96		
$Cu(OH)_2$	-16,2		
$Cu(OH)_3^-$	-26,7		
$Cu(OH)_4^{2-}$	-39,6	0	
$CuSO_4$	2,31	0	
$CuCl^+$	0,64		
$CuCl_2$	0,2		
$CuCl_3^-$	-1,2		
Cu(HCit)	4,81		[5]
$Cu_2(Cit)_2^{2-}$	17,3		
$Cu_2(Cit)_2H_{-1}^{3-}$	13,3		
Cu_2CitH_{-1}	7,09		

Non pris en compte / Négligeable

Espèce	**Log β**	**I / M**	**Réf.**
$Cu_2(OH)_2^{2+}$	-10,4	0	
Cu_2OH^{3+}	-6,7		
$Cu_3(OH)_4^{2+}$	-21,1		
$CuCl_4^{2-}$	-3,6		
$Cu_2(Cit\ H_{-1})_2^{4-}$	5,87		

b) Espèces insolubles : précipitation : (s) désigne un solide amorphe, (c) un solide cristallin.

Pris en compte

Espèce	**Log K_s***	**I / M**	**Réf.**
CuO (c)	-7,7		
$Cu_3SO_4(OH)_4$ (c)	-8,3		
$Cu_4SO_4(OH)_6$ (c)	-15,3		
$CuCl_2.Cu(OH)_2$ (c)	-15,0		

Non pris en compte / Négligeable

Espèce	**Log K_s***	**I / M**	**Réf.**
$Cu(OH)_2$ (c)	-8,64		
$Cu_4SO_4(OH)_6.H_2O$ (c)	-16,8		
$CuO.CuSO_4$ (c)	-11,53		
$CuSO_4$ (c)	-3,61		
$CuSO_4.5H_2O$	2,64		
$CuCl_2$ (c)	-3,73		
$Cu_{37}Cl_8(SO_4)_2(OH)_{62}.8H_2O$ (c)	-238		

Tableaux 2.2. Complexes de l'In(III)

a) Espèces solubles en plus de l'ion In^{3+}

Pris en compte

Espèce	**Log β**	**I / M**	**Réf.**
$InOH^{2+}$	-4	0	[6]
$In(OH)_2^{+}$	-7,82	0	
$In(OH)_3$	-12,4	0	
$In(OH)_4^{-}$	-22,1	0	
$In_3(OH)_4^{5+}$	-5,82	0	
$InSO_4^{+}$	1,85	0,1	[7]
$In(SO_4)_2^{-}$	2,6	0,1	
$In(SO_4)_3^{3-}$	3,0	0,1	
$InCl^{2+}$	2,75		[6]
$InCl_2^{+}$	4,37		
$InCl_3$	5,00		
$InClOH^{+}$	-0,63		

Non pris en compte / Négligeable

Espèce	**Log β**	**I / M**	**Réf.**
$In_2Cl_2(OH)_2^{2+}$	0,94		[6]
InCit	6,2	0,1	[7]

b) Espèces insolubles : précipitation

Pris en compte

Espèce	**Log K_s***	**I / M**	**Réf.**
$In(OH)_3$ (c)	-5,07	0	

Tableaux 2.3. Complexes du Ga(III)

a) Espèces solubles en plus de l'ion Ga^{3+}

Prises en compte

Espèce	**Log β**	**I / M**	**Réf.**
$GaOH^{2+}$	-2,6	0	[6]
$Ga(OH)_2^{+}$	-5,9	0	
$Ga(OH)_3$	-10,3	0	
$Ga(OH)_4^{-}$	-16,6	0	
$GaSO_4^{+}$	2,99	0,1	[7]
$GaCl^{2+}$	-0,6	0	[8]
$GaCl_2^{+}$	-2,3	0	
$GaCl_3$	-4,5	0	
GaCit	-12,9		[5]
$GaCitH_{-1}^{-}$	9,7		

Non prises en compte / Négligeable

Espèce	**Log β**	**I / M**	**Réf.**
$Ga_{26}(OH)_{65}^{13+}$	-139,1	0	[6]
$GaCit_2^{3-}$	18,1		[5]
$GaCl_4^{-}$	-5,8	0	[8]

b) Espèces insolubles

Prises en compte

Espèce	**Log K_s***	**I / M**	**Réf.**
GaOOH (s)	-2,9	0	[6]

C. Préparation des électrolytes

Les solutions sont préparées à partir de produits chimiques de haut degré de pureté (analytique 99,99%) dissous dans de l'eau ultra pure issue d'un appareil Millipore (de résistivité 18.2 MΩ.cm). Elles contiennent :

- ✓ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (1 mM)
- ✓ $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (2-16 mM)
- ✓ $In_2(SO_4)_3$ anhydre (0,25-0,8 mM)

Trois électrolytes supports sont étudiés (tableau 2.4) : un électrolyte chlorure, un électrolyte sulfate, et un électrolyte mixte.

Electrolyte	**Na_2SO_4 (M)**	**NaCl (M)**
El-1.	0,13	0
El-2.	0	0,4
El-3.	0,1	0,075

Tableau 2.4. Compositions des électrolytes support.

Dans ces trois cas, la force ionique calculée de l'électrolyte support est de 0,4 M et la force ionique totale de l'électrolyte avec les ions cuivre, indium et gallium est proche de 0,5 M.

Le pH est ajusté à 2,15 avec H_2SO_4 concentré (98%) dans le cas d'un électrolyte majoritairement sulfate, et avec HCl (37% aqueux) dans le cas d'un électrolyte majoritairement chlorure. Dans certains cas, 3 mM de citrate de sodium ($Na_3C_3H_5O(COO)_3 \cdot H_2O$) sont ajoutés.

2.1.2. Electrodépôt

L'électrolyte ayant été introduit, ce paragraphe présente le substrat utilisé et le montage électrochimique conduisant au dépôt de l'alliage Cu-In-Ga sur ce substrat.

A. Substrat

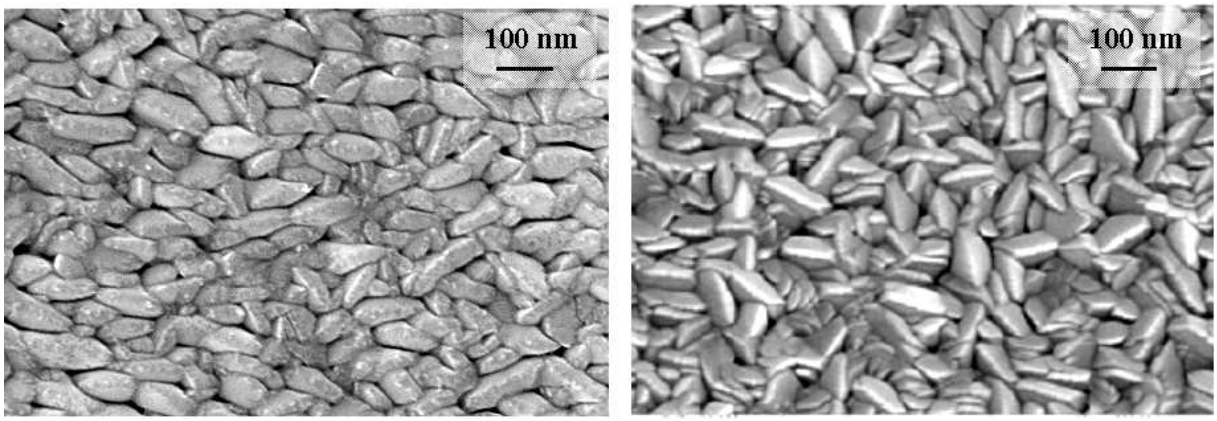
Le substrat (électrode de travail) est une couche de Mo (500 nm, déposée par pulvérisation cathodique) sur verre sodo-calcique d'épaisseur 3 mm, fourni par Saint-Gobain Recherche (2,5 x 2,5 cm^2). Il est noté Mo_SGI. Avant chaque expérience, le substrat Mo est décapé dans une solution aqueuse d'ammoniaque (25% ou 14 M) pendant 15 min, et ensuite rincé sous flux d'eau ultrapure.

Dans certains cas, nous avons comparé son comportement à celui de substrats préparés au laboratoire (noté Mo_IRDEP_2010). Les caractéristiques essentielles de ces substrats sont résumées dans le tableau 2.5 (cf. Jubault et al. [9] pour plus de détails). Le Mo_SGI est plus résistif que le Mo_IRDEP.

Nom Référence Mo	Pression (mtorr)	RF ou DC	Epaisseur (nm)	Résistance (Ohm/carré)
SGI 2008			640	0,22
SGI 2010	Inconnue	RF	300	0,28
SGI 2011			300	0,47
Mo_IRDEP_2010	20 puis 2	DC	546	0,17

Tableau 2.5. Caractéristiques des différents types de molybdène utilisés. Deux pressions sont utilisées pour deux couches distinctes : une première couche sert d'accroche puis une seconde couche plus conductrice est déposée à plus basse pression. RF ou DC se réfèrent aux conditions de dépôt par pulvérisation cathodique, respectivement radio-fréquence (13,56 MHz) et courant direct. La résistance est mesurée par un système 4 pointes.

La figure 2.1 présente la morphologie de surface des deux types de substrat Mo/verre avant décapage dans la solution d'ammoniaque. Les deux films de molybdène présentent une morphologie en grains de riz. Le Mo/verre SGI semble plus lisse. Les différents Mo SGI ont la même morphologie. Le Mo_IRDEP semble plus rugueux en surface, avec des arêtes saillantes.



SGI 2008 Mo_IRDEP_2010

Figure 2.1. Micrographie de la surface des substrats Mo/verre SGI 2008 et Mo_IRDEP_2010.

B. Montage électrochimique

Un réacteur avec une capacité de 0,6 L a été utilisé à température ambiante. Un montage à trois électrodes est utilisé (cf. figure 2.2), couplé à un potentiostat Biologic SP-200 :

- ✓ L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercureux (couple Hg_2SO_4/Hg) saturée au sulfate de potassium. Elle est notée MSE et possède un potentiel $E°_{MSE}$= 0,66 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Sauf indication contraire, le potentiel est indiqué par rapport à l'électrode MSE.
- ✓ L'anode est une grille de Ti recouverte d'IrO_2. Cette électrode est appelée anode stable dimensionnellement (acronyme anglais DSA). En effet, le revêtement est stable et l'anode est durable, par opposition aux anodes en carbone qui étaient utilisées auparavant dans l'industrie et se consumaient en dioxyde de carbone.
- ✓ Le substrat Mo sur verre en tant qu'électrode de travail. Le contact électrique avec le montage est assuré par une bande adhésive de cuivre dont l'extrémité

est placée horizontalement en haut de l'échantillon, protégée par du scotch électrolytique.

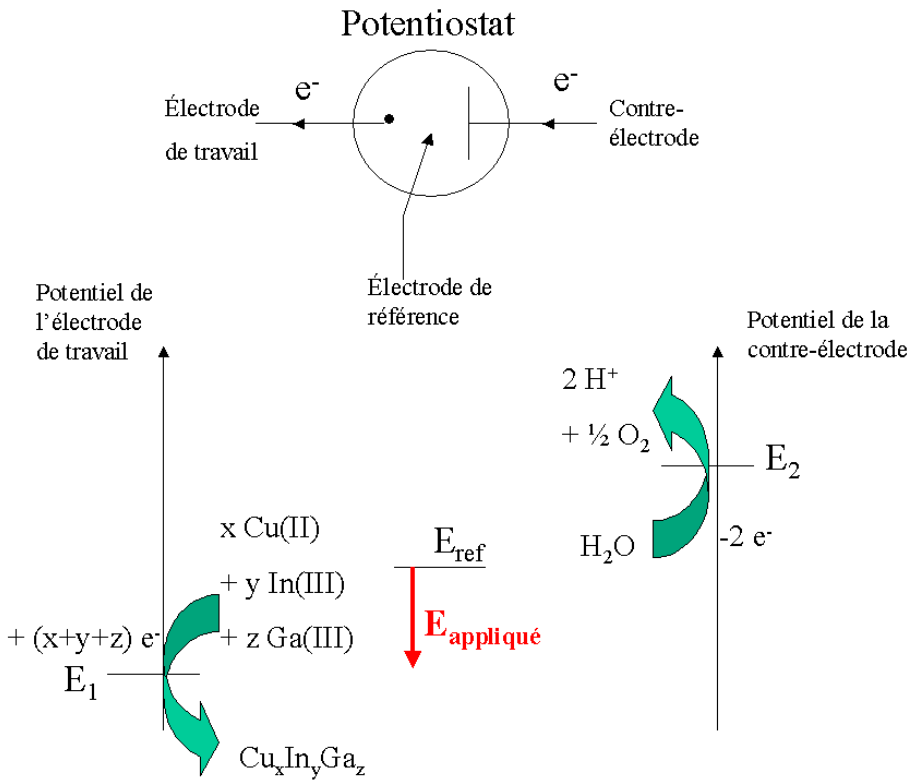
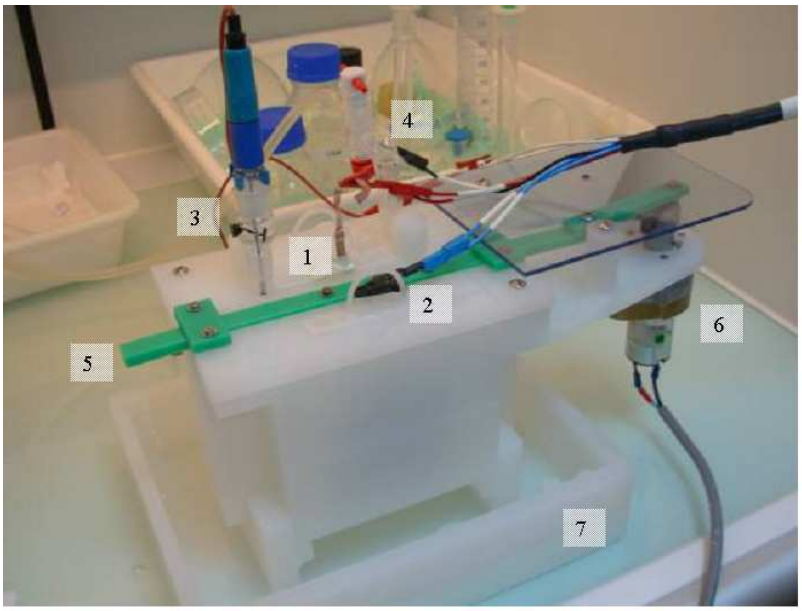


Figure 2.2. Principe d'une cellule électrochimique appliquée à l'électrodépôt d'alliages $Cu_xIn_yGa_z$, avec E_1 le potentiel nécessaire à la réduction à la cathode, E_2 le potentiel nécessaire à l'oxydation à l'anode.

Les électrolytes sont désaérés par bullage d'argon 15 minutes avant chaque dépôt, et un bullage léger est maintenu pendant le dépôt. L'échantillon est immergé verticalement dans la solution.



1. Electrode de travail
2. Contre-électrode
3. Electrode de référence
4. Bullage Ar
5. Agitation Peigne
6. Moteur
7. Bac de rétention

Figure 2.3. Photographie du réacteur utilisé.

L'électrolyte est agité dans toutes les expériences. L'agitation provient d'un système à peigne [10] (Figure 2.3), qui donne dans les conditions présentes un régime hydrodynamique similaire à celui d'une électrode à disque tournant (RDE) opérant à environ 100 rpm (rotations par minute), comme vérifié en mesurant les courants de diffusion dans les deux systèmes. Le peigne effectue 220 passages par minute (110 allers-retours) avec une amplitude de 3,5 cm à 2 cm de distance de l'électrode. Même si cette agitation est moins précise que dans la configuration de l'électrode à disque tournant, nous avons pu observer qu'elle était plus adaptée pour travailler dans des conditions de génération d'hydrogène : dans le cas d'une RDE, les bulles de H_2 s 'éliminent difficilement. De plus, il est possible de travailler avec de grandes surfaces.

C. Etude électrochimique

Une analyse par voltampérométrie (ou voltammétrie) est effectuée avant de réaliser le dépôt à potentiel constant (dépôt potentiostatique).

Voltampérométrie

Le principe est de faire varier le potentiel linéairement en fonction du temps $E(t) = E_i - \nu t$ (vitesse de balayage ν en V/s) et d'enregistrer les courbes $i = f(E)$. Pour une voltammétrie cyclique (figure 2.4), en vue d'analyser un système d'électrodépôt par réduction, le balayage est d'abord effectué à partir du potentiel de repos, vers les potentiels négatifs (réduction) puis vers les potentiels positifs (oxydation de ce qui a été réduit précédemment). C'est une méthode simple, rapide, qui permet d'obtenir de nombreuses informations sur le système.

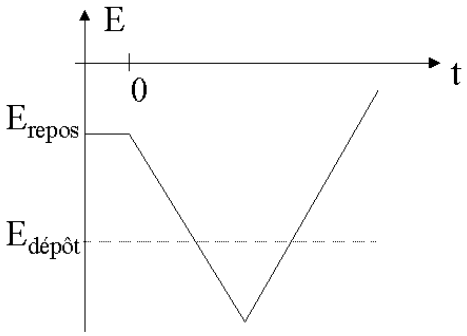


Figure 2.4. Evolution du potentiel au cours d'une voltammétrie cyclique

Les courbes de voltammétrie cyclique ont été mesurées entre le potentiel de circuit ouvert (proche de –0,3 V/MSE) et –1,8 V/MSE, puis jusqu'à –0,2 V/MSE pour le balayage retour, avec une vitesse de balayage de 5 mV s^{-1}.

Aspects cinétiques de l'électrodépôt ; Contrôle par transfert de charge ou par transfert de matière

Le potentiel appliqué E résulte de la différence entre le potentiel de l'électrode de travail (E_{WE}) et celui de l'électrode de référence $E_{réf}$ (on néglige ici la chute ohmique) :

$$E = E_{WE} - E_{réf} \qquad \textit{Eq. 2.20}$$

Le potentiel appliqué lorsqu'une densité de courant *j* circule est égal au potentiel d'équilibre E_{eq} (issu de l'équation de Nernst) auquel on ajoute une surtension η :

$$E(j) = E_{eq} + \eta \qquad \textit{Eq. 2.21}$$

Ainsi l'électrodépôt dépend à la fois de paramètres thermodynamiques (potentiels standard, explicités dans le chapitre 1) et de paramètres cinétiques et hydrodynamiques qui sont compris dans la surtension.

En effet, la surtension comprend différentes contributions liées à chacune des étapes de l'électrodépôt :

- η_d, la surtension de transfert de matière, traduit l'apport de l'ion hydraté du cœur de la solution à l'électrode. Il y a trois modes de transfert de masse : la migration (liée au gradient de potentiel, elle est faible grâce à l'électrolyte support), la convection et la diffusion (liée aux gradients de concentration).
- η_{tc}, la surtension de transfert de charge, traduisant le transfert des porteurs de charges à travers la double couche électrochimique.
- η_r, la surtension de réaction, si des réactions chimiques sont impliquées.
- η_k, la surtension de cristallisation, liée à l'incorporation de l'atome dans le réseau cristallin.

Aux faibles surtensions, le phénomène dominant est le transfert de charge. L'étape de transfert de charge est décrite par l'équation de Butler-Volmer, qui, simplifiée en partie cathodique, conduit à l'équation suivante :

$$j = j^0 \frac{C_{M^{n+}}^{x=0}}{C_{M^{n+}}^{sol}} \exp[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta] \qquad \textit{Eq. 2.22}$$

où α est le coefficient de transfert et j^0 la densité de courant d'échange à l'équilibre.

Lorsque la surtension augmente, la vitesse de la réaction de transfert de charge augmente, alors la concentration de l'espèce électroactive M^{n+} à l'électrode diminue puis tend vers zéro. Le courant est alors contrôlé par le transfert de matière, avec un courant de diffusion tel que :

$$j = -nFD_{M^{n+}} \frac{C_{M^{n+}}^{sol} - C_{M^{n+}}^{x=0}}{\delta} \qquad \textit{Eq. 2.23}$$

où :

- ✓ $D_{M^{n+}}$ est le coefficient de diffusion de l'espèce M^{n+}
- ✓ δ est l'épaisseur de la couche de diffusion (de quelques dizaines de microns dans les conditions que nous avons utilisées)

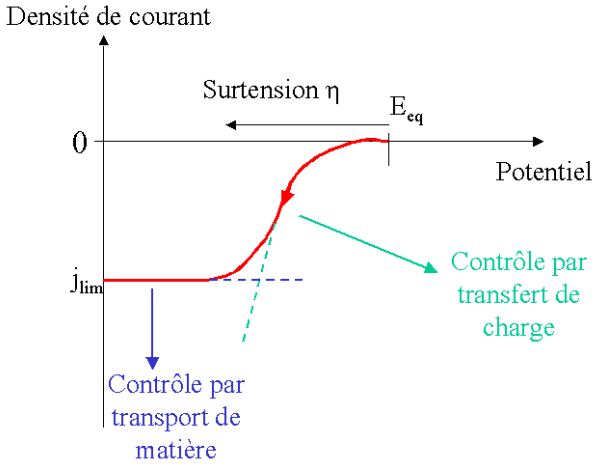


Figure 2.5. Courbe schématique de la caractéristique courant-tension lors du dépôt d'un métal [11]

L'électrodépôt d'un métal est ainsi contrôlé soit par l'étape de transfert de charge (contrôle cinétique) soit pour de plus grandes surtensions par l'étape de transfert de matière avec un palier de courant (Figure 2.5). Une surtension intermédiaire résulte en un contrôle mixte. Lorsque cela est possible, un électrodépôt sous contrôle de transfert de charge est privilégié, car il offre en général une morphologie plus dense, et une meilleure homogénéité.

Potentiométrie

L'électrodépôt a été effectué à potentiel constant, pour des valeurs de potentiels comprises entre –1,2 et –1,7 V/MSE, pendant 30 à 45 min. Etant donné que l'on travaille à de fortes surtensions, notamment pour le dépôt du cuivre sous contrôle diffusionnel, il est préférable d'utiliser un potentiel constant plutôt qu'un courant constant, pour un meilleur contrôle du dépôt.

Les échantillons sont abondamment rincés après dépôt avec de l'eau ultrapure (Milli-Q) pour enlever les traces d'électrolyte et des dépôts superficiels non adhérents. L'échantillon est ensuite séché avec un pistolet d'azote, puis caractérisé, et conservé dans un dessiccateur sous vide.

D. Correction de chute ohmique

Etant donné les densités de courant élevées (en valeur absolue) dans notre cas (de l'ordre de -10 mA.cm^{-2}), une chute ohmique importante intervient au sein de l'électrolyte, ce qui augmente la valeur du potentiel à appliquer (en valeur absolue) entre l'électrode de référence et l'électrode de travail (WE : « working electrode ») :

$$E_{\text{appliqué}} = E_{\text{WE}} - E_{\text{réf}} = E_{\text{effectif}} + R_e jS \qquad Eq.\ 2.24$$

Où : E_{effectif} est le potentiel effectif appliqué à la surface de l'électrode de travail,
R_e est la résistance de l'électrolyte,
j la densité de courant (ici, $j < 0$)
et S l'aire de l'électrode de travail.

Une mesure de la résistance de l'électrolyte peut être effectuée par mesure d'impédance électrochimique à haute fréquence.

La figure 2.6 ci-dessous présente un voltammogramme dans l'électrolyte sulfate avec et sans correction de chute ohmique, pour une résistance d'électrolyte mesurée de 2 Ω avec une surface de substrat Mo de 6,25 cm^2. Dans toutes les expériences cette correction est effectuée.

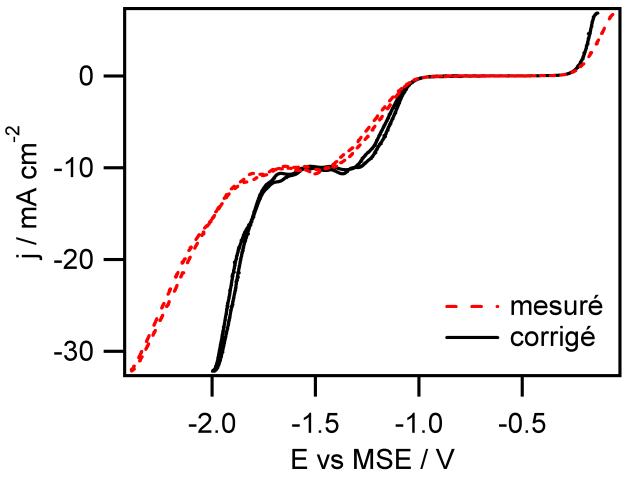


Figure 2.6. Voltammogrammes dans un électrolyte contenant 0,13 M de Na_2SO_4 avec et sans correction de la chute ohmique.

On remarque tout d'abord en réduction (courants négatifs) la vague liée à la réduction des protons en hydrogène (qui varie en fonction du pH, à des potentiels inférieurs à –1,0 V/MSE). Ensuite la pente à fortes densités de courants sans correction forme un « mur » après correction de la chute ohmique car c'est une réaction non limitée par le transport de matière : en effet il s'agit de la réduction du solvant, l'eau, selon l'équation :

$$H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^- \qquad \textit{Eq. 2.25}$$

2.1.3. Recuit

Deux fours ont été principalement utilisés, un four infrarouge pour des montées rapides en température et un four tubulaire pour des recuits plus longs. Dans les deux cas, le recuit s'effectue à pression atmosphérique sous flux inerte d'argon, suite à la sensibilité du CIGS à l'air et à l'oxygène [12].
L'étape de recuit est généralement constituée de deux étapes :

- un recuit intermédiaire simple des alliages Cu-In-Ga, sans présence de Se. Ce recuit est optionnel, il est effectué exclusivement dans le four à recuit rapide.
- un recuit sélénisant. Ce recuit est effectué dans l'un ou l'autre des deux fours. Dans les deux cas, une enceinte est utilisée, de façon à confiner le Se, et ainsi contrôler la pression partielle de Se par la quantité de Se introduite et la température.

Les deux fours sont présentés ci-dessous

A . Four à recuit rapide

Le four utilisé pour les recuits rapides est un four Jetfirst 100 développé par JIPELEC (maintenant QualiflowTherm, Figure 2.7). Il est composé d'une enceinte de recuit étanche à parois refroidies par de l'eau et d'un élément chauffant constitué de 12 lampes halogènes infra-rouges, d'une puissance individuelle de 1200 W. Les lampes sont situées au dessus de

l'échantillon, et protégées par un hublot en quartz. Le procédé permet d'atteindre une température de surface des substrats de 700 °C. L'enceinte permet d'accueillir des échantillons 5 x 5 cm^2. Elle peut être mise sous vide grâce à une pompe à vide (jusqu'à P < 1 mBar) ou sous pression d'argon.

Figure 2.7. Four infrarouge, utilisé pour les recuits rapides

La mise sous atmosphère inerte d'argon est effectuée par deux séquences vide/purge à l'argon, avec vide intermédiaire inférieur à 1 mBar. Les paramètres de recuit sont contrôlés grâce à l'interface avec un ordinateur. Une montée en 90 s à 550°C est possible, mais typiquement, une montée en température en 5 min sera effectuée. Pendant le recuit, un flux d'argon est maintenu, pour empêcher l'entrée d'oxygène lié à des fuites éventuelles. Le refroidissement est libre sous atmosphère inerte avec le flux d'argon, jusqu'à atteindre une température de substrat inférieure à 80°C.

Deux types de recuits sont à distinguer :
- le cas d'un recuit simple en l'absence de sélénium (recuit dit intermédiaire)
- le cas d'une sélénisation ou du recuit d'un échantillon contenant du sélénium.

Dans le cas d'un recuit simple sans Se, une atmosphère réductrice peut être utilisée. Pour l'obtenir, un bullage de l'argon dans de l'éthanol liquide de pureté analytique est réalisé, avant l'entrée du gaz dans le four. Les vapeurs d'éthanol produites se décomposent par des réactions complexes en présence de métaux ou d'oxydes catalyseurs. Par exemple, les réactions peuvent conduire à la formation de méthane : $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$ ou d'acétone : $2\ C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3\ H_2$ avec formation associée d'hydrogène et de monoxyde de carbone [13]. De nombreuses autres réactions sont possibles. Ces vapeurs servent donc indirectement d'agent réducteur.

Cette atmosphère réductrice n'est pas utilisée en présence de Se, pour éviter la formation du gaz H_2Se très toxique.

La figure 2.8 présente la configuration de l'échantillon lors d'un recuit rapide, avec et sans présence de Se.

Dans le cas d'un recuit simple sans Se (a), l'échantillon est positionné sur un suscepteur en graphite, celui-ci étant en contact avec les thermocouples qui mesurent la température. Pour une température mesurée de 450°C avec un recuit de seulement quelques minutes, la température estimée réelle à la surface de l'échantillon peut être de l'ordre de 550°C, car la surface absorbante conductrice va être chauffée bien plus vite que le verre qui la soutient. Ceci peut être estimé avec un recuit plus long (de plus de 15 min), car alors la chaleur se transmet à travers le verre de 3 mm vers le graphite et les thermocouples.

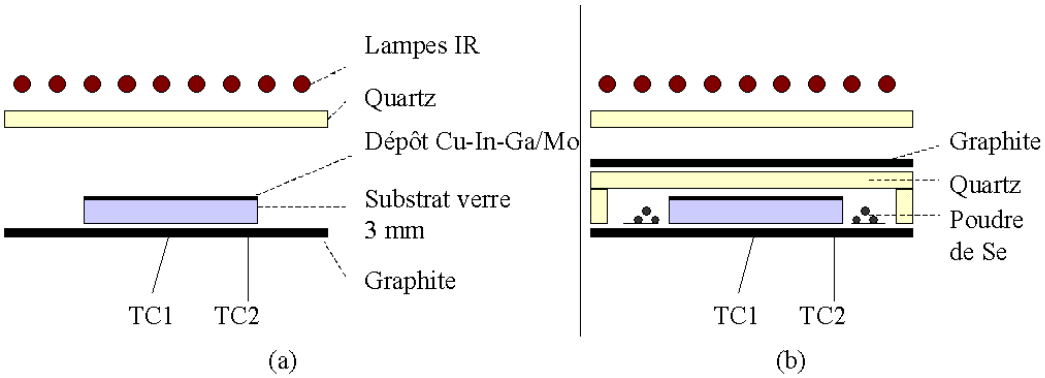


Figure 2.8. Schéma de la configuration de l'échantillon dans le four à recuit rapide (a) pour un recuit de l'alliage Cu-In-Ga seul, (b) pour une sélénisation de l'alliage Cu-In-Ga.

Pour la sélénisation (figure 2.8b), l'échantillon est de même positionné au centre du suscepteur graphite, avec de la poudre de Se disposée de part et d'autre de l'échantillon. Typiquement, 8 mg de Se sont utilisés pour le recuit d'un échantillon de 2,5 x 2,5 cm^2. De plus, un couvercle en quartz recouvre l'échantillon, de façon à avoir un volume confiné pour augmenter la pression de Se et/ou limiter sa vaporisation (volume de l'enceinte sans l'échantillon de 88 cm^3). Une plaque de graphite est positionnée au dessus, pour permettre une meilleure homogénéité du transfert de chaleur.

Le transfert des échantillons entre les étapes de recuit intermédiaire et de sélénisation, est effectué rapidement, sans remise sous vide (sauf lors d'une observation au microscope à balayage, non systématique), avec un temps de passage à l'air limité à quelques minutes, que ce soit dans le cas d'une sélénisation dans le four à recuit rapide ou dans le four tubulaire à recuit plus lent.

B. Four à recuit lent

Un four tubulaire est également utilisé, pour les recuits de plus de 20 min (Figure 2.9). L'échantillon est positionné dans une enceinte en graphite d'un volume de 175 cm^3, disposant de valves pour équilibrer la pression avec celle du four, et de deux creusets de part et d'autre de l'échantillon pour disposer la poudre de Se. Typiquement 10 mg de Se sont utilisés pour la sélénisation d'un échantillon de 2,5 x 2,5 cm^2, et 25 mg pour la sélénisation d'un échantillon de 5 x 5 cm^2. Cette enceinte est disposée sur un rail en quartz, au centre d'un tube en quartz de 11 cm de diamètre, entouré de résistances chauffantes. Le contrôle de la température s'effectue via un thermocouple placé au niveau des résistances. La température au niveau de l'enceinte graphite est mesurée par un autre thermocouple : typiquement, la température au niveau de l'enceinte graphite est 25°C inférieure à celle au niveau des résistances à 500°C. La mise sous Argon s'effectue par trois séquences vide/purge à l'Argon, le vide intermédiaire atteignant des pressions de 5.10^{-2} mBar. De même que pour le four Jetfirst, un flux d'argon est maintenu pendant le recuit.

Dans tous les cas, dans ce four, la montée en température s'effectue en 20 minutes.

Figure 2.9. Four tubulaire

Dans les deux cas, à la sortie du four, les vapeurs de Se sont neutralisées par une fiole remplie de soude (1 M). Le refroidissement après recuit est libre, et l'échantillon est sorti du four à une température inférieure à 80°C puis placé dans un dessiccateur sous vide avant les caractérisations et/ou le dépôt de CdS/ZnO pour compléter la cellule solaire.

C. Mode d'insertion du Se

Deux voies ont été explorées pour l'insertion du Se:

- L'étude principale présentée précédemment développe l'utilisation de poudre de Se. La température de fusion du Se est de 221°C à pression atmosphérique, ce qui résulte en une pression partielle de sélénium, croissante avec la température. La température d'ébullition est de 685°C. La poudre de sélénium utilisée est de pureté analytique (99,99%).

- Une étude préalable a été effectuée utilisant un dépôt en bain chimique de Se sur l'échantillon Cu-In-Ga électrodéposé et recuit en atmosphère réductrice, avant le recuit sélénisant [14].

2.1.4. Cellules

Pour compléter la cellule photovoltaïque, premièrement, un décapage en milieu cyanure est effectué pour enlever d'éventuelles phases binaires de Cu_xSe et nettoyer la surface du CIGSe. Puis un film de CdS est déposé en bain chimique (CBD). Enfin, le dépôt des couches fenêtres ZnO_i (50 nm) /ZnO:Al (400 nm) est réalisé par pulvérisation cathodique RF.

2.2. Caractérisation des matériaux

Aux différentes étapes de la préparation, l'électrodépôt, l'absorbeur et les cellules sont caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), couplé à une analyse chimique par spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX). La composition et l'épaisseur des dépôts peuvent aussi être évaluées par spectrométrie de Fluorescence de rayons X. Enfin, la spectroscopie Raman se révèle un outil indispensable pour la détermination de certaines phases après recuit, complémentaire de l'étude par diffraction de rayons X.

2.2.1. MEB/EDX

A. Principe

A.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), au travers de l'analyse des signaux émis au cours d'interaction électron-matière, permet de décrire de nombreux aspects du solide. L'interaction d'électrons primaires de haute énergie avec un atome conduit à plusieurs phénomènes. En particulier :

- L'électron primaire peut être *rétrodiffusé*, par interaction quasi-élastique avec le noyau de l'atome, avec peu de perte d'énergie. Ces électrons peuvent être émis en profondeur dans l'échantillon (plusieurs centaines de nanomètres), ils sont sensibles au numéro atomique, ce qui crée un contraste de phase.
- Des électrons peuvent être éjectés du nuage électronique de l'atome lorsque l'électron primaire cède une partie de son énergie : on parle alors d'électrons *secondaires*. Ces électrons sont émis par les couches superficielles de l'atome, ils sont de faible énergie, et donc très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon (ils proviennent des 10 à 20 premiers nanomètres d'épaisseur).
- Les électrons *Auger* résultent de la désexcitation après éjection d'un électron d'une couche profonde. Ils sont sensibles au type de liaison chimique.
- Les *rayons X* sont également issus de la désexcitation d'un atome : ils donnent des informations sur la composition chimique de la matière.

Les clichés obtenus pour ce travail sont des images en électrons secondaires, de façon à obtenir la topographie des échantillons.

Un microscope électronique à balayage comprend :

- une enceinte à vide, pour atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-7} Pa.
- une colonne électronique qui comprend un canon à électrons (obtention du faisceau d'électrons accélérés), des lentilles électromagnétiques pour focaliser le faisceau d'électrons. Ces lentilles produisent des aberrations qui limitent la résolution du microscope.
- un dispositif porte-échantillon, pour positionner l'échantillon
- des détecteurs d'électrons et de rayons X.

A.2. Analyse par Energie de Dispersion de Rayons X

La composition des échantillons peut être déterminée par spectrométrie d'énergie de dispersion de Rayons X, qui se base sur la détection des Rayons X ré-émis par l'échantillon. L'interaction électronique engendre des excitations électroniques des niveaux de cœur. La relaxation de ces excitations, par remplissage du « trou » par des électrons de niveaux électroniques plus élevés, s'accompagne de l'émission de rayons X (raies Kα, Lα…). Leur énergie est spécifique de l'élément émetteur. L'intensité de la radiation émise est liée à la quantité d'éléments présents dans la « poire » d'analyse, le volume de matière émettant des rayons X, qui est typiquement d'1 μm^3.

Les résultats d'analyse sont semi-quantitatifs. L'erreur est typiquement d'1% massique, elle est plus importante pour les éléments légers (tels que l'oxygène), elle dépend du temps de comptage. Dans le cas du $CuInSe_2$, il a été rapporté que le taux d'In est légèrement sous-évalué par cette méthode [15].

B. Conditions expérimentales

Le MEB est utilisé pour caractériser la morphologie des alliages Cu-In-Ga (précurseurs) et des composés séléniés tel que le CIGS (absorbeur de la cellule solaire). Par suite de la dégradation du CIGS à l'air [12], la plupart des observations MEB sont effectuées pour des cellules complètes, et l'absorbeur est observé en coupe.

Pour cette étude, deux microscopes ont été utilisés :

- un microscope à filament de tungstène (Hitachi TM1000) qui permet de grossir 10 000 fois, et d'obtenir une résolution de quelques micromètres. Ce sont les électrons rétro-diffusés qui sont utilisés dans ce cas, et non les électrons secondaires.
- un microscope électronique à balayage à canon à effet de champ (MEB-FEG Zeiss Supra 55). Il permet d'atteindre des grossissements x300 000 et d'obtenir à tension optimale une résolution proche de 1 nm (épaisseur du faisceau). La tension d'accélération utilisée est 10-15 kV. (observation dans la colonne (« *in-lens* ») des ions secondaires, 10 kV, 5-10 mm de distance de travail) couplé à un détecteur par spectrométrie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS ou EDX).

De plus, des analyses en température in situ au MEB sont effectuées. La chambre de recuit est une enceinte de quelques mm de diamètre. Le chauffage du substrat est effectué par le porte-échantillon (sous le verre 3 mm), à environ 8°C/min. Une pression de 5 torr est utilisée pour la montée en température, et de 1 torr pour la saisie des images. La température peut être légèrement surestimée, car le chauffage et le thermocouple sont situés en dessous de l'échantillon : 3 mm de verre les séparent donc de la couche observée. Cependant la montée en température est lente, jusqu'à 650°C, avec des pauses pour la prise d'images, ce qui devrait permettre une assez bonne homogénéité des températures dans le four. Les analyses sont réalisées sous atmosphère d'azote ou d'azote avec 5% d'hydrogène.

2.2.2. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

A. Principe

La méthode générale de Fluorescence X englobe la méthode EDS présentée précédemment. Dans ce travail, le terme XRF désigne l'analyse effectuée avec excitation des atomes par une source de rayons X, grâce à un appareil indépendant. Cette source plus puissante permet une pénétration plus importante de la matière (en moyenne une dizaine de µm de profondeur, varie selon l'élément analysé) donc un volume de matière analysé plus grand. Les analyses sont rapides, non destructives, et quantitatives après un étalonnage préalable.

B. Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un spectromètre Fischerscope Xan. Chaque mesure est effectuée avec un faisceau de rayons X d'excitation de 3 mm de diamètre et un temps d'acquisition de 120 s. Les compositions présentées sont des moyennes de trois à cinq mesures par fluorescence X sur un échantillon, en trois à cinq points répartis sur les diagonales de cet échantillon. Les mesures sont effectuées sur l'alliage Cu-In-Ga électrodéposé sur Mo, ainsi que sur le composé Cu-In-Ga-Se sur Mo après sélénisation. L'annexe B présente les hétérogénéités de composition et d'épaisseur au sein d'un échantillon électrodéposé. Les valeurs de composition indiquées pour une cellule solaire complète Mo/CIGS/CdS/ZnO de 0,1 cm^2 sont les mesures sur le composé Cu-In-Ga-Se réalisées à moins de 1 cm de cette cellule. La limite de détection est de l'ordre d'un pourcent massique. Une incertitude de 0,5 %m est considérée pour nos mesures.

L'appareil de fluorescence X fournit une mesure de l'épaisseur après calibration avec un échantillon de référence, mais la mesure brute est une mesure de masse. Ces données sont mises à profit pour calculer le rendement faradique de l'étape d'électrodépôt.

C. Calcul du rendement faradique

Le rendement faradique est défini comme le rapport de la charge théorique nécessaire pour réaliser le dépôt et de la charge totale écoulée pendant l'électrodépôt.
En utilisant la loi de Faraday, on obtient la quantité de charge théoriquement échangée pour réaliser le dépôt d'un métal :

$$Q_{calculée} = zFm_{déposée}/M \qquad \textit{Eq. 2.26}$$

Où z est le nombre d'électrons échangés,
F la charge d'une mole d'électrons (96500 C/mol)
M la masse molaire du métal considéré

La quantité de matière $m_{déposée}$ pour chaque métal est détectée par Fluorescence X. Pour l'alliage Cu-In-Ga, la charge théorique est calculée comme la somme des charges théoriques liées aux trois métaux.
La quantité de charge totale utilisée lors de l'électrodépôt, $Q_{mesurée}$, est obtenue en intégrant le courant par rapport au temps.
Le rendement faradique (effectif) est alors le rapport $Q_{calculée}$ / $Q_{mesurée}$. Il s'agit d'une épaisseur et d'un rendement faradique effectifs, car une partie non adhérente du dépôt peut se

décoller lors du rinçage. Cette perte de dépôt, ainsi que les pertes de courant liées aux réactions secondaires parasites se déroulant lors de l'électrodépôt, sont donc prises en compte dans ce rendement faradique.

2.2.3. Diffraction de rayons X (DRX)

A. Principe

L'analyse de la diffraction de rayons X par un réseau périodique d'atomes a été développée par Laue et Bragg au début du siècle dernier. Les rayons X incidents peuvent être décrits comme une onde plane de vecteur de propagation $k = 2\pi/\lambda$. Les rayons se réfléchissent sur des plans atomiques successifs séparés par une distance d. Pour observer une intensité diffractée dans une direction θ, il faut qu'il y ait une interférence constructive entre rayons successifs. Il faut donc que le déphasage entre deux rayons successifs soit multiple de 2π. Pour cela, la différence de trajet entre deux rayons successifs doit être un multiple de leur longueur d'onde. Ceci définit la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \textit{Eq. 2.27}$$

Ainsi, les données de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction permettent de remonter à la structure cristalline d'un cristal (d_{hkl}). Cela donne donc une information sur les différentes phases cristallines présentes dans le matériau synthétisé, les orientations préférentielles des cristaux et également sur la taille des cristallites grâce à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

B. Conditions expérimentales

Les différents diffractomètres sont utilisés en mode classique Bragg-Brentano θ-2θ :

- ✓ un Rigaku Geigerflex avec une anode en cobalt ($\lambda_{K\alpha1}$ = 0,17889 nm) avec un pas d'acquisition de 0,05° et un temps de comptage de 4s par pas.
- ✓ Un PanAnalytical avec une anode en cuivre ($\lambda_{K\alpha1}$ = 0,15406 nm), avec une erreur de l'ordre de 0,01°.

De plus, des analyses en température in situ par diffraction de rayons X ont été effectuées, avec un diffractomètre D8, Brüker à anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha1}$ = 0,15406 nm) et un détecteur rapide de type Vantec. La chambre haute température utilisée de type XRK 900 comporte une enceinte de largeur de l'ordre du cm. Le chauffage est réalisé par des résistances, à une vitesse de 5°C/min. Des mesures ont été réalisées tous les 25°C avec un diffractogramme enregistré en 12 min, sur un domaine angulaire compris entre 10 à 90° en 2θ, avec un pas de mesure de 0,015°. Les analyses sont réalisées à pression atmosphérique, sous N_2 ou N_2 + 3% H_2.

Dans tous les cas, la raie Kα2 est soustraite pour les analyses fines de position de pic. L'analyse des diffractogrammes est effectué avec le logiciel EVA, et la base de données DIFFRAC^{plus} 2002 (délivrés par Brüker AXS).

C. Phases utilisées

Les spectres de référence de chaque composé sont issus de la banque de données du « Joint Committee for Powder Diffraction Standards » ou JCPDS). Les phases utilisées, leurs structures cristallines, et leurs références JCPDS sont décrites dans le tableau 2.6.

Composé	Structure (nom)	Référence JCPDS
Mo	cubique	42-1120
Cu	cubique	04-0836
In	quadratique	05-0642
CuIn	monoclinique	35-1150
Cu_2In	hexagonale	42-1475
$CuGa_2$	quadratique	25-0275
$Cu_{11}In_9$	monoclinique	41-0883
$Cu_{16}In_9$	orthorhombique	26-0523
Cu_9Ga_4	cubique	71-0458
Cu_9In_4	cubique	42-1476
Cu_2Se	orthorhombique	37-1187
$CuInSe_2$	quadratique (chalcopyrite)	40-1487
$CuInSe_2$	cubique (sphalérite)	23-0208
$CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se_2$	quadratique (chalcopyrite)	35-1102
$CuIn_{0,4}Ga_{0,6}Se_2$	quadratique (chalcopyrite)	35-1101
$CuIn_{2,4}Ga_{0,6}Se_2$	quadratique	51-1222
$CuIn_3Se_5$	quadratique	51-1221
$CuGaSe_2$	quadratique (chalcopyrite)	35-1100
$MoSe_2$	hexagonale (drysdallite)	29-0914
ZnO	hexagonale (zincite)	36-1451

Tableau 2.6. Les différentes phases mises en évidence, leur structure et la référence JCPDS associée.

2.2.4. Spectroscopie Raman

A. Principe

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive de caractérisation des matériaux, basée sur la diffusion inélastique des photons.

En effet, lorsqu'un photon d'énergie $h\nu_0$ interagit avec une molécule, il peut être diffusé :

- ✓ d'une manière élastique : c'est la diffusion Rayleigh
- ✓ d'une manière inélastique, en cédant de l'énergie à la molécule, ou en en récupérant de cette molécule. Alors la fréquence de l'onde diffusée ν est différente de la fréquence de l'onde incidente ν_0 : c'est la diffusion Raman.

Si l'on considère une énergie de vibration quantifiée, alors

$$E_v = h\nu(n+1/2) \qquad \textit{Eq. 2.28}$$

où h la constante de Planck ($6{,}62\ 10^{-34}$J.s),

ν est la fréquence de la vibration et

n est le nombre quantique de vibration (n = 0, 1, 2…).

Le modèle présenté en figure 2.10 décrit la diffusion via une onde perturbatrice et un état virtuel.

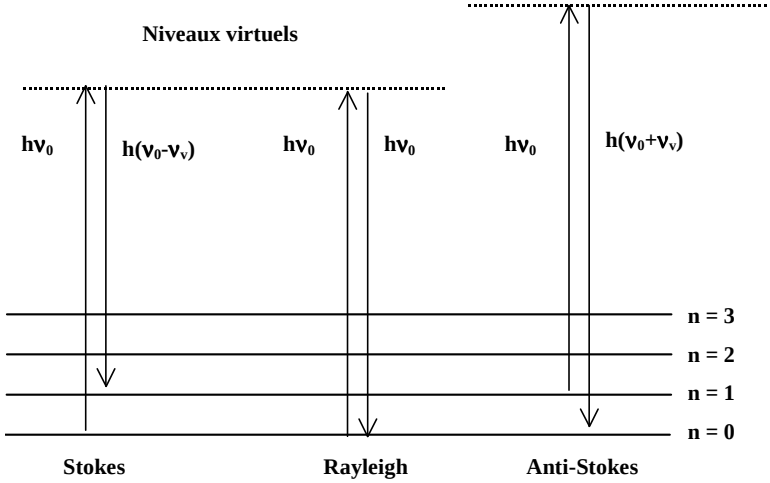


Figure 2.10. Modèle idéal de la diffusion Rayleigh et Raman, d'après [16]

A température ambiante, la majorité des vibrations sont à l'état fondamental n = 0, ainsi la diffusion anti-Stokes est peu probable : c'est la diffusion Stokes qui est le plus souvent étudiée en spectroscopie Raman.

L'exemple d'un composé chalcopyrite (par exemple $CuInSe_2$) est ici présenté. La polarisabilité du groupe d'atomes doit changer pendant la vibration pour que celui-ci soit active en Raman. La théorie des groupes permet de prévoir les modes vibratoires. La structure chalcopyrite mène à 21 modes vibrationnels. Ces modes sont classés d'après la symétrie des déplacements atomiques, ce qui est exprimé dans la notation de la théorie des groupes par [17]:

$$\Gamma_{opt} = A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2 \oplus 6E \qquad \textit{Eq. 2.29}$$

Les modes A et B sont totalement symétriques ou antisymétriques respectivement, alors que les modes E sont dégénérés. Certains modes sont inactifs en Raman (A_2), et certains sont dédoublés (B_2 et E). Il en résulte un spectre de pic principal de mode A_1, avec des pics secondaires B_2/E.

Un spectre Raman présente l'intensité en fonction du déplacement Raman. Celui-ci est mesuré en nombre d'onde ω (cm^{-1}) :

$$\omega = 1/c(\nu_0 - \nu_v) \qquad \textit{Eq. 2.30}$$

c étant la vitesse de la lumière = 3.10^8 $m.s^{-1}$.

Dans le cas de films nanostructurés (cristaux de moins de 100 nm) ou amorphes, un élargissement asymétrique des pics et un décalage par rapport au pic cristallin sont observés. Des contraintes internes peuvent également provoquer des déplacements d'environ 1 cm^{-1} [17].

B. Conditions expérimentales

Un spectromètre Horiba Jobin-Yvon HR800 est utilisé à 25°C, avec une longueur d'onde incidente de 532 nm (laser Argon), un filtre D2, une durée de comptage de 80 s. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 200 nm. Le spectromètre Raman est couplé à un

microscope optique, ce qui permet d'atteindre une résolution spatiale élevée, de l'ordre du micron.

Les spectres obtenus sont normalisés, une correction de la ligne de base est effectuée, puis une déconvolution par des fonctions lorentziennes permet de déterminer l'intensité de chaque pic, sa position et sa largeur à mi-hauteur.

C. Modes utilisés

Les modes Raman utilisés dans ce travail sont présentés dans le tableau 2.7.

Composé	Mode de vibration	Déplacement Raman (cm^{-1})	Référence
$CuInSe_2$ (chalcopyrite)	A1 (Se-Se)	173	[18]
	B2-E	220	[19]
$CuInSe_2$ (Cu-Au)	A1	183	[18]
$CuIn_3Se_5$	A1	153	[19]
CdS	-	300	[20]
$Cu_{2-x}Se$	A1	263	[18, 19]
$CuGaSe_2$ (chalcopyrite)	A1 (Se-Se)	184	[18]
Se_x	A1, E2 et E3	248-250	[21]
$MoSe_2$	E1	169	[18]
	A1	240	[18]

Tableau 2.7. Modes de vibration visibles en Raman pour les phases considérées

Le mode A1 de la chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$ varie linéairement entre celui de la phase chalcopyrite $CuInSe_2$ et celui de la phase chalcopyrite $CuGaSe_2$ [18].

2.3. Caractérisation des cellules solaires

Différentes méthodes de caractérisation des cellules solaires et des propriétés semiconductrices sont présentées. Les conditions expérimentales de la mesure des caractéristiques courant-tension, déjà mentionnées dans le chapitre 1, ainsi que la méthode d'analyse sont précisées. Ensuite les mesures de réponse spectrale sont introduites, ainsi que les grandeurs photovoltaïques qui peuvent en être déduites. Enfin, la photoluminescence est présentée.

2.3.1. Caractéristiques I-V

A. Méthode d'analyse des caractéristiques I-V

Comme présenté au chapitre 1, les caractéristiques I-V permettent de déterminer le rendement de conversion η de la cellule solaire, défini comme le rapport entre la puissance maximale produite et la puissance incidente, ainsi que les valeurs de la densité de courant de court-circuit, J_{sc}, et de la tension de circuit ouvert, V_{oc}. Le facteur de forme *FF* est défini de telle manière que :

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{inc}} \qquad \textit{Eq. 1.5 (rappel)}$$

avec P_{inc} = 100 mW.cm^{-2}.

L'équation 1.2 (chapitre 1) décrit le comportement d'une diode sous illumination. Il est nécessaire de compléter cette équation dans le cas réel non idéal, pour prendre en compte une résistance de court-circuit et une résistance série. Le terme de résistance de court-circuit (notée R_{sh}, résistance « shunt », également appelée résistance parallèle) peut provenir de la présence de zones de contacts entre le contact arrière Mo et les couches fenêtres, dues à des porosités par exemple. Des phases secondaires conductrices, telles les phases Cu_xSe peuvent également jouer un rôle dans la diminution de cette résistance. La résistance série est provoquée par les résistances séries des différentes couches constituant la cellule solaire. Ceci conduit à simuler la cellule solaire selon le schéma présenté en figure 2.11.

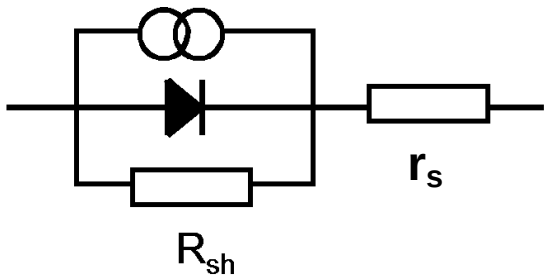


Figure 2.11. Circuit équivalent d'une cellule solaire

L'équation de la diode est alors la suivante [22] :

$$J = J_0\left(\exp\left(\frac{q(V - r_s J)}{nkT}\right) - 1\right) - J_{ph} + \frac{V - r_s J}{R_{sh}} \qquad \textit{Eq. 2.31}$$

avec r_s et R_{sh} en Ω.cm^2.

La pente de la courbe J-V pour J → 0 permet de déterminer la valeur de la résistance série :

$$\frac{dV}{dJ}(J \to 0) \approx r_s \qquad \textit{Eq. 2.32}$$

La valeur de r_s est de l'ordre de 0,2 Ω.cm^2 pour une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se_2 de 15% de rendement [22].

La pente de la courbe J-V permet de déterminer la valeur de la résistance de court-circuit :

$$\frac{dJ}{dV}(V = 0) = \frac{1}{R_{sh}} \qquad \textit{Eq 2.33}$$

La valeur de R_{sh} est de l'ordre de 2000 Ω.cm^2 à l'obscurité et 500 Ω.cm^2 sous illumination standard pour une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se_2 de 15% de rendement [22].

B. Conditions expérimentales

Lorsque toutes les couches formant la cellule solaire ont été déposées, les échantillons sont gravés jusqu'au Mo pour délimiter des cellules solaires de 0,1 cm^2. Typiquement 36 cellules sont ainsi mesurées pour un échantillon de 2,5 x 2,5 cm^2 (Figure 2.12).

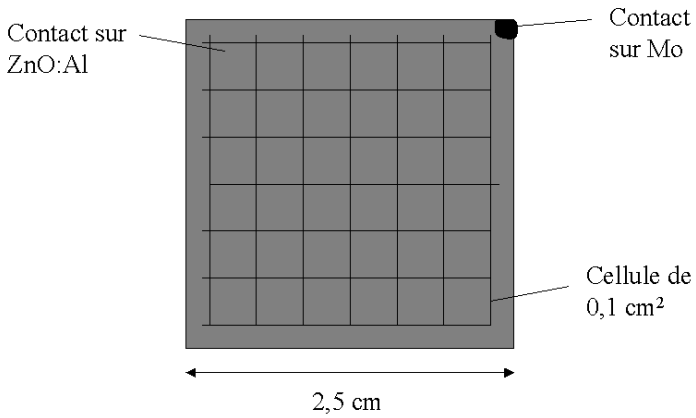


Figure 2.12. Schéma de gravure et des prises de contact sur un échantillon 2,5 x 2,5 cm^2.

Les courbes courant-tension sont mesurées avec quatre électrodes pour éviter les résistances de contact. Le simulateur solaire utilisé est un simulateur Spectra Nova Technologies (S-N CTC XS110-13) de classe A. Il est calibré avec une cellule solaire à base de silicium pour simuler un spectre solaire AM 1.5 avec une densité de puissance de 100 mW cm^{-2}. La température est contrôlée à 25°C.

Il a été constaté, par comparaison avec un simulateur de classe supérieure (AAA), une surestimation sur la mesure du courant de court-circuit (de 5 à 12% selon la cellule). L'erreur sur le V_{oc} et le FF est négligée (l'erreur est de moins de 3 % sur le V_{oc} et de moins d'1% sur le FF [23]). Les meilleurs rendements sont corrigés grâce à la courbe correspondante de réponse spectrale, comme indiqué dans le paragraphe ci-dessous (la correction est alors indiquée).

2.3.2. Réponse spectrale

A. Principe

La réponse spectrale est la mesure du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde. Le rendement quantique (QE pour « quantum efficiency ») décrit la part des photons incidents contribuant au photocourant [24] :

$$QE(\lambda) = \frac{j_{ph}(\lambda)}{q\Phi_0(\lambda)} \qquad \textit{Eq. 2.34}$$

où $j_{ph}(\lambda)$ est le photocourant à la longueur d'onde λ, q la charge d'un électron, $\Phi_0(\lambda)$ le flux de photons incident par unité de surface. Le flux de photons est défini par l'expression :

$$\Phi_0(\lambda) = I_0(\lambda)\frac{\lambda}{hc} \qquad \textit{Eq. 2.35}$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse incidente, h la constante de Planck, et c la vitesse de la lumière.

Une fraction des photons incidents est absorbée, génère des paires électrons-trous, qui sont ensuite collectés par la jonction pn. Le photocourant obtenu est issu de la suite de ces évènements, qui ont chacun une certaine probabilité, ce qui se décrit par la relation suivante :

$$j_{ph}(\lambda) = q\left[1 - R(\lambda)\right] \cdot T_{CdS}(\lambda) \cdot T_{ZnO}(\lambda) \int_0^d G(x)\eta_c(x)dx \qquad \textit{Eq. 2.36}$$

avec d l'épaisseur de l'absorbeur, $R(\lambda)$ le coefficient de réflexion, $T_{Cds/ZnO}(\lambda)$ le taux de transmission par les couches fenêtres CdS/ZnO, $G(x)$ le taux de génération de paires électrons-trous et $\eta_c(x)$ le rendement de collecte de ces porteurs à une distance x de l'hétérojonction.

On distingue le rendement quantique externe, celui qui est mesuré, du rendement quantique interne, qui ne prend pas en compte les processus de réflexion.

L'expression du rendement quantique peut être simplifiée, entre autres si on néglige l'absorption dans la couche fenêtre (CdS/ZnO) et les recombinaisons aux interfaces (contact arrière et hétérojonction) et si l'on considère une jonction n^+p. Ceci permet d'obtenir l'expression suivante [22] :

$$QE(\lambda) = 1 - \frac{\exp(-\alpha(\lambda)W)}{1 + \alpha(\lambda)L_n} \qquad \textit{Eq. 2.37}$$

avec α(λ) le coefficient d'absorption dans l'absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$, W la zone de charge d'espace et L_n la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (les électrons) dans l'absorbeur (semiconducteur de type p).

Pour un semiconducteur de gap direct (tel que le $Cu(In,Ga)Se_2$), le coefficient d'absorption est relié à l'énergie hc/λ du photon par la relation [25] :

$$\alpha\left(\frac{hc}{\lambda}\right) = A\left(\frac{hc}{\lambda} - E_g\right)^{1/2} \qquad \textit{Eq. 2.38}$$

où A est un coefficient dépendant du matériau (de l'ordre de 10^4-10^5 cm^{-1}, avec les énergies exprimées en eV).

Correction de la valeur de courant de court-circuit

Il est possible de recalculer le courant de court-circuit (le photocourant à potentiel nul) à partir de la réponse spectrale (sans polarisation de la cellule) :

$$J_{sc} = q\int_{\lambda} QE(\lambda)N_{sol}(\lambda)d\lambda \qquad \textit{Eq. 2.39}$$

où J_{sc} est la densité de courant de court-circuit et $N_{sol}(\lambda)$ est le nombre de photons par unité de surface à une longueur d'onde donnée, correspondant au spectre solaire AM 1.5 (cf. figure 1.6).

Estimation de l'énergie de bande interdite, E_g

Pour des longueurs d'onde proches de celle de la bande interdite, l'absorption est faible. On peut donc considérer que $\alpha(\lambda)W << 1$ et que $\alpha(\lambda)L_n << 1$. Dans ce cas, l'équation 2.37 devient :

$$QE \approx \alpha(\lambda)(L_n + W) \qquad \textit{Eq. 2.40}$$

En utilisant l'équation 2.38, on en déduit que :

$$QE^2(\frac{hc}{\lambda}) \propto (\frac{hc}{\lambda} - E_g) \qquad \textit{Eq. 2.41}$$

La valeur de la bande interdite peut ainsi être obtenue, par extrapolation linéaire de la réponse spectrale, proche du seuil d'absorption.

B. Conditions expérimentales

Le montage comprend une source lumineuse (W ou Xe), un monochromateur ainsi qu'un « lock-in » amplificateur, couplé à deux détecteurs (au silicium pour des longueurs d'onde inférieures à 1100 nm, puis au germanium pour les longueurs d'onde supérieures). Le schéma du montage est présenté dans la figure 2.13.

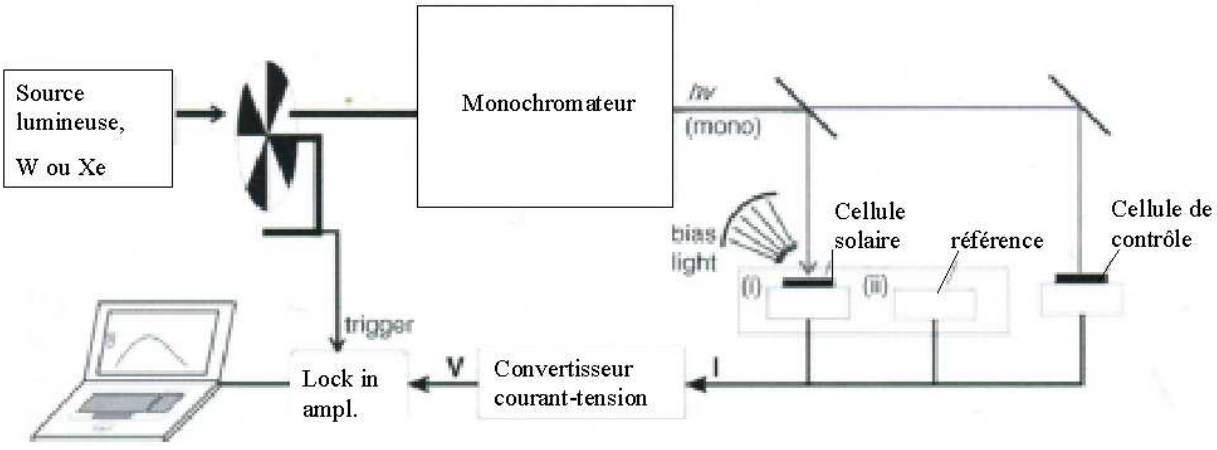


Figure 2.13. Montage de mesure de réponse spectrale, adapté d'après [26].

2.3.3. Photoluminescence

A. Principe

La photoluminescence est l'émission de lumière depuis un solide, par suite de l'absorption de lumière d'énergie suffisante. Pour un semi-conducteur, elle peut être décrite simplement par le schéma présenté en figure 2.14.

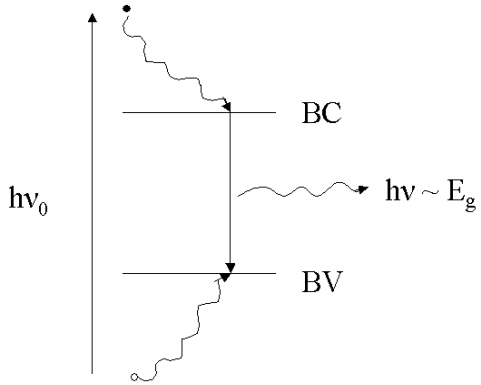


Figure 2.14. Schéma simplifié de la photoluminescence

Ce schéma montre que l'énergie émise est de l'ordre de grandeur de la bande interdite. En fait, pour un semi-conducteur dopé, on définit $\Delta\mu = E_{Fn} - E_{Fp}$, la différence entre les quasi-niveaux de Fermi pour les électrons E_{Fn} et pour les trous E_{Fp} (figure 2.15). Ce sont les niveaux de Fermi sous illumination.

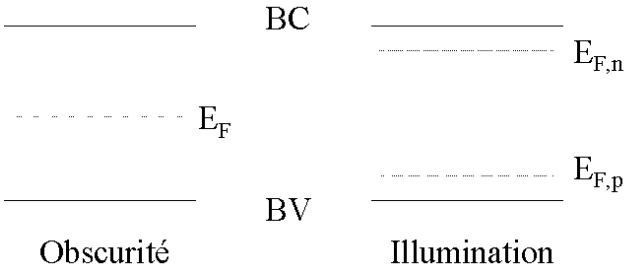


Figure 2.15. Schéma de la séparation des niveaux de Fermi

L'expression du flux de photons émis Y_{PL} en fonction de l'énergie E est donnée par l'expression suivante, dite loi de Planck généralisée (hors équilibre thermique), valable à température ambiante [27]:

$$Y_{PL}(E) = \frac{1}{4\pi^2\hbar^3c^2}\frac{a(E)E^2}{\exp((E-\Delta\mu)/k_BT)-1} \qquad \textit{Eq. 2.42}$$

où k_BT est l'énergie thermique

a(E) est l'absorptivité donnée par la relation :

$$a(E) = (1-R_f)(1-\exp(-\alpha(E)d) \qquad \textit{Eq. 2.43}$$

avec R_f la réflectivité de la surface, d l'épaisseur de l'échantillon, et α(E) le coefficient d'absorption.

Le $\Delta\mu$ ($\approx qV_{oc}$) est directement relié au V_{oc} de la cellule solaire. Dans le domaine des hautes énergies, l'absorptivité est proche de 1, ce qui induit une simplification de l'équation *2.42* :

$$\ln\left(\frac{Y_{PL}(E)}{E^2}\right) \propto -\frac{E-\Delta\mu}{kT} \qquad \textit{Eq. 2.44}$$

Le $\Delta\mu$ peut être donc déduit par modélisation du spectre de photoluminescence dans sa partie haute énergie. L'absorptivité peut être déduite par modélisation de la partie basse énergie du pic de photoluminescence, qui représente globalement le seuil d'absorption de la cellule solaire. La valeur de la bande interdite peut en être déduite. Par approximation, on peut considérer la valeur du pic de photoluminescence comme un reflet de la valeur de la bande interdite, avec une légère surestimation en énergie.

La photoluminescence peut également donner des informations sur la présence de défauts, de centres de recombinaison.

B. Conditions expérimentales

Un laser de longueur d'onde égale à 532 nm est utilisé. La puissance d'excitation est de l'ordre de 10^4 fois la puissance du soleil. On peut considérer que cette méthode sonde moins d'un micron en profondeur. Pour une cellule solaire ZnO/CdS/CIGS/Mo, seule la surface de l'absorbeur est donc sondée.

Une cartographie de photoluminescence a été effectuée dans le laboratoire de G.H. Bauer, Institut de physique, Université Carl von Ossietzky Oldenburg. Elle a été effectuée, sur une surface 20 x 20 μm^2, par acquisition d'un spectre sur chaque pixel de l'image (résolution sub-micronique pour un temps total d'acquisition de 2h) puis traitement numérique. L'intensité totale de photoluminescence, les variations de $\Delta\mu$ (donc les inhomogénéités du V_{oc}) et l'énergie du pic principal (reflet de la bande interdite du matériau) en sont déduites.

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter dans un premier temps les méthodes de préparation de l'absorbeur CIGS utilisées dans le cadre de ce travail. Le CIGS est élaboré par électrodépôt depuis une solution contenant les ions Cu(II), In(III), Ga(III) en milieu aqueux acide ainsi que des ions sulfate, chlorure et/ou citrate. Puis le recuit est effectué en présence de poudre de sélénium. Tout d'abord les calculs, données, et outils utilisés pour calculer les diagrammes de spéciation des espèces métalliques dans les différents électrolytes ont été présentés. Ensuite le montage électrochimique, comprenant un substrat de Mo, une électrode de référence au sulfate mercureux et une contre-électrode a été présenté. L'électrodépôt des alliages $Cu_xIn_yGa_z$ est effectué à potentiel constant avec agitation à peigne. Les aspects cinétiques de l'électrodépôt ont été introduits, ils sont analysés par voltampérométrie. Les modes opératoires des fours de sélénisation thermique ont été présentés.
Enfin, les méthodes de caractérisation sont introduites : les phases formées sont déterminées par DRX et spectroscopie Raman. L'analyse EDS couplée au MEB ainsi que l'analyse XRF permettent de déterminer la composition des couches formées. Au niveau des cellules solaires, les mesures de réponse spectrale fournissent une analyse du photocourant produit, et la bande interdite du matériau absorbeur (CIGS) en est déduite. La photoluminescence permet d'examiner les inhomogénéités opto-électroniques. Finalement le rendement de conversion et le comportement résistif des cellules solaires sont déterminés à partir de la caractéristique courant-tension sous illumination.

Bibliographie

1. Tremillon, B., *Electrochimie analytique et réactions en solution*. Vol. 1. 1993, Paris: Masson. 518.
2. Puigdomenech, I., *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software* 2004, KTH Royal Institute of Technology.
3. Helgeson, H.C., D.H. Kirkham, and G.C. Flowers, *Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous-Electrolytes at High-Pressures and Temperatures .4. Calculation of Activity-Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard and Relative Partial Molal Properties to 600-Degrees-C and 5 Kb.* American Journal of Science, 1981. **281**(10): p. 1249-1516.
4. Ringbom, A., *Les complexes en chimie analytique* 1967, Paris: Dunod. 1-369.
5. Smith, R.M. and A.E. Martell, *Critical stability constants*. Vol. 1-6. 1989: Plenum Press, New York.
6. Baes, C.F. and R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations* 1976: John Wiley, New York. 489.
7. Kragten, J., *Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solutions* 1978: E. Horwood (Chichester, Eng and New York). 781.
8. Bjerrum, J., G. Schwarzenbach, and L.G. Sillen, *Stability constants of metal-ion complexes* 1958, London: The Chemical Society.
9. Jubault, M., L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Renou, D. Lincot, and F. Donsanti, *Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**: p. S26-S31.
10. Ollivier, A., L. Muhr, S. Delbos, P.P. Grand, M. Matlosz, and E. Chassaing, *Copper-nickel codeposition as a model for mass-transfer characterization in copper-indium-selenium thin-film production.* Journal of Applied Electrochemistry, 2009. **39**(12): p. 2337-2344.
11. Paunovic, M., M. Schlesinger, and D.D. Snyder, *Fundamental considerations*, in *Modern electroplating*, M. Schlesinger and M. Paunovic, Editors. 2010, John Wiley & Sons: New York. p. 1-32.
12. Metzger, W.K., I.L. Repins, M. Romero, P. Dippo, M. Contreras, R. Noufi, and D. Levi, *Recombination kinetics and stability in polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 solar cells.* Thin Solid Films, 2009. **517**(7): p. 2360-2364.
13. Haryanto, A., S. Fernando, N. Murali, and S. Adhikari, *Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review.* Energy & Fuels, 2005. **19**(5): p. 2098-2106.
14. Taunier, S., D. Lincot, J.F. Guillemoles, N. Naghavi, and D. Guimard, *Sulfurisation et sélénisation de couches de CIGS électrodéposé par recuit thermique*, 2006, Electricité de France, Centre national de la recherche scientifique: International patent WO 2006125898 (A1)
15. Delsol, T., A.P. Samantilleke, N.B. Chaure, P.H. Gardiner, M. Simmonds, and I.M. Dharmadasa, *Experimental study of graded bandgap Cu(InGa)$(SeS)_2$ thin films grown on glass/molybdenum substrates by selenization and sulphidation.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **82**(4): p. 587-599.
16. Bowley, H.J., D.J. Gardiner, D.L. Gerrard, P.R. Graves, J.D. Louden, and G. Turrell, *Practical Raman Spectroscopy*, ed. D.J. Gardiner and P.R. Graves1989, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
17. Alvarez-Garcia, J., V. Izquierdo-Roca, and A. Perez-Rodriguez, *Raman Spectroscopy on Thin Films for Solar Cells*, in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film*

Solar Cells, D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, Editors. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim, Germany. p. 365-386.
18. Scheer, R., A. Perez-Rodriguez, and W.K. Metzger, *Advanced diagnostic and control methods of processes and layers in CIGS solar cells and modules.* Progress in Photovoltaics, 2010. **18**(6): p. 467-480.
19. Witte, W., R. Kniese, and M. Powalla, *Raman investigations of Cu(In,Ga)Se_2 thin films with various copper contents.* Thin Solid Films, 2008. **517**(2): p. 867-869.
20. Azhniuk, Y.M., A.G. Milekhin, A.V. Gomonnai, V.V. Lopushansky, V.O. Yukhymchuk, S. Schulze, E.I. Zenkevich, and D.R.T. Zahn, *Resonant Raman studies of compositional and size dispersion of $CdS_{1-x}Se_x$ nanocrystals in a glass matrix.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2004. **16**(49): p. 9069-9082.
21. Lucovsky, G., Mooradia.A, W. Taylor, G.B. Wright, and R.C. Keezer, *Identification of Fundamental Vibrational Modes of Trigonal Alpha-Monoclinic and Amorphous Selenium.* Solid State Communications, 1967. **5**(2): p. 113-&.
22. Hegedus, S.S. and W.N. Shafarman, *Thin-film solar cells: Device measurements and analysis.* Progress in Photovoltaics, 2004. **12**(2-3): p. 155-176.
23. Guimard, D., *Elaboration de cellules photovoltaïques à base de diséléniure de cuivre et d'indium électrodéposé.* Physique et Chimie des matériaux, Thèse de UPMC (Université Paris VI-Pierre et Marie Curie): 2004.
24. Nelson, J., *The physics of solar cells* 2003, London: Imperial College Press.
25. Pankove, J.I., *Optical processes in semiconductors* 1971, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall.
26. Kirchartz, T., K. Ding, and U. Rau, *Fundamental electrical characterization of thin-film solar cells,* in *Advanced Characterization Techniques for thin film solar cells,* D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, Editors. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany. p. 35-60.
27. Unold, T. and L. Gütay, *Photoluminescence Analysis of Thin-Film Solar Cells*, in *Advanced characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, Editors. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim, Germany. p. 151-175.

Chapitre 3

Electrodépôt d’alliages $Cu_xIn_yGa_z$

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier le co-électrodépôt d'alliages Cu-In-Ga à partir de solutions aqueuses acides, ce qui est nouveau par rapport à la littérature. Nous présentons une étude du système électrochimique, ce qui nous a permis de contrôler la composition du film, en particulier Ga/(In+Ga) = 0,3, qui est la composition optimale pour les cellules solaires CIGS.

Dans un premier paragraphe (3.1), les diagrammes de spéciation sont calculés pour déterminer les compositions d'électrolytes adéquates. Ensuite, les études électrochimiques des systèmes partiels Cu, In, Ga (paragraphe 3.2), Cu-In et Cu-Ga (paragraphe 3.3) sont réalisées avant de considérer l'électrodépôt du système ternaire Cu-In-Ga (paragraphe 3.4).

Dans chaque cas, une étude voltammétrique est réalisée, puis les couches sont déposées en mode potentiostatique et caractérisées par fluorescence X, microscopie à balayage et diffraction de rayons X. La composition des couches de Cu-Ga, Cu-In et Cu-In-Ga est obtenue et mise en relation avec le comportement électrochimique.

3.1. Chimie des solutions

Le système Cu-In-Ga est étudié dans un électrolyte aqueux acide. Comme aucun complexant fort n'est utilisé, les solubilités des espèces In(III) et Ga(III) et la stabilité du bain doivent être analysés précisément. De plus, la nature des espèces présentes dans l'électrolyte va influer sur l'électrodépôt, comme déjà évoqué dans le premier chapitre. Ces effets sont précisés par la suite.

Dans ce paragraphe une analyse thermodynamique des espèces contenues dans l'électrolyte est effectuée. Les diagrammes de spéciation des espèces métalliques séparées Cu(II), In(III) et Ga(III) sont calculés. Enfin, le système Cu(II)-In(III)-Ga(III) en solution est analysé.

3.1.1. Etude des bains partiels

A. Diagrammes de spéciation à force ionique faible

Les constantes prises en compte sont en général valables pour une force ionique nulle ou faible (0,1 M), cf. Tableaux 2.1, 2.2 et 2.3. Dans un premier temps ces constantes sont utilisées sans modification.

La figure 3.1.1 présente les diagrammes de spéciation des différentes espèces Cu(II), In(III) et Ga(III) en fonction du pH, pour une gamme de pH de 1 à 4, dans deux électrolytes différents : sulfate (de sodium) ou chlorure (de sodium). L'étude est effectuée dans un premier temps avec à chaque fois un seul ion métallique dans l'électrolyte.

Dans le cas des espèces Cu(II) (1 mM) dans un électrolyte avec 0,13 M d'ions sulfate (Figure 3.1.1a), l'espèce prédominante est l'espèce complexée $CuSO_4$ soluble. L'ion solvaté Cu^{2+} est présent à pH inférieur à 4 (5 à 10% de la concentration totale d'ions cuivre). La complexation avec le citrate (3 mM) a lieu à des pH supérieurs à 3,5. Dans un électrolyte contenant 0,4 M d'ions chlorure (Figure 3.1.1b), le Cu^{2+} solvaté est la principale espèce

présente, avec également présence d'espèces complexées par les ions chlorure (à peu près 40%).

Dans le cas des espèces In(III) (1,8 mM) dans un électrolyte sulfate (Figure 3.1.1c), la précipitation d'hydroxyde d'indium s'effectue à des pH supérieurs à 3. En deçà d'un pH 3, l'ion complexé $InSO_4^+$ est prédominant, et les complexes formés avec deux ou trois ions sulfate sont également présents. L'ion solvaté "libre" In^{3+} n'est présent que dans des proportions assez faibles (de 10 à 25%). Le diagramme de spéciation reste inchangé après addition de 3 mM de citrate, ce qui signifie que la complexation avec les ions citrate n'est pas significative dans ces conditions. Dans un électrolyte chlorure (Figure 3.1.1d), divers complexes chlorures sont présents ainsi qu'un complexe mixte chlorure hydroxyde. Aucune précipitation n'a lieu en deçà d'un pH 3,9.

Dans le cas des espèces Ga(III) (16 mM, Figure 3.1.1e), GaOOH précipite à des pH supérieurs à 2,2. En deçà de ce pH, l'espèce prédominante est le complexe de Ga^{3+} avec le sulfate. L'ion solvaté "libre" Ga^{3+} est très peu présent (quelques pourcents). En présence de citrate, une partie des ions Ga^{3+} forme différents complexes avec le citrate (ici 3 mM de Ga^{3+} sont complexés par 3 mM de citrate). Dans un électrolyte chlorure (Figure 3.1.1f), d'après ces calculs, GaOOH précipite à des pH inférieurs, dès que le pH dépasse la valeur de 1,5. En deçà de ce pH, l'espèce Ga^{3+} libre est prédominante, et seul un faible taux de complexation est mis en évidence, par les ions chlorure et hydroxyde.

Or expérimentalement, avec 16 mM de Ga(III), les solutions à base d'ions chlorure en électrolyte support sont stables à des pH plus élevés (>2,3) que celles à base d'ions sulfate. En effet, les solutions contenant 0,13 M de sulfate de sodium et 16 mM de Ga(III) à pH 2,2 présentent un précipité d'oxy-hydroxyde de gallium quelques semaines après leur préparation (Figure 3.1.2), ce qui n'est pas le cas des solutions à base d'ions chlorure ou mixtes sulfate/chlorure de même force ionique (contenant 0,1 M de sulfate de sodium et 75 mM de NaCl) au même pH. Le rôle de l'ion chlorure est donc bien plus important que prédit par ces calculs. De même, expérimentalement, une solution de sulfate d'indium est stable à des pH supérieurs à 3, jusque 3,5 environ. Ceci pourrait s'expliquer par la non-prise en compte de la force ionique, qui devrait stabiliser les espèces chargées.

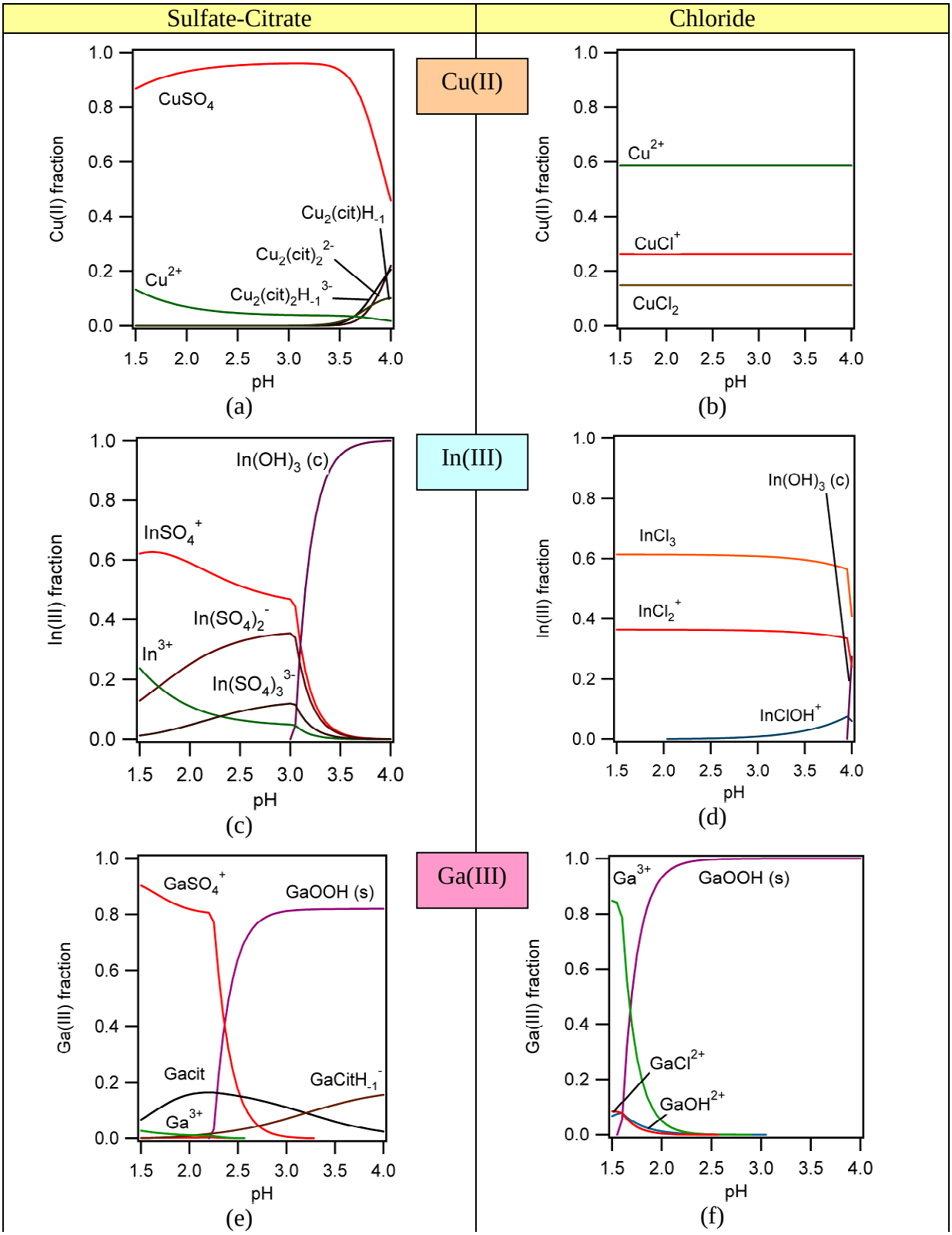


Figure 3.1.1. Diagrammes de spéciation calculés pour différents électrolytes contenant :
(a) (b) 1 mM de Cu(II) ; (c) (d) 1,8 mM d'In(III) ; (e) (f) 16 mM de Ga(III)
(a) (c) (e) 0,13 M d'électrolyte aqueux sulfate avec 3 mM de citrate
(b) (d) (f) 0,4 M d'électrolyte aqueux chlorure
Cit désigne l'ion cit^{3-} ($C_3H_4OH(COO^-)_3$). Cet ion peut encore perdre un proton: d'où la notation $CitH_{-1}$ pour décrire $C_3H_4O(COO)_3^{4-}$.

Figure 3.1.2. Présence au bas d'un flacon d'un précipité lié à un excès de Ga(III) dans un électrolyte sulfate de sodium (0,13 M) sans ions chlorure après 2 mois de conservation à pH 2,2.

B. Diagrammes de spéciation prenant en compte la force ionique

La figure 3.1.3 présente les diagrammes de spéciation des différentes espèces Cu(II), In(III) et Ga(III) en fonction du pH, en prenant en compte cette fois la force ionique (via les calculs du logiciel Medusa-Hydra).

Dans le cas des espèces Cu(II) dans un électrolyte avec 0,13 M d'ions sulfate (Figure 3.1.3a), cette fois l'ion solvaté Cu^{2+} est présent en plus grande quantité à pH inférieur à 3,5 (entre 50 et 70%), de même que l'espèce complexée $CuSO_4$ soluble (30 à 50%). La complexation avec le citrate (3 mM) a lieu à des pH inférieurs à ce qui a été calculé précédemment (dès pH > 3). Dans un électrolyte contenant 0,4 M d'ions chlorure (Figure 3.1.3b), le Cu^{2+} solvaté est la principale espèce présente et il y a dans ce cas très peu de complexation par les ions chlorure (à peu près 8%). La force ionique influe donc essentiellement sur la quantité de l'ion libre Cu^{2+}.

Dans le cas des espèces In(III) dans un électrolyte sulfate (Figure 3.1.3c), la précipitation s'effectue seulement à des pH supérieurs à 3,5, ce qui va dans le sens des observations expérimentales. Cependant, pour des pH supérieurs à 2,3, d'après le calcul du logiciel Medusa, un complexe hydroxyde, $In_3(OH)_4^{5+}$ se forme en quantité significative, et devient même prédominant entre pH 2,9 et 3,5. C'est assez surprenant de prédire ici la formation d'un complexe polynucléaire, alors que la concentration en In(III) est assez faible (1,8 mM), mais l'espèce simple $In(OH)^{2+}$ est seulement présente de manière significative à des concentrations beaucoup plus faibles. Une force ionique importante favorise la stabilité de cette espèce fortement chargée. En deçà d'un pH 2,3, l'ion solvaté "libre" In^{3+} est maintenant prédominant, et 10% d'In(III) est complexé avec le sulfate. Le diagramme de spéciation reste inchangé après addition de 3 mM de citrate, comme précédemment. Dans un électrolyte chlorure (Figure 3.1.3d), le diagramme de spéciation reste très similaire au cas précédent avec approximation d'une force ionique faible.

Dans le cas des espèces Ga(III) (Figure 3.1.3e), GaOOH précipite à des pH supérieurs à 2,2. En deçà de ce pH, les espèces prédominantes sont l'ion solvaté "libre" Ga^{3+} et le complexe de Ga^{3+} avec le sulfate. Les complexes avec le citrate sont présents comme en figure 3.1.1. Dans un électrolyte chlorure (Figure 3.1.3f), les espèces présentes sont les mêmes, mais le pH de précipitation d'oxyde/hydroxyde de gallium est d'après ces calculs comparable à celui en milieu sulfate, ce qui se rapproche des conditions expérimentales. Néanmoins, le rôle des ions chlorure est encore sous-estimé, car les solutions à base de chlorure sont plus stables. Les constantes prises en compte [1] sont peut être à réajuster ou la réaction de précipitation est très lente en présence de chlorure.

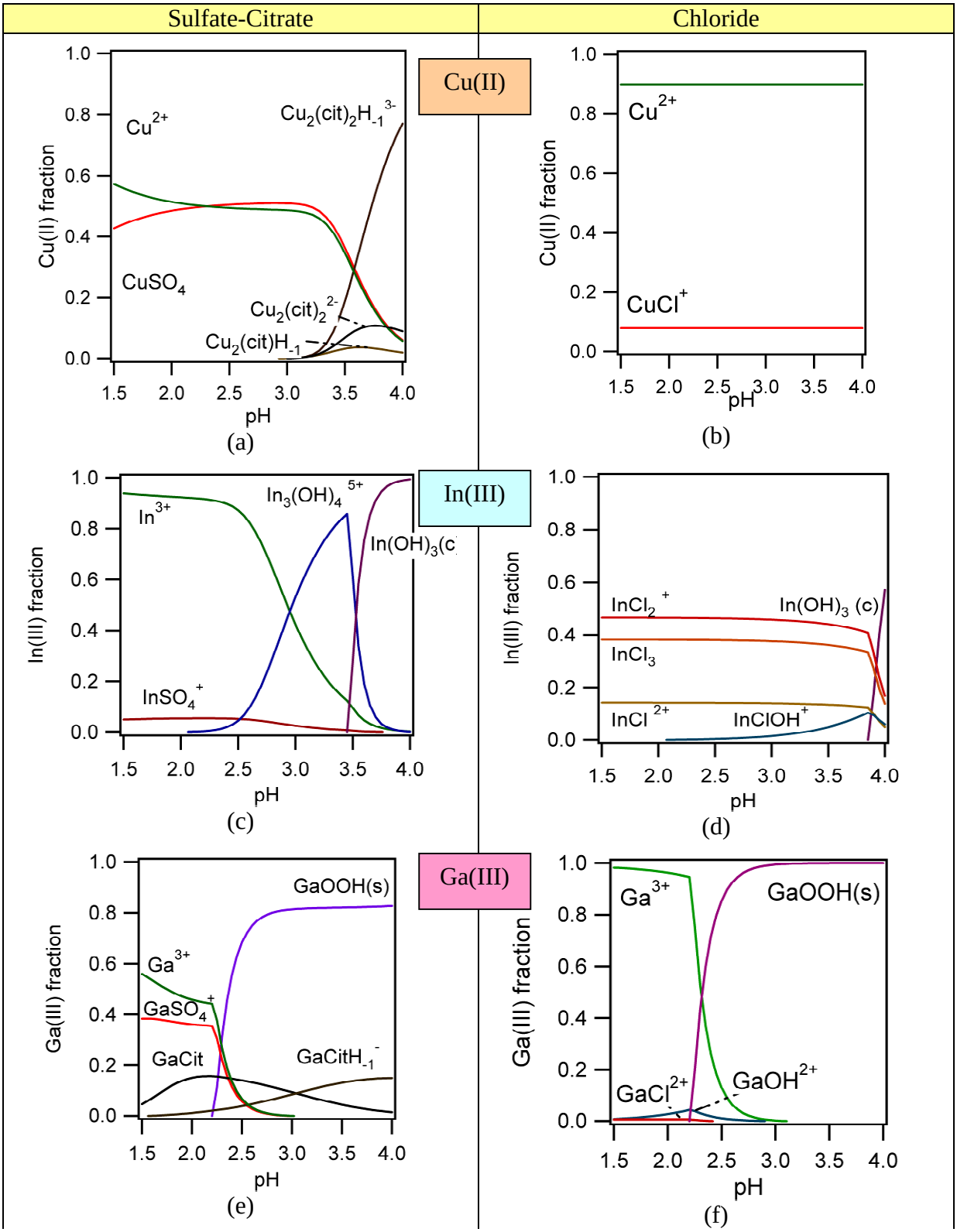


Figure 3.1.3. Diagrammes de spéciation calculés dans les mêmes conditions que la figure 3.1.1, en prenant en compte la force ionique de la solution (calculs Medusa-Hydra).

En conclusion de cette partie, les conditions de calcul incluant un effet de force ionique semblent mieux correspondre aux conditions expérimentales. Néanmoins, il faut être prudent avec leur utilisation, car ce sont des expressions empiriques qui sont utilisées. La comparaison des deux calculs approximatifs avec différentes forces ioniques permet de prédire certaines tendances, et d'avoir une évaluation plus précise des espèces présentes en solution.

3.1.2. Etude du bain d'électrodépôt d'alliages Cu-In-Ga

Les trois espèces métalliques sont ici prises en compte simultanément, en tenant compte de la force ionique. Les diagrammes de spéciation restent identiques, mis à part celui du Cu(II) en milieu sulfate (Figure 3.1.4.) en présence d'ions Ga(III). Cette variation illustre le fait que le citrate vient complexer préférentiellement le Ga(III) par rapport au Cu(II) dans ces conditions.

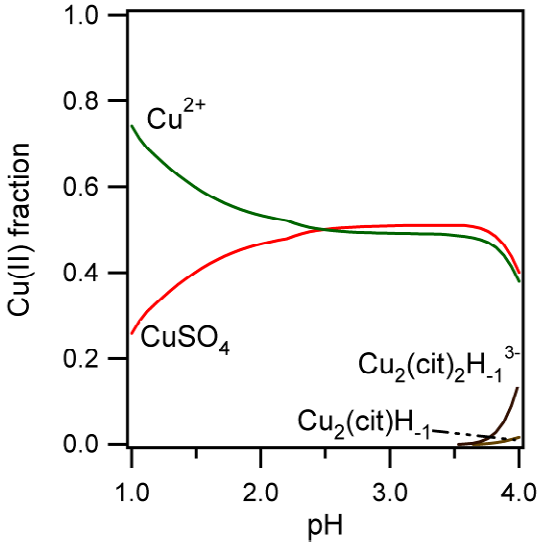


Figure 3.1.4. Diagramme de spéciation calculé pour 1 mM de Cu(II) dans 0,13 M d'électrolyte aqueux sulfate avec 3 mM de citrate, avec présence de 16 mM de Ga(III).

3.1.3. Discussion sur la stabilité de l'électrolyte et le rendement faradique

Le pH doit rester en dessous de 2,2 pour assurer la stabilité de la solution, mais un pH bas va favoriser la génération d'hydrogène durant l'électrodépôt, ce qui va diminuer fortement le rendement faradique. Un pH égal à 2,15 est choisi en compromis. A ce pH, les deux électrolytes (à base de sulfate et de chlorure) sont stables d'après ces données. Cependant, l'électrolyte chlorure permet une plus grande solubilité de l'In(III), et similairement du Ga(III), ce qui est confirmé expérimentalement.

3.2. Etude électrochimique des électrolytes partiels élémentaires (Cu, In et Ga séparément)

Dans ce paragraphe, les conditions d'électrodépôt des métaux seuls sont évoquées. Ceci permet d'étudier de façon plus détaillée les caractéristiques de chaque électrodépôt dans des conditions de co-électrodépôt. Les solutions aqueuses acides stables pour les trois éléments possèdent un pH inférieur à 2,2, avec un électrolyte support sulfate ou chlorure suffisamment concentré. Ce chapitre permet de déterminer le potentiel à appliquer pour déposer chaque élément séparément.

Dans un premier temps, une étude bibliographique rapide sur l'électrodépôt de chaque métal est présentée (diagrammes de Pourbaix et applications industrielles), ainsi que quelques notions sur la réaction de dégagement d'hydrogène. Ensuite les conditions expérimentales sont précisées. Enfin, le dépôt de chaque métal est étudié par voltammétrie et caractérisé par MEB et Fluorescence X.

3.2.1. Généralités sur l'électrodépôt des métaux

Un état de l'art de l'électrodépôt des métaux seuls est effectué. Dans un premier temps, les diagrammes de Pourbaix [2] sont présentés. Ils prennent en compte les aspects thermodynamiques, et la présence de certaines espèces en solution. Ils n'offrent donc qu'une première évaluation des conditions de dépôt, sans aspects cinétiques, à 25°C en solution aqueuse, à pression atmosphérique. Puis les conditions usuelles d'électrodépôt du métal seul, telles qu'appliquées dans l'industrie lorsque c'est le cas, sont résumées. Enfin, quelques considérations sur le dégagement d'hydrogène, inévitable dans nos conditions, sont présentées.

A. Electrodépôt du cuivre

L'électrodépôt de cuivre est déjà bien connu et utilisé pour diverses applications industrielles.

Diagramme de Pourbaix du cuivre (Figure 3.2.1)

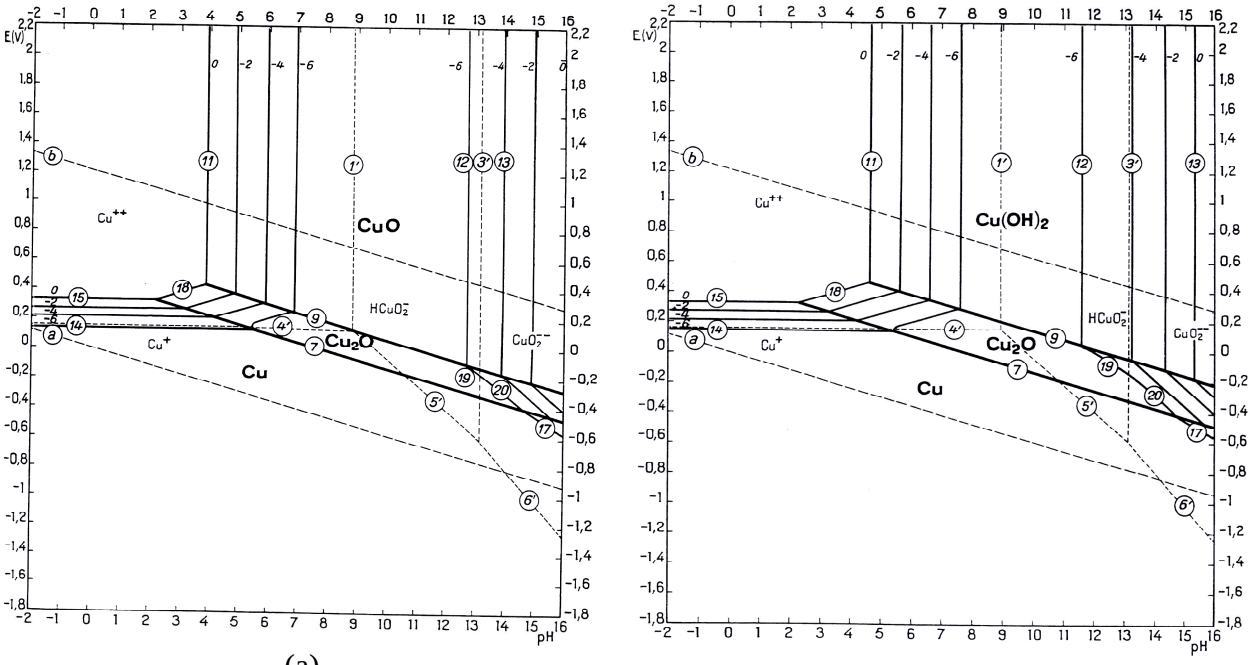
Les espèces considérées sont :

- ✓ Espèces solides : Cu, Cu_2O, CuO (ou $Cu(OH)_2$),
- ✓ Espèces dissoutes : Cu^+, Cu^{2+}, les ions CuO_2^-, et CuO_2^{2-}.

La réaction de réduction en milieu acide est la suivante :

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu \qquad E° = 0{,}34\ V\ vs.\ NHE = -0{,}32\ V\ vs.\ MSE$$

On peut voir sur ce diagramme de prédominance, en accord avec les calculs du chapitre précédent, que le Cu^{2+} libre (solvaté) est stable dans une gamme de pH 1 à 5 lorsque dilué à des concentrations de l'ordre du mM. Au delà de cette gamme de pH, il s'oxyde et il sera nécessaire de le complexer. En milieu acide, la réduction en cuivre s'opère à des potentiels inférieurs à 0,3 V vs. NHE (soit –0,35 V vs. MSE). En milieu très basique, la réduction s'effectue à environ –0,35 V vs. NHE (soit –1,0 V vs. MSE).



(a) (b)

Figure 3.2.1. Diagramme potentiel-pH du cuivre selon Pourbaix [2] considérant (a) CuO et (b) $Cu(OH)_2$. Le domaine de stabilité de l'eau est indiqué en pointillés (droites a et b).

Les électrolytes industriellement utilisés sont des solutions acides sulfate ou fluoroborates et des solutions alcalines cyanures (ou récemment non cyanure) ou pyrophosphates [3].

Electrolyte acide sulfate [3]

Le nombre de brevets déposés est particulièrement important pour les solutions acides sulfates. Les solutions acides sont à faible coût et basse puissance (par ex. 0,2 V de polarisation et 5 $mA.cm^{-2}$). Les rendements faradiques sont proches de 100% (à 18-50°C).

L'acide H_2SO_4 est utilisé en électrolyte support pour pouvoir déposer un film dense, sans inclusion de sels. Le chlorure (jusqu'à 100 $mg.L^{-1}$, 60-80 ppm) est utilisé pour améliorer la brillance et la dureté. La surface est alors constituée de Cu(I)-Cl.

De nombreux additifs peuvent être utilisés, mais ils augmentent en général la polarisation nécessaire pour le dépôt. Des polyéthylène glycols (PEG) en faible concentration peuvent être utilisés comme « suppresseurs », c'est-à-dire inhibiteurs de dépôt. Leur adsorption étant sous contrôle de transfert de matière, ils s'adsorbent préférentiellement sur les protusions, et moins dans les trous. Ainsi, l'électrodépôt va être favorisé à l'intérieur des trous. Le procédé d'électrodépôt de cuivre pour remplir les tranchées et les trous d'interconnexion (appelé Damascène) utilise ces propriétés [4]. Dans ce cas, l'addition de chlorure et de sulfonates à l'effet inverse va moduler l'effet des PEG, de façon à obtenir un dépôt lisse en surface (croissance « superconforme »).

Avec le cuivre, le dépôt en sous-potentiel de certains métaux peut être utilisé pour électrodéposer des alliages. Cela s'effectue en solution acide sans complexants, et sera évoqué dans le chapitre suivant.

Autres électrolytes

Les solutions avec fluoroborates sont utilisées pour obtenir de plus grandes densités de courant (jusqu'à 50 $mA.cm^{-2}$). Pour les applications où un milieu basique est nécessaire, des électrolytes cyanure ou pyrophosphate sont utilisés. Le cyanure stabilise le Cu(I) en solution.

Les complexes cupro-cyanure permettent de décaler le potentiel de dépôt du cuivre pour éviter le dépôt par déplacement sur des substrats moins nobles (par des réactions telles que $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ sur substrat zinc). Les rendements faradiques sont entre 10 et 100% (à 60-80°C) suivant les électrolytes et les conditions expérimentales. Les électrolytes pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$) ont des pH entre 7 et 11. Des ions nitrate et de l'ammoniaque y sont généralement ajoutés.

Conclusion

Un électrolyte aqueux acide paraît donc une bonne option pour électrodéposer le cuivre, avec un rendement faradique élevé, et pour déposer par la suite des alliages. De plus l'expertise sur les rôles des différents constituants et les additifs pourra être utile pour ajuster la morphologie.

B. Electrodépôt de l'indium

Diagramme de Pourbaix de l'indium (Figure 3.2.2)

Les espèces considérées sont :

- ✓ Espèces solides : In, In_2O_3.
- ✓ Espèces dissoutes : In^+, In^{2+}, In^{3+}, $InOH^{2+}$, InO_2^-

La réaction de réduction de l'In^{3+} en milieu acide est :

$In^{3+} + 3\ e^- \rightarrow In$ $\quad E° = -0{,}34$ V vs. NHE = -1,00 V vs. MSE

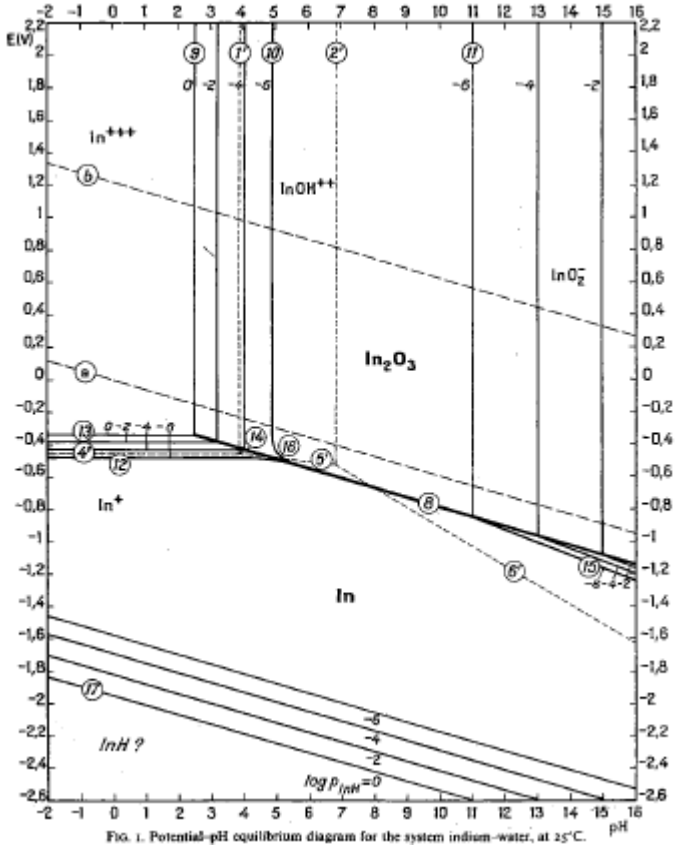


Figure 3.2.2. Diagramme potentiel-pH de l'indium selon Pourbaix [2]. Le domaine de stabilité de l'eau est indiqué en pointillés (droites a et b).

On peut voir sur ce diagramme que l'In^{3+} solvaté est stable dans une gamme de pH de 0 à 3,5, en concentration de l'ordre du mM, en accord avec les calculs précédents. La réduction en In s'effectue à des potentiels variant de –0,4 V en milieu acide à –1 V vs. NHE en milieu très basique (soit de –1,05 à –1,65 V vs. MSE). La réduction de l'In s'effectue légèrement en deçà du domaine de stabilité de l'eau (réduction des protons entre 0 et –1 V vs. MSE soit entre –0,65 et –1,65 V vs. MSE suivant le pH, sans tenir compte des surtensions).

Utilisations industrielles [5]

Les électrolytes acides typiquement utilisés contiennent des sulfates, des sulfamates ou des fluoroborates. Les électrolytes basiques contiennent nécessairement un complexant de type cyanure, tartrate ou ethylenediaminetetraacetique (EDTA). Les rendements faradiques varient de 30 à 90%.

Applications photovoltaïques

Valderrama et al. [6] ont étudié l'électrodépôt d'In sur substrat Cu/Mo pour applications aux cellules solaires à base de CIGS. L'électrolyte est une solution aqueuse acide, chlorure (0,7 M LiCl), à pH 3. L'In se dépose à partir de –1,1 V vs. MSE, puis interdiffuse avec le Cu pour former un alliage Cu-In. Cette interdiffusion se traduit au niveau du voltammogramme par l'apparition d'un deuxième pic d'oxydation à des potentiels moins négatifs que le pic d'oxydation de l'In. Huang et al. [7] ont étudié l'électrodépôt depuis un électrolyte sulfate à pH 2,4. Une croissance conforme est observée au début, suivie d'une croissance 3D par îlots. La formation d'un alliage $CuIn_2$ par interdiffusion du cuivre est observée : la formation de cet alliage favorise la croissance conforme jusqu'à une certaine épaisseur qui dépend de la diffusivité du cuivre et de la taille des grains du dépôt de cuivre.

Procédés industriels pour applications photovoltaïques

Un brevet international a été déposé par l'entreprise Solopower [8] pour application de l'électrodépôt d'In (à 99,5%) à la synthèse du CIGS, avec pour substrat du Cu et/ou Ga. L'électrolyte contient du citrate ou de la glycine (0,1 à 0,8 M), un sel d'indium à des concentrations au moins égales à 0,05 M, à un pH de l'ordre de 2. Le solvant est aqueux, avec d'éventuelles additions d'alcools et d'additifs organiques tels que la dextrose ou la triéthanolamine. L'électrodépôt s'effectue avec des densités de courant de l'ordre de 10 $mA.cm^{-2}$ et les rendements faradiques obtenus sont supérieurs à 95% en présence de citrate. Selon le brevet, cette méthode permet de mieux contrôler l'uniformité et la reproductibilité des dépôts.

Conclusion

Là encore, un électrolyte acide à pH proche de 2 semble s'imposer pour l'électrodépôt d'In. Cela permet d'éviter une forte complexation, nécessaire en milieu basique, qui augmente la polarisation à imposer.

C. Electrodépôt du gallium

Diagramme de Pourbaix du gallium (Figure 3.2.3)

Les espèces considérées sont :

- ✓ Espèces solides : Ga, Ga_2O_3, Ga_2O
- ✓ Espèces dissoutes : Ga^{3+}, Ga^{2+}, $GaOH^{2+}$, GaO^+, GaO_2^-, $HGaO_3^{2-}$, GaO_3^{3-}

La réaction de réduction de Ga^{3+} en milieu acide est :

$Ga^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Ga$ $\quad E° = -0{,}53$ V vs. NHE = -1,19 V vs. MSE

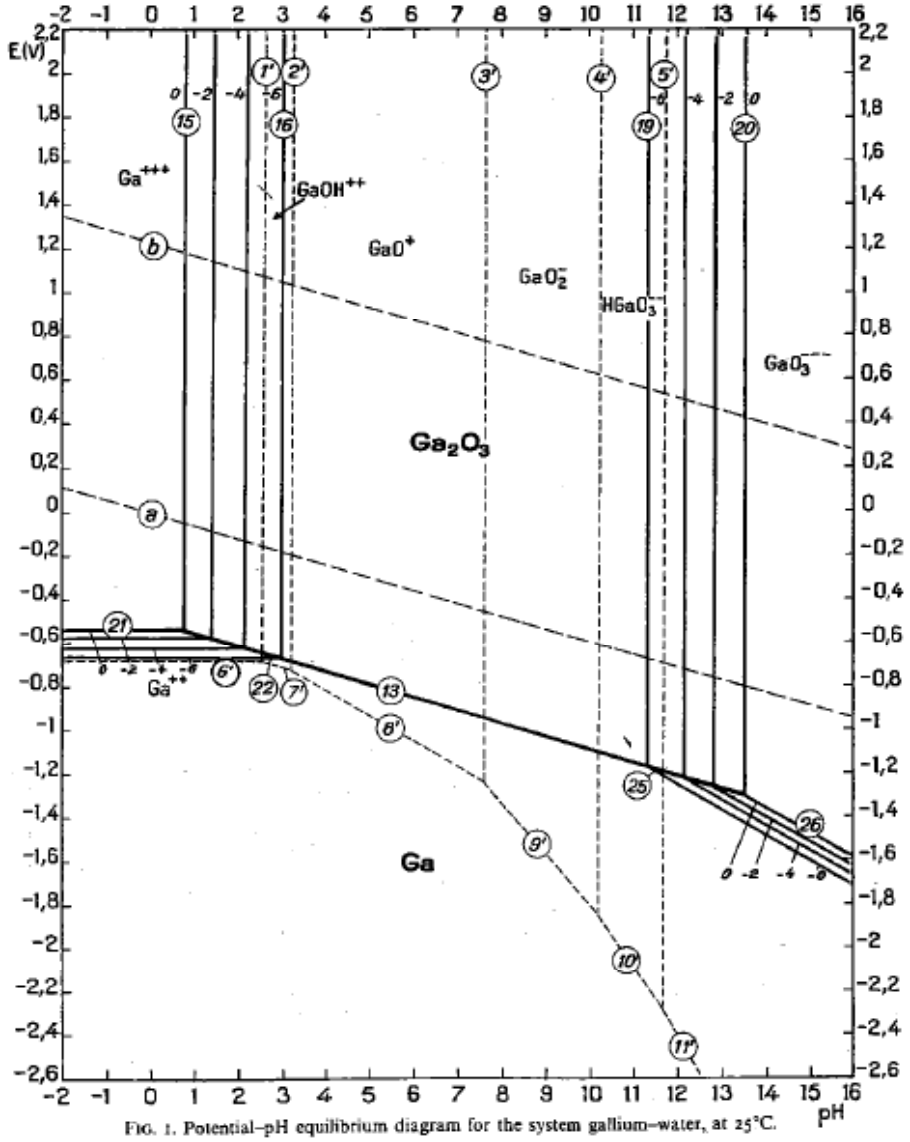


FIG. 1. Potential–pH equilibrium diagram for the system gallium–water, at 25°C.

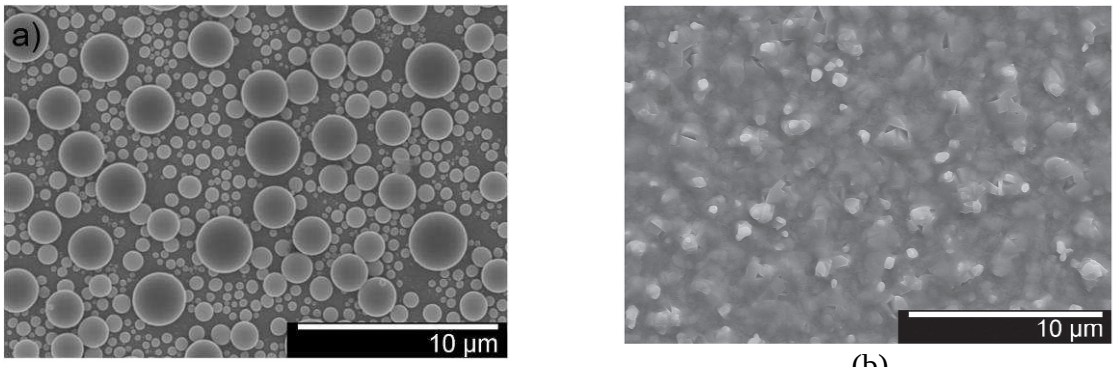
Figure 3.2.3. Diagramme potentiel-pH du système Ga/H_2O selon Pourbaix [2]. Le domaine de stabilité de l'eau est indiqué en pointillés (droites a et b).

Le Ga^{3+} est stable à des pH inférieurs à 2, en concentration de l'ordre du mM, en accord avec les calculs précédents. Des formes oxydes dissoutes (GaO_3^{3-}) peuvent aussi être présentes à des pH supérieurs à 12. La réduction en Ga s'effectue hors du domaine de stabilité de l'eau, à des potentiels variant de –0,6 à –1,3 V vs. NHE suivant le pH acide ou basique (c'est-à-dire –1,25 à –1,95 V vs. MSE).

Utilisations industrielles et état de l'art général

L'électrodépôt de gallium est essentiellement utilisé en vue de récupérer le gallium métallique lors de son extraction et purification, sans contrôle nécessaire de morphologie et d'épaisseur. L'électrodépôt de Ga depuis un électrolyte aqueux basique a été décrit par Bockris et Enyo en 1962 [9], en solution aqueuse simple, à partir d'hydroxydes.

Flamini *et al*. [10] ont électrodéposé le Ga métallique sur carbone vitreux, depuis un bain chlorure 0,5 M à pH acide (pH = 2,5) et basique (pH = 12-13), à des potentiels autour de –2,0 V vs. MSE. L'électrodépôt de gallium a aussi été effectué en milieu liquide ionique par Sun et al. [11] [12] de façon à éviter la réduction de l'eau ou des protons en hydrogène, et ainsi augmenter le rendement faradique. Très récemment, Steichen *et al.* [13] ont étudié plus précisément l'électrodépôt de Ga à partir de l'électrolyte liquide ionique dit Reline (solvant eutectique à base de chlorure de choline et d'urée) sur Mo et sur Cu (Figure 3.2.4). Des gouttes se forment sur Mo alors que le film est lisse sur Cu, grâce à la formation de $CuGa_2$ durant l'électrodépôt. Mehlin *et al.* [14] ont utilisé un électrodépôt en milieu aqueux basique pour des applications solaires en électrodéposant le Ga sur substrat $Cu_{0,86}Ga_{0,14}$ pulvérisé sur Mo/verre. L'électrodépôt est réalisé à –2,5 V vs. MSE et des gouttelettes de Ga sont également obtenues.



(a) (b)

Figure 3.2.4. Microscopies MEB en coupe de Ga déposé à 60°C depuis Reline-$GaCl_3$ 50 mM d'après [13] (a) sur Mo à –1,1 V (par rapport à un fil d'argent) pendant 30 min ; (b) sur Cu à –0,9 V pendant 15 min.

Procédés industriels pour applications photovoltaïques

Solopower a breveté plusieurs procédés d'électrodépôt de Ga métallique, qu'ils utilisent peut-être pour réaliser les cellules à base de CIGS électrodéposé. Le premier brevet international [15] détaille un électrodépôt effectué à pH 9-14, sur surface de Cu ou In, en milieu concentré ($GaCl_3$ en concentration supérieure à 0,1 M, agent complexant tel que le citrate de sodium ($Na_3C_6H_5O_7$), ou l'EDTA ou la glycine en concentration supérieure à 0,5 M) et utilisé pour le dépôt de 50-200 nm de Ga. Un deuxième brevet US [16] présente un électrodépôt dans un solvant mixte eau-alcool mono-hydroxylé en milieu acide (pH entre 1 et 3). Cela permet d'utiliser une température plus basse d'électrodépôt (jusque –30°C), pour éviter la fusion du Ga (T_{fus}(Ga)=29°C) et d'évacuer plus facilement l'hydrogène, grâce à la faible viscosité du solvant (les mono-alcools utilisés ayant une viscosité de l'ordre de 5 cP).

Conclusion

Des potentiels inférieurs à –1,3 V vs. MSE seront nécessaires pour électrodéposer le Ga. En phase aqueuse, le Ga^{3+} est soluble à pH 1-2 avec un électrolyte support assez

concentré. Ce domaine de pH permet d'éviter l'usage de complexants (et donc un décalage du potentiel de dépôt vers des valeurs plus négatives). Des pH inférieurs à 2 vont favoriser la réaction de réduction des protons, donc réduire le rendement faradique. Un pH proche de 2 semble donc adapté.

D. Dégagement d'hydrogène

En phase aqueuse acide, la réaction de dégagement d'hydrogène est la suivante :

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \qquad (1) \qquad E°(H^+/H_2) = 0\ V\ vs.\ NHE = -0{,}66\ V\ vs.\ MSE$$

Cette réaction est une réaction compétitive dans notre système, car les potentiels qui devront être utilisés sont inférieurs à –1,3 V/MSE (pour le dépôt de Ga). Néanmoins, pour observer la réaction de dégagement d'hydrogène, une surtension est nécessaire qui varie énormément avec le matériau de cathode. La réaction est en fait constituée de différentes étapes, qui impliquent un atome d'hydrogène adsorbé en intermédiaire. La formation de cette espèce change l'énergie libre de réduction d'un proton d'une valeur égale à l'énergie d'adsorption de l'hydrogène ($-\Delta G_{ads}/F$). La production d'hydrogène dépend ensuite de la succession des étapes du chemin réactionnel et des énergies d'activation mises en jeu.

Le mécanisme est donc le suivant :

$$H^+ + M + e^- \rightarrow M\text{-}H \qquad (1a)$$

Et $\quad 2\,M\text{-}H \rightarrow 2\,M + H_2 \quad (1b)$ ou $\quad M\text{-}H + H^+ + e^- \rightarrow M + H_2 \quad (1c)$

Une liaison forte M-H favorise donc la réaction (1a) mais défavorise la réaction (1b) et (1c). Il en résulte donc une vitesse maximale de dégagement d'hydrogène à des forces de liaisons intermédiaires. C'est ce qui est observé en figure 3.2.5 [17]. D'après cette figure, la densité de courant d'échange de la réaction de génération d'hydrogène est plus grande sur le Cu que sur le Mo, mais plus faible sur l'In et Ga. On peut donc s'attendre à une exaltation de la réaction de réduction des protons sur le dépôt de Cu, mais à une inhibition sur les dépôts d'In et de Ga.

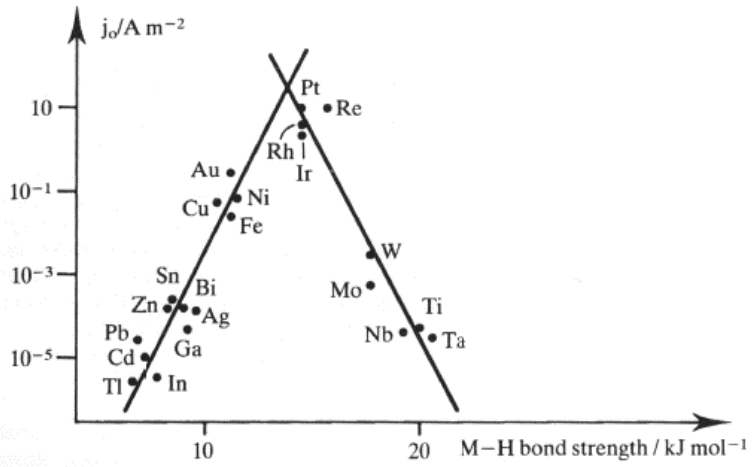


Figure 3.2.5. Variation de la densité de courant d'échange de la réaction de génération de l'hydrogène sur différents métaux en fonction de l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène sur le métal [17]

3.2.2. Etude électrochimique en bains partiels élémentaires

Au cours de cette étude préliminaire, des voltammogrammes sont effectués sur substrats recouverts de Mo dans l'électrolyte support (Figure 3.2.6) puis en présence d'une espèce électroactive métallique (Cu(II), In(III) ou Ga(III), Figures 3.2.7, 3.2.8 et 3.2.9 respectivement). Cela permet d'estimer l'importance de la réaction de production d'hydrogène, et d'obtenir plus d'informations sur le comportement spécifique de chaque élément. Ensuite un potentiel est choisi et des dépôts sont effectués et analysés par MEB et Fluorescence X.

A. Electrolyte support

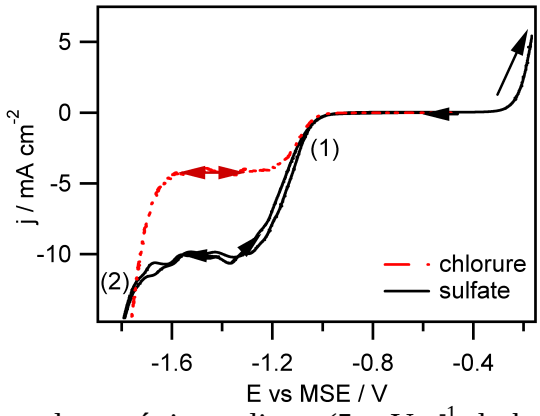


Figure 3.2.6. Courbe de voltammétrie cyclique (5 mV s^{-1} de balayage) dans un électrolyte aqueux contenant différents électrolytes support (pH 2,15) **:** 0,13 M de sulfate de sodium ou 0,4 M de chlorure de sodium.

La figure 3.2.6 montre deux voltammogrammes enregistrés dans deux électrolytes supports et sans espèces électroactives (0,4 M de chlorure de sodium et 0,13 M de sulfate de sodium).

Dans les deux cas, un plateau de densité de courant (j proche de 5 ou 10 mA cm^{-2}) est observé dans la gamme de potentiels de –1,2 à –1,6 V. Il est suivi d'une augmentation rapide de la densité de courant (en valeur absolue). Le balayage retour ne montre pas d'hystérésis. A partir de –0,2 V environ, le substrat Mo s'oxyde.

La première vague de réduction est attribuée à la réduction des protons en dihydrogène, contrôlée par le transport de matière, car le courant devient constant :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (1)$$

En effet, les fortes densités de courant constatées (supérieures à 3 mA.cm^{-2}) sont liées à la valeur plus importante du coefficient de diffusion des protons ($9{,}3.10^{-5}$ cm^2/s, alors que les constantes de diffusion des autres métaux sont de l'ordre de 10^{-5} cm^2/s [18]).

Dans un électrolyte sulfate, les valeurs de densités de courant sont supérieures: cela est dû à l'effet tampon du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} (pKa = 1,92), grâce aux protons relâchés par l'espèce HSO_4^-.

La diminution abrupte de courant qui suit correspond à la réduction de l'eau:

$$2H_2O+2e^- \rightarrow H_2 +2OH^- \qquad (2)$$

B. Etude des comportements élémentaires

B.1. Voltampérométrie

Comportement en présence de Cu(II)

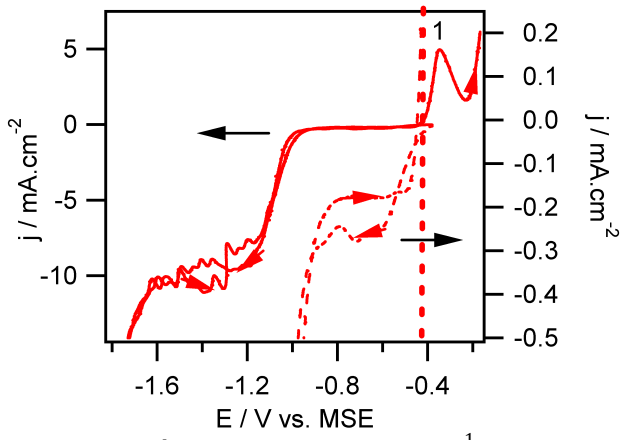


Figure 3.2.7. Courbe de voltammétrie cyclique (5 mV s^{-1} de balayage) dans un électrolyte aqueux contenant 0,13 M de sulfate de sodium (pH 2,15) et 1 mM $CuSO_4$. Les faibles densités de courant sont présentées en échelle élargie (sur la droite). La ligne verticale pointillée représente le potentiel rédox calculé du couple Cu(II)/Cu.

La figure 3.2.7 montre un voltammogramme enregistré en présence de 1 mM de $CuSO_4$ dans l'électrolyte avec 0,13 M de sulfate de sodium. Pour de faibles potentiels cathodiques (courbe en tirets en échelle élargie), la vague de réduction à deux électrons du Cu(II) est observée à –0,4 V. Ce potentiel est en accord avec le potentiel d'équilibre du couple Cu(II)/Cu, calculé à –0,41 V/MSE, en utilisant l'équation de Nernst, en prenant en compte une concentration de 1 mM. Sur le balayage retour, un courant d'oxydation du Cu apparaît clairement à –0,4 V, grâce à la réversibilité du couple Cu(II)/Cu. La présence du pic 1 est associée à l'oxydation du cuivre déposé durant la polarisation cathodique. Les fluctuations aux fortes densités de courant (en valeur absolue) sont causées par la génération d'hydrogène.

Comportement en présence d' In(III)

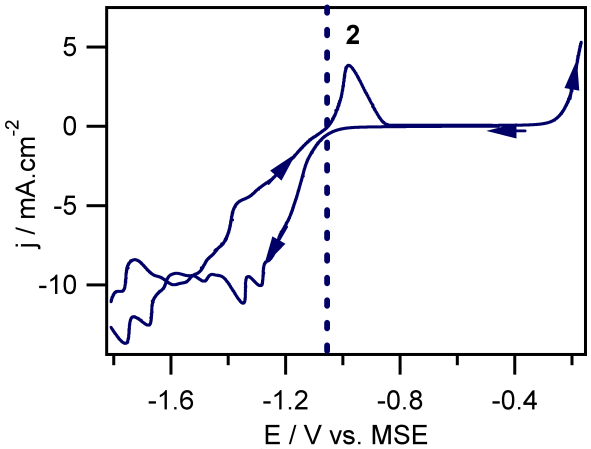


Figure 3.2.8. Voltammogramme (5 mV s^{-1} de balayage) dans un électrolyte aqueux contenant 0,13 M de sulfate de sodium (pH 2,15) et 0,9 mM $In_2(SO_4)_3$. La ligne verticale pointillée représente le potentiel rédox calculé de In(III)/In.

La figure 3.2.8 montre un voltammogramme enregistré avec 0,9 mM $In_2(SO_4)_3$ dans l'électrolyte avec 0,13 M de sulfate de sodium. Aucune vague de réduction spécifique à l'In(III) n'est observée: en effet la réduction de l'In(III) s'effectue dans la même gamme de potentiels que la réduction des protons. Néanmoins, un pic d'oxydation de l'In métallique (pic 2) est observé au niveau du balayage retour. Ces observations sont en accord avec le potentiel d'équilibre attendu pour le couple In(III)/In, calculé à –1,05 V/MSE dans ces conditions en utilisant l'équation de Nernst. Les fluctuations aux fortes densités de courant (en valeur absolue) sont causées par la génération d'hydrogène. L'hystérésis lors du balayage retour peut être dû à l'inhibition de la réaction de réduction des protons (cf. figure 3.2.5).

Comportement en présence de Ga(III)

L'électrolyte sulfate concentré en ions gallium est instable dans les conditions choisies : des précipités apparaissent au bout de plusieurs semaines. Les études sont menées dans la semaine qui suit la préparation de l'électrolyte.

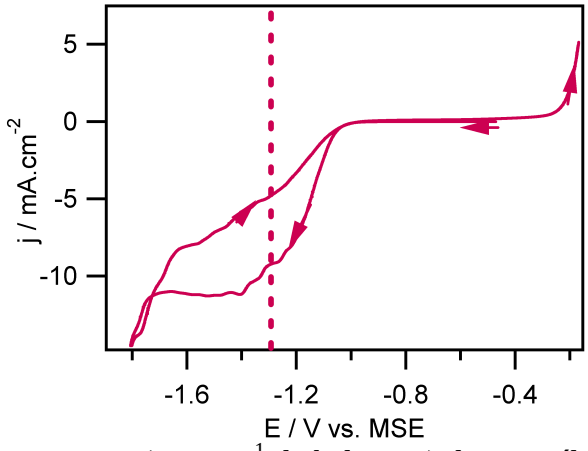


Figure 3.2.9. Voltammogramme (5 mV s^{-1} de balayage) dans un électrolyte aqueux contenant 0,13 M de sulfate de sodium (pH 2,15) et 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$. La ligne verticale pointillée représente le potentiel rédox calculé de Ga(III)/Ga.

La figure 3.2.9 montre un voltammogramme enregistré avec 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$ dans l'électrolyte avec 0,13 M de sulfate de sodium. Le potentiel d'équilibre $E_{Ga(III)/Ga}$ calculé à partir de l'équation de Nernst pour cette composition d'électrolyte (prenant en compte les complexes sulfate) est E = –1,29 V/MSE (indiqué sur la figure). Aucune vague de réduction n'est visible sur le voltammogramme, masquée par la réduction des protons. Un hystérésis est constaté sur ce voltammogramme, dans la zone de réduction des protons, ce qui est peut-être lié à un effet inhibiteur du dépôt de Ga sur la réduction des protons (cf. Fig. 3.2.5). Aucun pic d'oxydation n'est mis en évidence lors du balayage retour, comme cela a déjà été observé [10].
Une explication possible est que l'oxydation du Ga a lieu chimiquement et non électrochimiquement lors du balayage retour, suivant une réaction telle que:

$$Ga + 3\ H^+ \rightarrow Ga^{3+} + 3/2\ H_2\ (g) \qquad (3)$$

B.2. Dépôt

L'électrodépôt est effectué à potentiel constant dans les trois bains partiels à –1,6 $V_{/MSE}$ pendant 30 à 45 min. Ce potentiel est choisi de façon à déposer une quantité significative de Ga.

Dépôt du cuivre

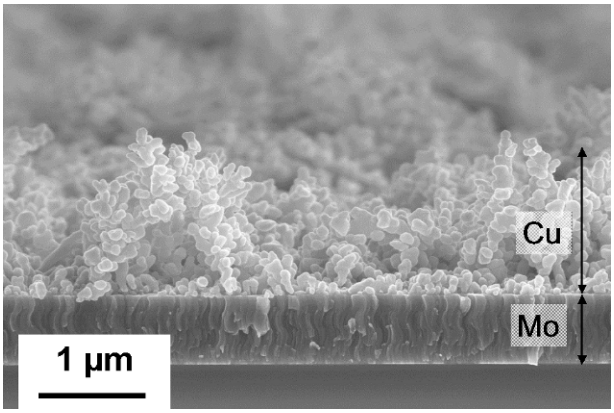


Figure 3.2.10. Microscopie en coupe (MEB) de Cu électrodéposé sur substrat Mo à –1,6 V/MSE pendant 30 min à partir d'une solution de 0.13 M de sulfate de sodium (pH 2,2) avec 1 mM de $CuSO_4$

Le dépôt de Cu (Figure 3.2.10) présente des dendrites qui atteignent jusqu'à 1,5 µm de long. A cause de la faible concentration des ions cupriques et la surtension appliquée importante, le dépôt de cuivre est limité par la diffusion des ions depuis la solution ce qui conduit à une croissance dendritique.

j_{moy} (mA.cm^{-2})	Épaisseur (µm)	Masse déposée (mg/cm^2)	$Q_{calculé}$ (C/cm^2)	$Q_{mesuré}$ (C/cm^2)	Rendement faradique (%)
-8,0	0,14	0,125	0,38	14,1	2,7

Tableau 3.2.1. Caractéristiques de la couche de cuivre déposée à –1,6 V/MSE pendant 30 min

Le tableau 3.2.1 présente quelques caractéristiques du dépôt. La densité de courant est très irrégulière, à cause de forts dégagements d'hydrogène. La densité de courant moyenne est proche de celle attendue suite à l'étude voltammétrique (Figure 3.2.8). L'épaisseur et la masse déposée sont mesurées après rinçage par Fluorescence X. Le rendement faradique effectif calculé (cf. chapitre 2, 2.2.2B) est très faible, à la fois à cause des pertes au rinçage et la prédominance de la réaction de réduction des protons.

Dépôt de l'indium

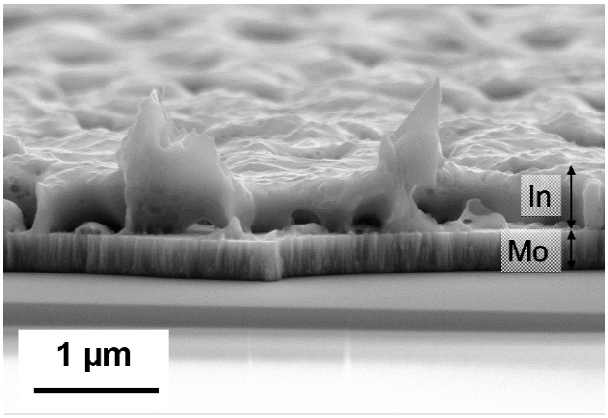


Figure 3.2.11. Microscopie en coupe (MEB) d'In électrodéposé sur substrat Mo à –1,6 V/MSE pendant 30 min à partir d'une solution de 0.13 M de sulfate de sodium (pH 2,15) avec 0,9 mM de $In_2(SO_4)_3$.

Le dépôt d'In présente une morphologie plus compacte (Figure 3.2.11). Il atteint une épaisseur proche de 400 nm, avec quelques porosités. L'analyse EDS sur cette couche fine ne permet pas de déterminer clairement s'il y a présence ou non d'oxygène (parmi les éléments légers : détection de B, C, O avec une grande incertitude).

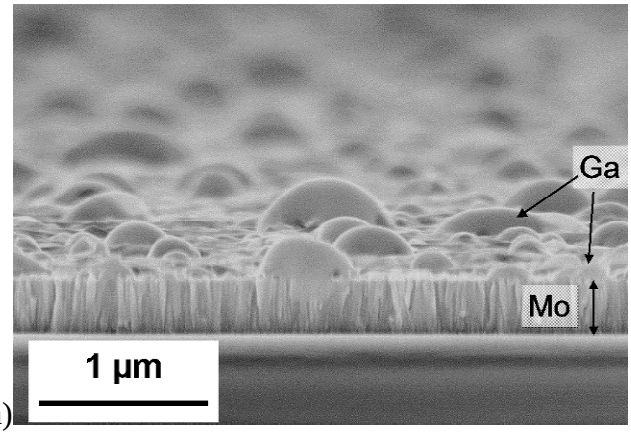
j_{moy} (mA.cm^{-2})	Épaisseur (µm)	Masse déposée (mg/cm^2)	$Q_{calculé}$ (C/cm^2)	$Q_{mesuré}$ (C/cm^2)	Rendement faradique (%)
-8,7	0,26	0,188	0,47	15,6	3,0

Tableau 3.2.2. Caractéristiques de la couche d'indium déposée à –1,6 V/MSE pendant 30 min

De même que pour le dépôt de cuivre, le rendement faradique est très faible (Tableau 3.2.2). Le dépôt d'In ne semble pas avoir d'effet sur la densité de courant de réduction des protons, ce qui est peut-être dû aux porosités du dépôt.

Dépôt du gallium

(a)



(b)

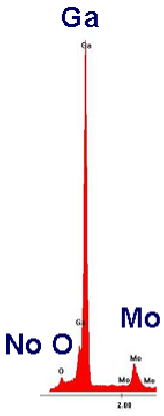


Figure 3.2.12. (a) Microscopie en coupe (MEB) de Ga électrodéposé sur substrat Mo à –1,6 V/MSE pendant 45 min à partir d'une solution de 0.13 M de sulfate de sodium (pH 2,15) avec 8 mM de $Ga_2(SO_4)_3$. (b) Spectre EDS d'une gouttelette.

En ce qui concerne le gallium, un dépôt fin de Ga (Figure 3.2.12), présentant des gouttelettes métalliques de Ga jusqu'à 200 nm d'épaisseur, est mis en évidence. L'analyse EDS révèle que les gouttelettes de 200 nm sont bien constituées de Ga pur, mais elle révèle également la présence d'oxygène avec le Ga dans la zone proche du substrat Mo. Cela peut être lié à la formation d'un oxyde/hydroxyde de gallium. Cette formation n'est pas prédite par l'étude de spéciation, car le contenu en ions gallium est inférieur à la limite de solubilité en solution au pH de la solution. Cependant, comme le dépôt a lieu dans des conditions où une importante réduction des protons a lieu en parallèle, la concentration interfaciale en protons décroît, ce qui entraîne une augmentation locale de pH. Dans ces conditions, la précipitation peut s'effectuer sélectivement à la surface de l'électrode. De tels phénomènes sont bien connus: un exemple classique est la formation d'oxyde de zinc en présence d'ions zinc en solution [19].
Cette augmentation locale du pH peut aussi faire diminuer la valeur du potentiel d'équilibre du couple Ga(III)/Ga à l'interface par rapport à la valeur calculée au cœur de la solution (-1,29 V/MSE). En effet, le diagramme potentiel /pH du gallium indique une diminution de 0,3 V du potentiel d'équilibre de Ga(III)/Ga , lorsque le pH varie de 2 à 7 [2]. L'augmentation locale du pH peut aussi expliquer l'absence de pic de ré-oxydation dans le voltampérogramme (Figure 3.2.9). Dans ce cas la réaction d'oxydation serait la formation d'oxyde/hydroxyde de gallium au lieu de Ga^{3+} et cela passiverait la surface.

j_{moy} ($mA.cm^{-2}$)	Épaisseur (nm)	Masse déposée ($\mu g/cm^2$)	$Q_{calculé}$ (C/cm^2)	$Q_{mesuré}$ (C/cm^2)	Rendement faradique (%)
-10	30-60	17-35	0,07-0,15	29	0,2-0,5

Tableau 3.2.3. Caractéristiques de la couche de gallium déposée à –1,6 V/MSE pendant 45 min. Les valeurs d'épaisseur et de masse déposée sont inférieures aux seuils de détection quantitative de la fluorescence X, une fourchette indicative est donnée.

Le rendement faradique est extrêmement faible, inférieur à 1% (Tableau 3.2.3). De même que l'In, en considérant la densité de courant et le rendement faradique, le dépôt de Ga ne semble pas avoir d'effet sur la génération d'hydrogène, mais le dépôt est trop peu conséquent pour trancher.

Conclusion

Ce paragraphe a développé l'étude des électrolytes contenant un seul ion métallique, Cu(II), In(III) ou Ga(III). A pH 2,15 et potentiel inférieur à –1,3 V/MSE, il est possible de déposer les trois métaux Cu, In et Ga, avec une faible présence d'oxygène. Le cuivre se dépose sous forme dendritique, à cause de la grande surtension appliquée (de l'ordre de –1 V) par rapport au potentiel d'équilibre du couple Cu(II)/Cu (à -0,4 V/MSE). Néanmoins dans cette zone, une forte génération d'hydrogène a lieu, ce qui va diminuer le rendement faradique de l'électrodépôt.

3.3. Etude électrochimique des électrolytes partiels binaires (Cu-In, Cu-Ga)

Dans ce paragraphe, les conditions d'électrodépôt des composés binaires sont étudiées. Les composés binaires avec le cuivre sont particulièrement intéressants, au regard de la littérature déjà existante sur la formation d'alliages, dans le cas de co-dépôt ou à l'interface de couches élémentaires. Thermodynamiquement, le co-dépôt peut s'effectuer soit si des éléments avec des potentiels d'oxydo-réduction proches sont considérés, soit avec l'aide d'un complexant, soit en bénéficiant de l'énergie de formation d'un composé (cf. chapitre 1, 1.2.1)

Dans un premier temps, l'analyse des alliages par voltammétrie est présentée, ainsi que les diagrammes de phase des systèmes Cu-In et Cu-Ga. Puis les conditions expérimentales sont précisées, suivies de l'étude électrochimique de l'électrodépôt de Cu-In et Cu-Ga et la caractérisation des dépôts. Des études complémentaires sur le système Cu-Ga, peu étudié dans la littérature, sont présentées.

3.3.1. Généralités sur l'analyse de composition de couches d'alliages

A. Analyse de couches d'alliages par voltammétrie

La méthode d'analyse d'alliages par voltammétrie (en réoxydation) a été développée par Jovic *et al.* [20]. Elle consiste en l'étude des pics de courant lors du balayage en réoxydation. Différents alliages ont été étudiés par voltammétrie (suivant leur diagramme de phases):

- les alliages Cu-Pb ou Cd-Zn. Les métaux associés (Cu et Pb, ou Cd et Zn) ne se mélangent pas d'après leur diagramme de phase. Les auteurs mettent en évidence deux pics de dissolution distincts.

- la solution solide d'alliages Cu-Ni se dissout en un pic qui est plus positif (dans ce cas) que la dissolution des deux métaux.

- les alliages Cu-Zn et Cu-Cd forment différentes phases intermédiaires ou phases intermétalliques d'après leur diagramme de phase. Dans ce cas, plusieurs pics de dissolution intermédiaires sont trouvés. Les déplacements de potentiel peuvent être corrélés dans le cas des alliages Cu-Cd avec les énergies libres de formation des différentes phases intermétalliques et avec les charges attendues, mais des effets cinétiques ou de passivation peuvent aussi se produire dans le cas général.

Les alliages Cu-In et Cu-Ga ont été encore peu étudiés. L'analyse des diagrammes de phase peut permettre de définir quelles phases peuvent se former.

B. Diagramme de phase du système Cu-In

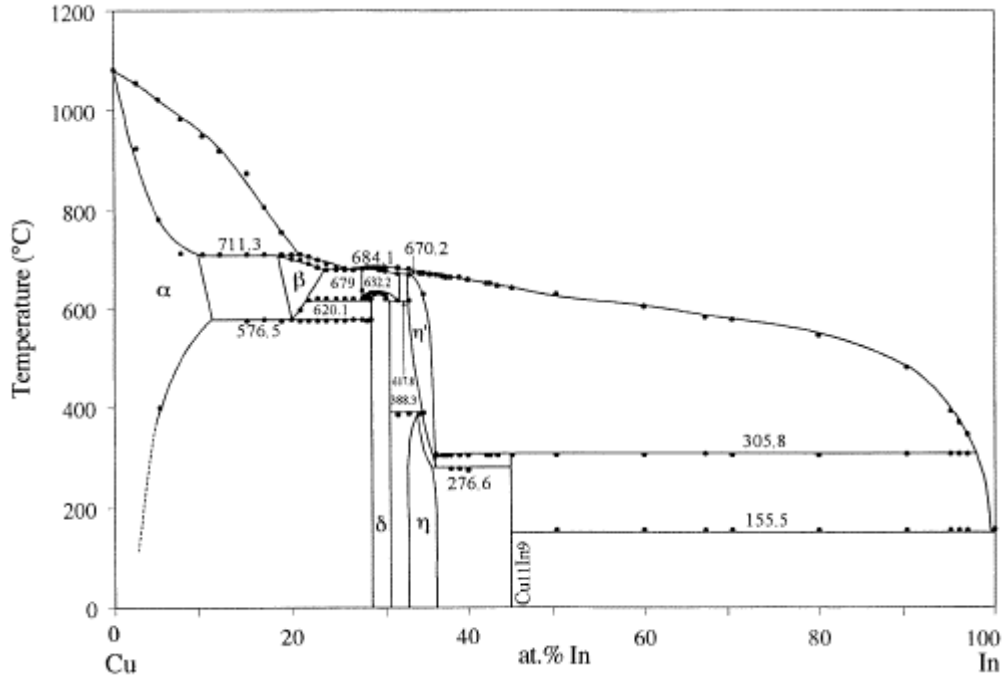


Figure 3.3.1. Diagramme de phases du système Cu-In d'après Bahari *et al.* [21]

A température ambiante, le diagramme de phase (Figure 3.3.1) met en évidence la présence des phases «Cu » (α, solution solide avec jusqu'à environ 2 at% d'In à 20°C), In, δ (de composition environ Cu_7In_3, entre 28 et 31%at In), η (de composition proche de Cu_2In ou $Cu_{16}In_9$, entre 32 et 36%at In) et $Cu_{11}In_9$. En plus des phases présentées dans ce diagramme, il existe une phase $CuIn_2$ métastable, qui se forme spontanément à température ambiante aux interfaces Cu-In dans le cas des couches minces [22].

On peut donc prévoir qu'à la composition visée pour les absorbeurs $CuInSe_2$ (typiquement Cu/In = 0,8-1), les phases présentes avant sélénisation seront $Cu_{11}In_9$ et de l'In en excès, sous réserve d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

C. Diagramme de phase du système Cu-Ga

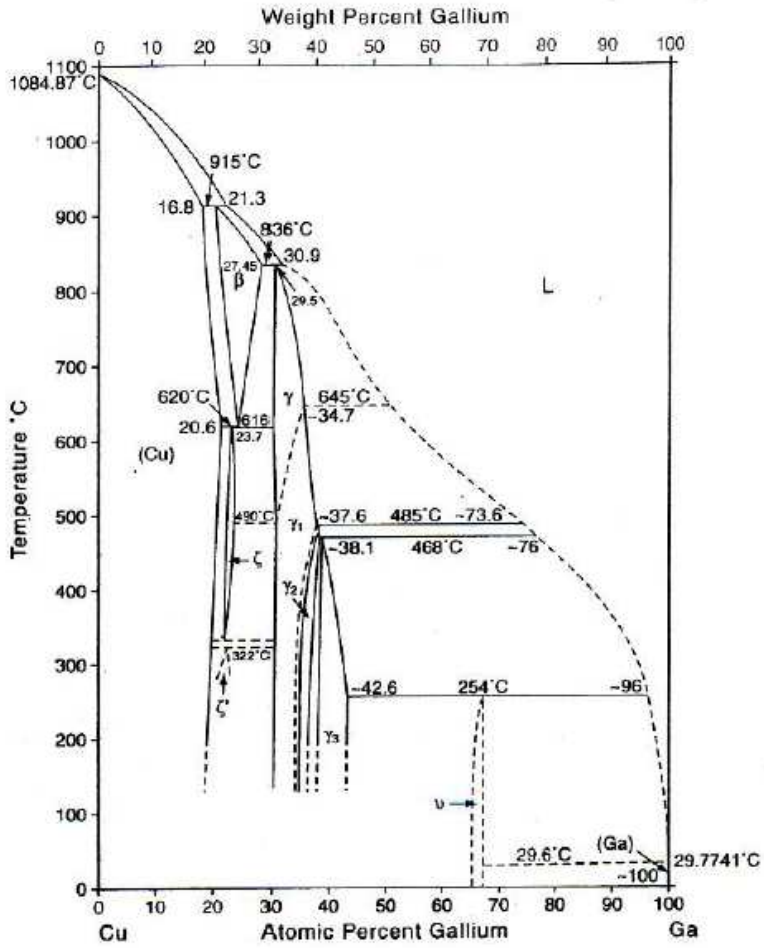


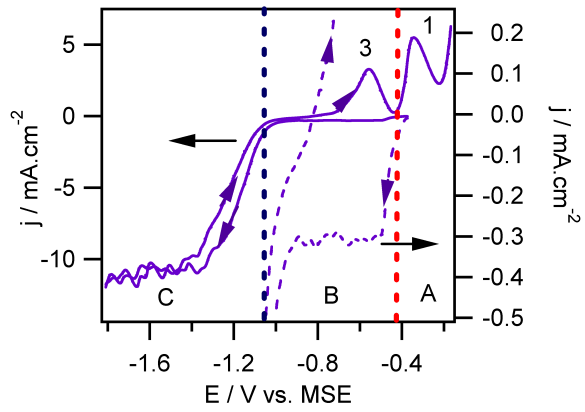
Figure 3.3.2. Diagramme de phases du système Cu-Ga d'après Subramanian *et al.* [23]

Le diagramme de phase du système Cu-Ga (Figure 3.3.2) met en évidence les phases (Cu), Ga, $CuGa_2$ (υ) à température ambiante. La phase (Cu) est en fait une solution solide qui peut inclure jusqu'à 18 at% de Ga. A 29,8°C le Ga est liquide. On peut donc prévoir qu'à la composition visée pour les absorbeurs $CuGaSe_2$ (Cu/Ga = 0,9-1), les phases présentes avant sélénisation seront $CuGa_2$ et la solution solide riche en Cu, notée (Cu), à température ambiante à l'équilibre.

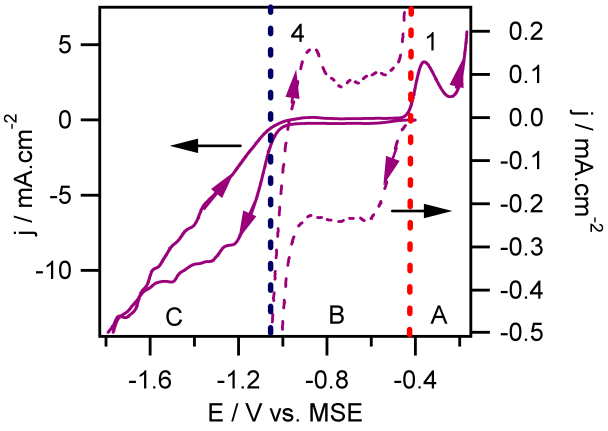
3.3.2. Etude électrochimique des systèmes binaires Cu-In et Cu-Ga

Les analyses de voltammétrie, de potentiométrie et les caractérisations MEB/Fluorescence X/EDS ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles précisées au chapitre précédent. L'électrolyte sulfate est instable pour de grandes concentrations en gallium : des précipités apparaissent au bout de plusieurs semaines. Les études sont menées dans la semaine qui suit la préparation de l'électrolyte.

A. Voltampérométrie



(a) Cu-In



(b) Cu-Ga

Figure 3.3.3. Courbes de voltammétrie cyclique (vitesse de balayage 5 mV s^{-1}) dans un électrolyte aqueux avec 0,13 M de sulfate (pH 2,15) contenant 1 mM de $CuSO_4$ et (a) 0,9 mM de $In_2(SO_4)_3$ ou (b) 8 mM de $Ga_2(SO_4)_3$. Les faibles densités de courant sont mises en évidence grâce à l'échelle élargie à la droite des voltammogrammes (courbes en tirets).

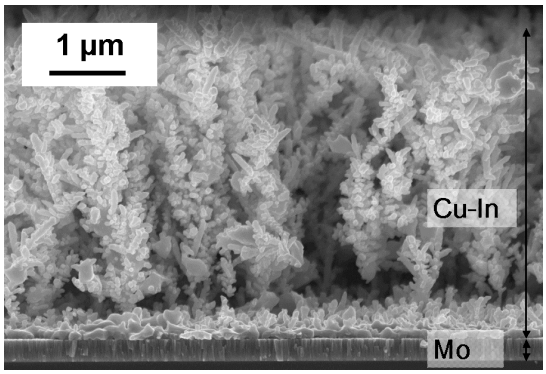
La figure 3.3.3 présente une courbe de voltammétrie cyclique pour une solution aqueuse sulfate (à 0,13M) contenant 1 mM de $CuSO_4$ et 0.9 mM $In_2(SO_4)_3$ (Figure 3.3.3a), ou 1 mM $CuSO_4$ et 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$ (Figure 3.3.3b). Trois domaines de potentiels sont distingués : domaine A pour $E > E_{Cu(II)/Cu} = –0,41$ V/MSE, domaine B pour $E_{Cu2+/Cu} > E > E_{In(III)/In} = –1,05$ V/MSE, domaine C pour $E < E_{In(III)/In}$.

Lors du balayage aller vers les potentiels négatifs, les courbes sont similaires au cas de l'électrodépôt de Cu (Figure 3.2.7) avec la réduction des protons en deçà de –1 V/MSE. Dans les deux cas, les balayages retour révèlent deux pics, qui peuvent être attribués à l'oxydation du dépôt: le pic d'oxydation du Cu (pic 1) comme dans la figure 3.2.7, et un autre pic (pics 3 et 4 pour les cas de l'In et du Ga respectivement). Ces pics 3 et 4 sont liés à la présence d'In ou Ga, car ils étaient absents dans le cas du dépôt de Cu seul. Le pic 3, lié à la présence d'In, est presque aussi intense que le pic 1 lié à l'oxydation du Cu. Le pic 3 est décalé de façon significative si on le compare au pic d'oxydation de l'In trouvé précédemment ($E_{peak3} = –0,58$ V à comparer à $E_{peak2} = –0,98$ V dans la figure 3.2.8).

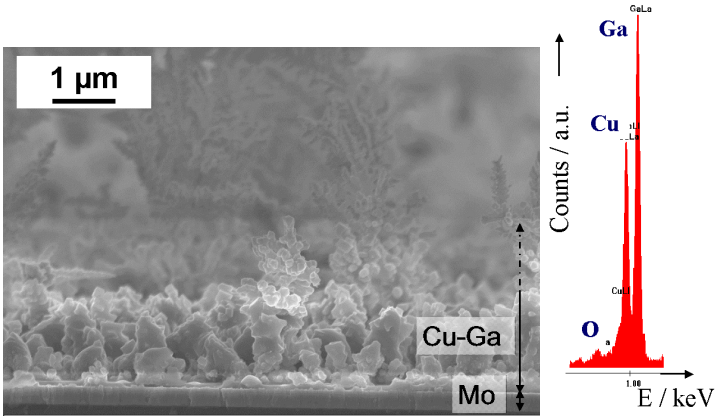
Au contraire, le pic 4 lié à la présence de Ga est petit (voir zoom dans la figure 3.3.3b), proche de la zone de potentiels où l'hydrogène est généré.

Ces effets ont déjà été observés pour des systèmes similaires tels que Cu-Zn ou Cu-Cd [20]. Pour le système Cu-In, différents groupes ont déjà mis en évidence un pic de ré-oxydation lié à la présence d'un alliage Cu-In suite à l'interdiffusion du Cu dans l'In électrodéposé [6, 7].

B. Dépôt



(a)



(b)

Figure 3.3.4. Micrographies MEB en coupe de couches de (a) Cu-In et (b) Cu-Ga électrodéposées sur substrat Mo à –1,6 V/MSE durant 45 min à partir des mêmes électrolytes qu'en figure 3.3.3. A droite de (b), le spectre EDS du dépôt de Cu-Ga est présenté.

Les films de Cu-In et Cu-Ga sont électrodéposés à partir des électrolytes mentionnés précédemment à –1,6 V/MSE durant 45 min. Le dépôt de Cu-In (Figure 3.3.4a) est moins dense et plus dendritique, avec des dendrites de 4 µm de long. Le dépôt de Cu-Ga (Figure 3.3.4b) consiste en une couche partiellement dendritique de 1,5 µm avec présence de dendrites plus grandes de façon dispersée. Une morphologie dendritique peut être un avantage pour les étapes suivantes de recuit et de sélénisation: la réactivité est exacerbée grâce à la grande surface en contact avec l'atmosphère de recuit ; de plus, la structure poreuse peut permettre une relaxation des contraintes.

L'analyse chimique réalisée par fluorescence X indique des rapports atomiques en Cu/In proche de 1 et Cu/Ga proches de 2. Ainsi le précurseur Cu-In peut être réalisé avec ces conditions d'électrodépôt pour réaliser des cellules $CuInSe_2$. L'analyse EDS est utilisée pour estimer le taux d'oxygène présent dans le dépôt (Figure 3.3.4b à droite): typiquement 5 at% d'O sont trouvés, ce qui indique la présence d'un faible contenu en oxyde/hydroxyde d'In et de Ga.

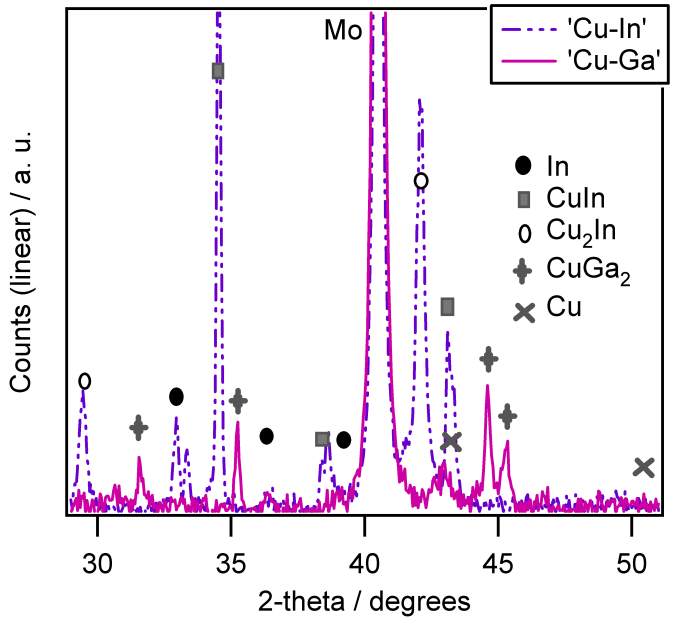


Figure 3.3.5. Diffractogrammes de Rayons X de couches de Cu-In (en pointillés) et de Cu-Ga (ligne pleine) électrodéposées sur substrat Mo à –1,6 V/MSE durant 45 min à partir des mêmes électrolytes qu'en Fig. 3.3.3.

La structure cristalline a été examinée par diffraction de rayons X (anticathode de cuivre $\lambda_{K\alpha}$ = 0,15406 nm). La figure 3.3.5 présente les diffractogrammes des couches électrodéposées.

Pour le dépôt de Cu-In sur substrat Mo, la phase CuIn est prédominante, avec aussi la présence de Cu_2In, une faible proportion d'In pur et pas de Cu. Pour le dépôt de Cu-Ga sur substrat Mo, la phase $CuGa_2$ est mise en évidence, de même qu'une petite proportion de Cu pur.

Les résultats de diffraction de rayons X montrent la formation de composés intermétalliques : Cu_2In, CuIn, $CuGa_2$. En effet, les données thermodynamiques prédisent leur possible formation. Différents composés Cu-In peuvent se former à température ambiante avec des contenus en In variant entre 33 et 50 at% d'In d'après le diagramme de phase Cu-In (cf. Figure 3.3.1). Par exemple, un composé proche de Cu_2In (phase "η") a une énergie libre de formation (de Gibbs) de –23,3 kJ/mol [24]. $CuGa_2$, la seule phase intermétallique du système Cu-Ga à température ambiante d'après son diagramme de phase (cf. Figure 3.3.2) a une énergie de Gibbs ΔG de −27 kJ/mol [25].

C. Discussion sur les phases présentes

Le décalage du potentiel de Nernst avec l'énergie libre de formation du composé est donné par l'équation 1.16, adaptée ici pour des composés Cu_yM_z (M désigne l'In ou le Ga):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{3F}\ln([M^{3+}]) - \frac{\Delta G}{3zF} = E_{eq} - \frac{\Delta G}{3zF} \qquad \textit{Eq. 3.3.1}$$

Pour le composé Cu_2In (z = 1, ΔG = –23,3 kJ/mol), un décalage de potentiel de 80 mV est calculé, par rapport au potentiel de Nernst. Un décalage de 50 mV est de même calculé pour le composé $CuGa_2$ (z = 2, ΔG = –27 kJ/mol). Le dépôt d'In et de Ga peut ainsi être légèrement facilité grâce à l'énergie de formation des composés intermétalliques. Des facteurs cinétiques doivent également avoir un effet: la nucléation de l'In et du Ga sur les sites de Cu peut être facilitée par rapport à la nucléation sur le substrat Mo. En effet, bien que le substrat

Mo soit décapé dans l'ammoniaque avant l'expérience, il peut être recouvert d'une fine couche d'oxyde, générant une surtension plus importante pour l'électrodépôt des métaux.

Lors du balayage retour sur les voltammogrammes (Figure 3.3.3), des pics liés à l'oxydation d'In ou Ga sont observés. Dans le cas de l'In, les mesures de composition du film déposé à –1,6 V montre un rapport Cu/In proche de 1. Ceci est en accord avec les aires relatives des pics 1 et 3. Dans le cas du Ga, malgré le rapport Cu/Ga proche de 1, il y a seulement un pic avec de faibles densités de courant (voir échelle élargie dans la figure 3.3.3b), à cause de l'oxydation chimique ou la passivation du Ga. Jovic et al. [20] ont mis en évidence, dans le cas de l'électrodépôt de composés intermédiaires ou intermétalliques que chaque phase ou composé avait son propre pic d'oxydation. Comme les pics observés ne correspondent pas aux métaux non alliés In ou Ga, ils doivent être liés à une phase intermédiaire Cu-In (pic 3) et au composé intermétallique $CuGa_2$ (pic 4).

Dans le cas de l'oxydation d'In dans ce système Cu-In, il y a un décalage proche de +0,3 V si on compare le potentiel du pic au potentiel de l'oxydation du métal pur. Cela ne peut être attribué à un système réversible, avec un décalage du potentiel d'équilibre dû à la formation des composés binaires, puisque le décalage observé est bien plus grand qu'attendu par les calculs de thermodynamique à l'équilibre (10 à 50 mV). Cela est probablement lié au fait que les phases In et In-Cu sont piégées avec du Cu, qui tend à se déposer à la surface jusqu'à –0,4 V/MSE lors du balayage retour vers les potentiels plus positifs, rendant l'oxydation sélective cinétiquement lente. Cette considération est également valable pour le pic 4 attribué à l'oxydation du Ga à partir d'une phase $CuGa_2$.

3.3.3. Etude détaillée du dépôt d'alliage Cu-Ga

Le système binaire Cu-Ga a été étudié dans différents électrolytes et à différents potentiels. L'électrolyte sulfate étant instable en présence d'une forte concentration en ions gallium, l'électrolyte chlorure a été également étudié.

A. Etude comparative dans deux électrolytes support en fonction du potentiel

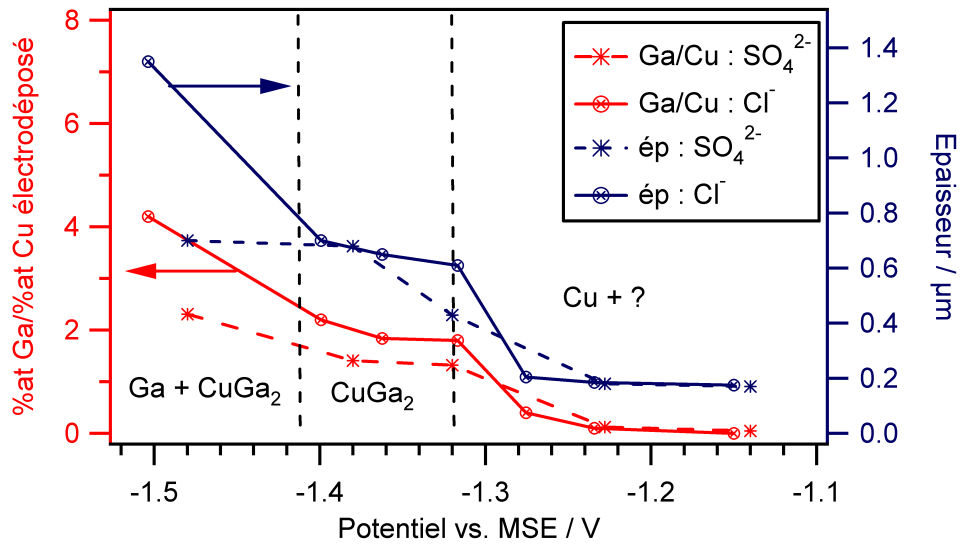


Figure 3.3.6. Evolution du rapport %at. Ga / %at. Cu (ordonnée gauche) et de l'épaisseur (ordonnée droite) après 30 min de dépôt en fonction du potentiel. Les études sont menées dans deux électrolytes contenant 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$, 1 mM $CuSO_4$, pH 2,2 , l'un comprenant 0,4 M NaCl, l'autre 0,2 M Na_2SO_4.

La figure 3.3.6 présente l'évolution du rapport atomique Ga/Cu et de l'épaisseur des dépôts en fonction du potentiel. Pour des potentiels E > -1,25 V, seul le Cu est déposé, et l'épaisseur déposée est d'environ 200 nm. Pour des potentiels entre –1,25 et –1,3 V, le Ga commence à être inséré quel que soit l'électrolyte. Pour des potentiels entre –1,3 et –1,4 V, le rapport Ga/Cu est proche de deux, et l'épaisseur déposée est d'environ 0,65 µm. Cela correspond effectivement à la formation du composé $CuGa_2$. A des potentiels inférieurs à –1,4 V, la quantité de Ga déposée augmente fortement lorsque le potentiel diminue. Cela peut correspondre au dépôt de Ga métallique, simultanément au dépôt de $CuGa_2$. Ce dépôt de Ga métallique semble plus inhibé en milieu sulfate, car le rapport Ga/Cu se maintient autour de 2 avec des potentiels plus négatifs.

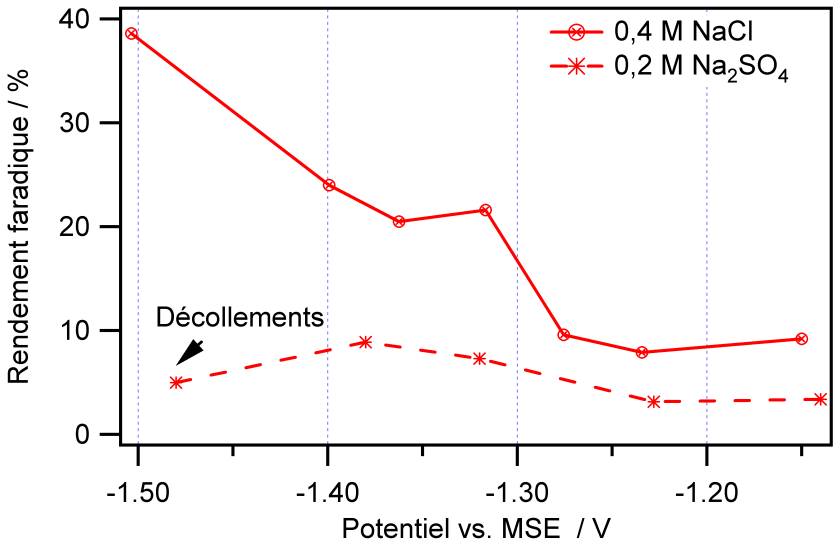
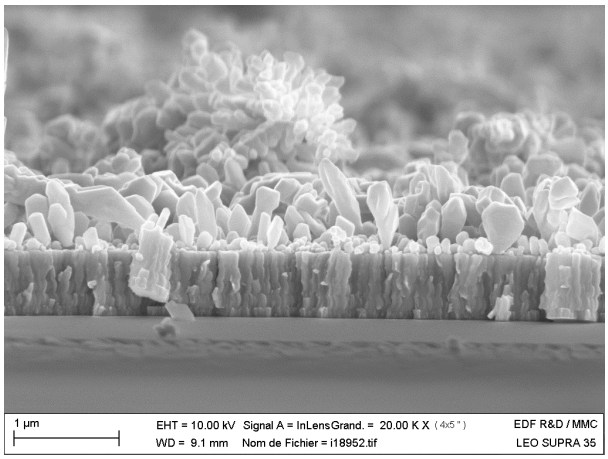
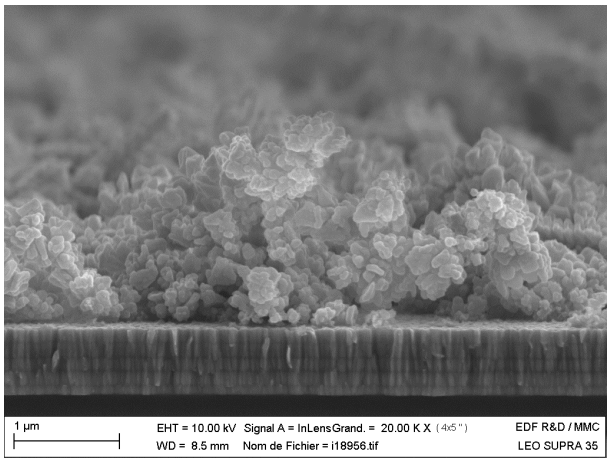


Figure 3.3.7. Evolution du rendement faradique du dépôt en fonction du potentiel et de l'électrolyte.

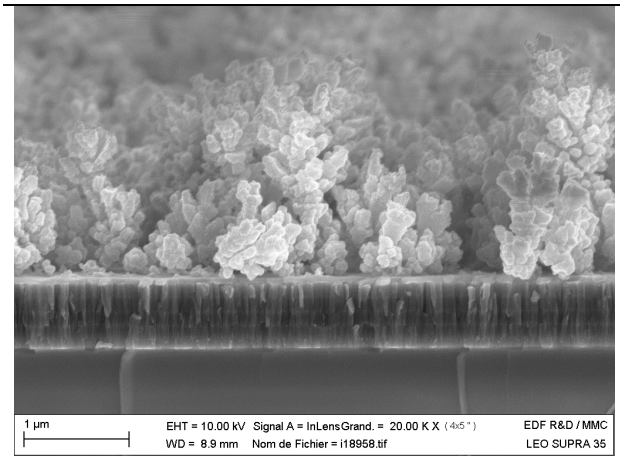
Contrairement aux compositions et aux épaisseurs, les rendements faradiques sont très différents selon l'électrolyte utilisé (Figure 3.3.7). En milieu chlorure, le rendement faradique est au minimum égal à 8% pour un dépôt de cuivre à –1,23 V, il augmente soit avec l'augmentation du potentiel (car le courant de réduction des protons diminue), soit avec la diminution du potentiel, car le Ga est peu à peu inséré dans le dépôt. Le rendement faradique atteint 40% à un potentiel de –1,5 V. En milieu sulfate, le rendement faradique est globalement deux fois plus faible. Il n'est que de 3% au minimum et augmente à 9% au niveau du domaine de formation de $CuGa_2$. A des potentiels plus négatifs, des décollements sont observés. Ces décollements sont aussi observés en milieu chlorure, mais de façon moins importante.



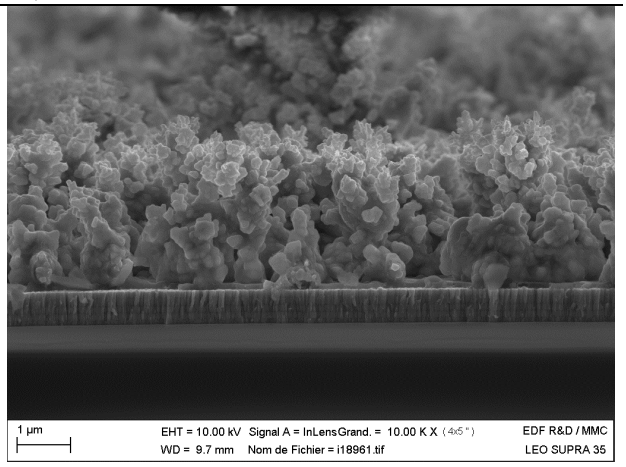
-1,15 V



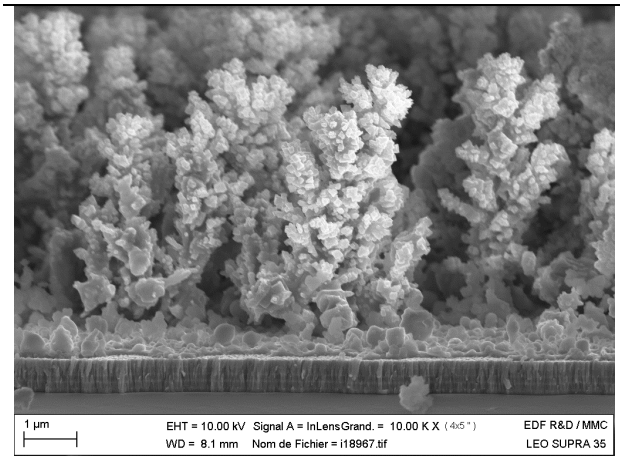
-1,23 V



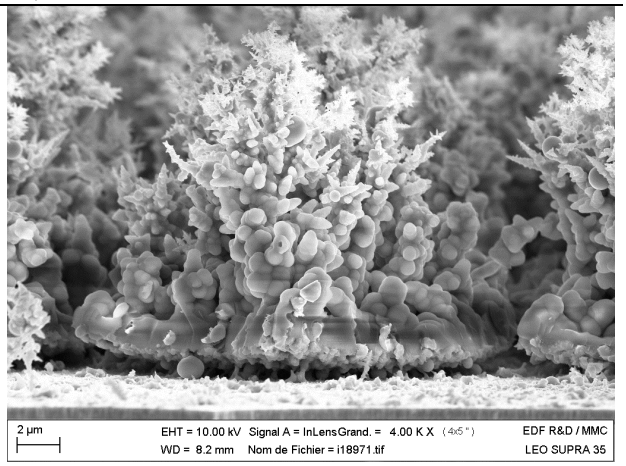
-1,28 V



-1,32 V



-1,4 V



-1,5 V

Figure 3.3.8. Micrographies en section de couches de $CuGa_2$ électrodéposées à différents potentiels pendant 45 min en milieu chlorure.

La figure 3.3.8 présente l'évolution de la morphologie des couches en fonction du potentiel de dépôt. A –1,15 V seul le Cu est déposé, avec une morphologie assez dense mais un début de croissance dendritique. A –1,23 V, la croissance est bien plus dendritique. A –1,28 et –1,32 V, le dépôt est plus dense : cela correspond à la formation de $CuGa_2$. Pour des potentiels inférieurs, le dépôt devient à nouveau plus dendritique, et tend à se décoller vers la

base : en effet des gouttes de Ga métallique (caractérisées par EDS) sont présentes à la base, et rendent le dépôt peu adhérent.

Le dépôt est plus dendritique en milieu chlorure qu'en milieu sulfate (voir figure 3.3.4) : ce changement de morphologie sera étudié dans le prochain chapitre sur le système Cu-In-Ga.

B. Influence du citrate

La figure 3.3.9 présente la morphologie obtenue après l'ajout d'ions citrates en solution, en milieu chlorure. Le dépôt prend une morphologie bien particulière sous forme d'écailles (qui n'est pas observée en milieu sulfate-citrate). L'analyse EDS (d) indique la présence d'oxygène.

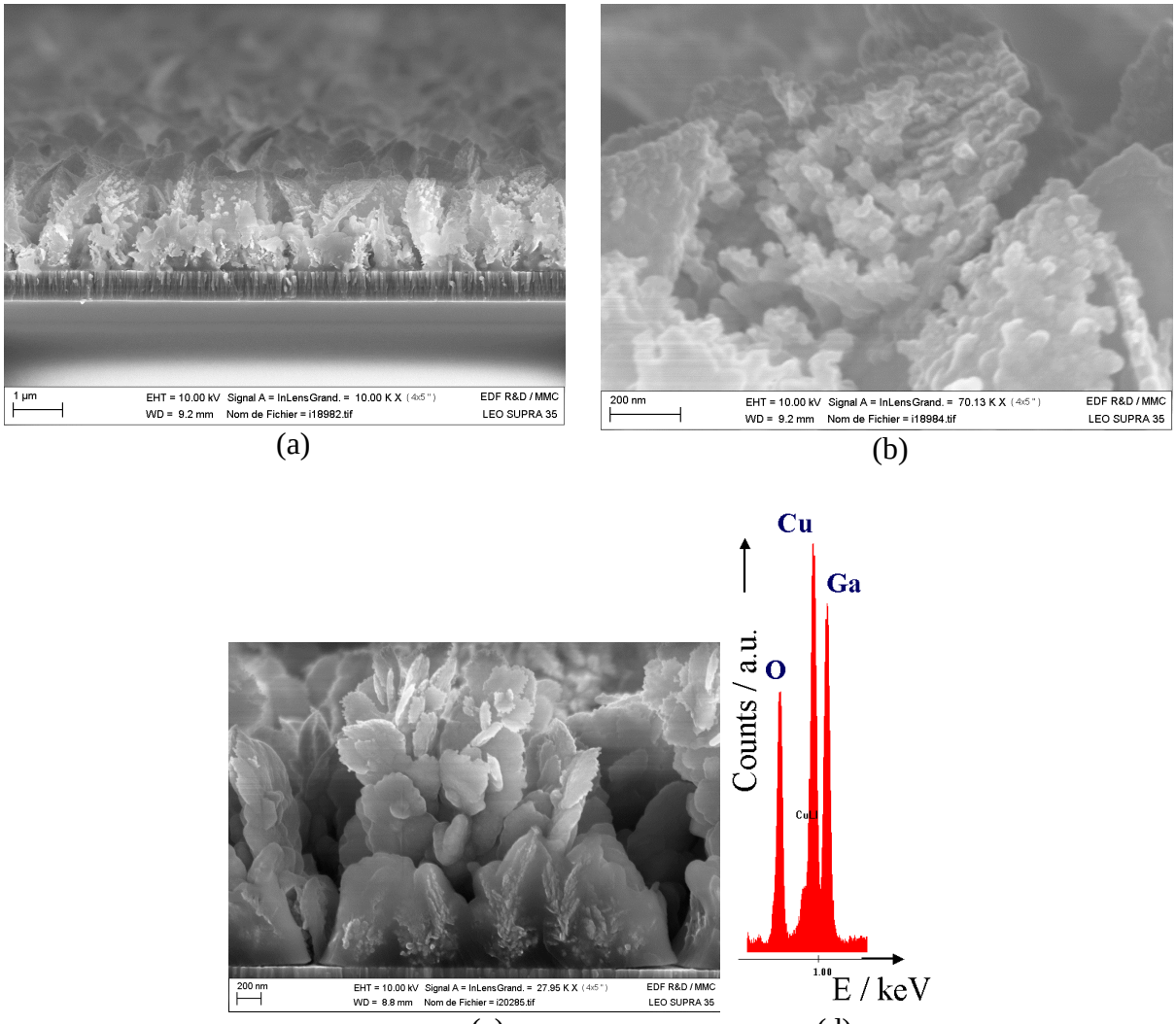
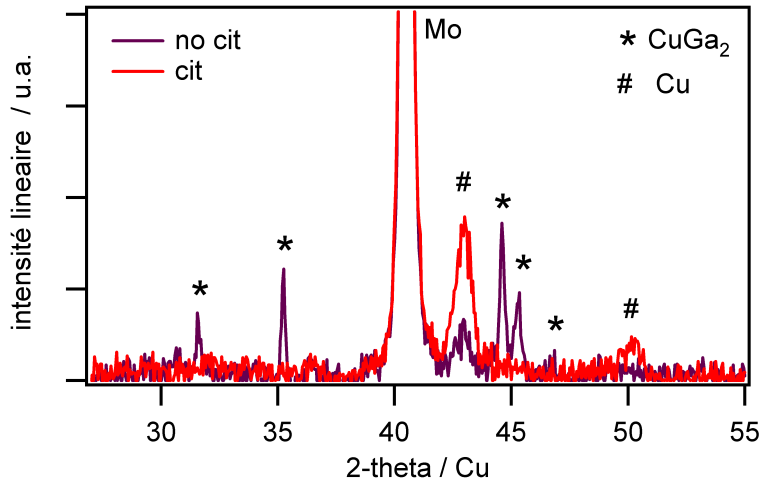
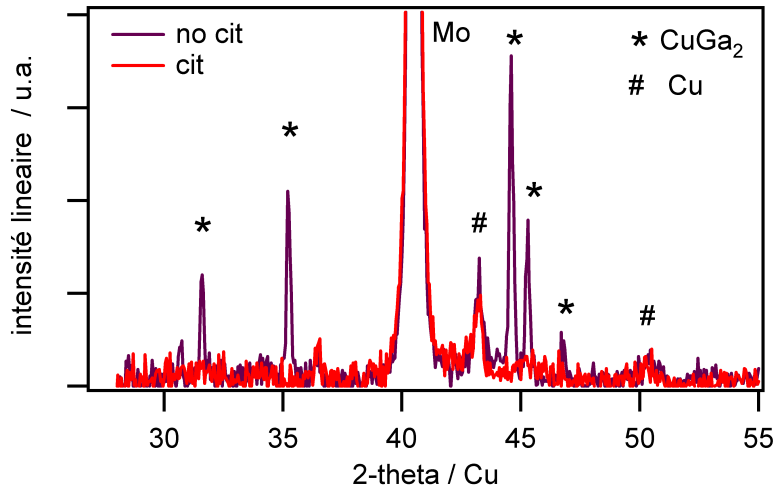


Figure 3.3.9. Morphologie d'un dépôt avec un électrolyte contenant 0,4 M de NaCl et 3 mM de citrate de sodium:
(a)(b) Cu(II) 0,5 mM ; Ga(III) 10 mM ; -1,32 V ; pH 2,2
(c) Cu(II) 1 mM ; Ga(III) 16 mM; -1,4 V ; pH 2,15
(d) analyse EDS correspondant à la figure (c)



(a) 0,13 M Na_2SO_4



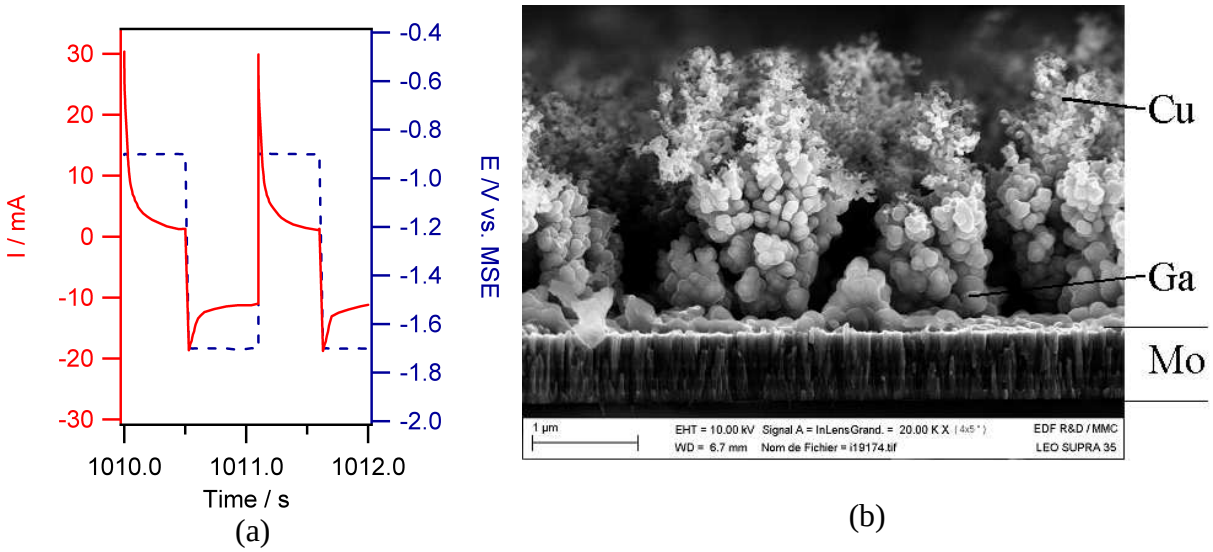
(b) 0,4 M NaCl

Figure 3.3.10. Diffractogrammes des dépôts dans différents électrolytes (a) sulfate avec et sans citrate à –1,6 V durant 45 min ; (b) chlorure avec citrate à –1,4 V durant 45 min.

Les diffractogrammes en milieu sulfate et chlorure avec présence de citrate ne mettent pas en évidence de phase $CuGa_2$ bien cristallisée contrairement aux dépôts depuis des électrolytes sans citrate (Figure 3.3.10 a et b). Le citrate semble donc défavoriser la formation de $CuGa_2$.

C. Essai de potentiels pulsés

La figure 3.3.11a représente les conditions utilisées. Une séquence d'impulsions (ou potentiel en créneaux) est appliquée : -0,9 V pendant 600 ms puis –1,7 V pendant 500 ms. Un dépôt à –0,9 V permet de déposer du cuivre de façon dense (non dendritique) alors qu'un dépôt à –1,7 V permet d'insérer du Ga. Ces potentiels sont choisis symétriques autour d'un potentiel moyen est de –1,3 V, ce qui correspond à un électrodépôt de $CuGa_2$ en milieu chlorure (figure 3.3.8). Les densités de courant observées décroissent (en valeur absolue) exponentiellement après chaque application de potentiel, puis se stabilisent à la fin du palier. La morphologie du dépôt obtenu est présentée en figure 3.3.11b. L'analyse par Fluorescence X permet de mesurer un rapport Ga/Cu =1,6, et une épaisseur de dépôt de 390 nm. La morphologie obtenue est similaire à celle obtenue en mode potentiostatique à –1,5 V. Une ségrégation entre le cuivre, très dendritique vers le haut du dépôt, et le gallium, plus dense et globuleux vers la base, est constatée par analyse EDS.



(a) (b)

Figure 3.3.11.

(a) impulsions de potentiel imposées (-0,9/-1,6 V/MSE, 0,6/0,5s) et courant résultant, dans un électrolyte à pH 1,7 contenant 0,5 mM Cu(II) ; 16 mM Ga(III) et 0,4 M NaCl.

(b) morphologie du dépôt obtenu après 30 min.

Dans ces conditions, le dépôt par impulsions de potentiel ne permet pas de réduire le caractère dendritique du dépôt. Pour éviter le contrôle par transport de matière du dépôt de cuivre, des impulsions plus courtes au potentiel le plus négatif sont nécessaires.

D. Précurseur pour cellules à base de $CuGaSe_2$

D'après les études précédentes, l'électrolyte préférable pour réaliser des précurseurs Cu-Ga pour cellules à base de $CuGaSe_2$ est un électrolyte sans citrate. Nous avons utilisé un électrolyte chlorure (dans lequel les rendements faradiques sont plus élevés et qui est plus stable), pour lequel un potentiel d'électrodépôt de –1,4 V est adapté. Pour ajuster le rapport Ga/Cu autour de 1, la concentration en Cu(II) a été augmentée et la concentration en Ga(III) diminuée. Dans ces conditions, la morphologie du dépôt obtenu est assez dense (Figure 3.3.12).

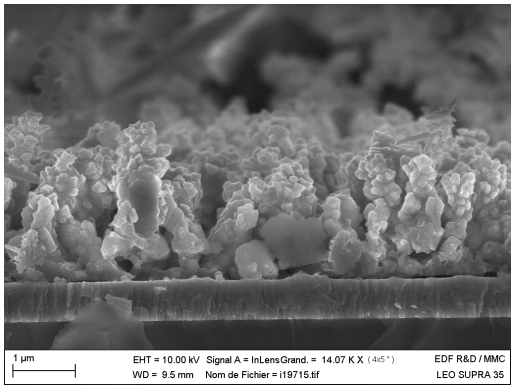


Figure 3.3.12. Morphologie d'un dépôt avec un rapport Cu/Ga=1 : électrodépôt réalisé à -1,4 V/MSE, avec un électrolyte contenant 2 mM Cu(II), 8 mM Ga(III), 0,4 M NaCl; à pH 2,2, sans citrate.

3.3.4. Conclusion

L'étude électrochimique et par diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence la formation de phases binaires intermétalliques telles que CuIn, Cu_2In, $CuGa_2$. Dans le cas du système Cu-In, lors du balayage retour anodique, la réoxydation des phases CuIn et Cu_2In se manifeste par la présence de pics caractéristiques, différents des pics caractérisant la phase In et la solution solide α (Cu). Dans le cas du dépôt Cu-Ga, le $CuGa_2$ est mis en évidence par diffraction de rayons X, mais un pic caractéristique est également légèrement visible sur le voltammogramme en oxydation, ce qui n'est pas le cas des autres phases contenant du Ga, que ce soit le Ga pur ou l'oxyde/hydroxyde de gallium.

Le système Cu-Ga a été étudié plus spécifiquement : l'étude en fonction du potentiel montre que le $CuGa_2$ se dépose bien par un mécanisme « UPD (under-potential deposition)» en sous-potentiel par rapport au potentiel de dépôt du Ga, grâce à l'énergie de formation du composé. L'ajout d'ion citrate vient inhiber cette formation.

Dans les deux cas, des rapports Ga/Cu ou In/Cu proches de 1 peuvent être obtenus, avec des morphologies plus ou moins denses. Ces précurseurs de composition adéquate peuvent permettre de réaliser des cellules solaires à base d'absorbeurs $CuGaSe_2$ ou $CuInSe_2$ après sélénisation lors du recuit. La morphologie dendritique peut être à la fois un atout, grâce à la forte réactivité engendrée, et un inconvénient pour avoir un absorbeur bien dense et homogène.

3.4. Etude électrochimique du système ternaire Cu-In-Ga

L'électrodépôt du composé ternaire Cu-In-Ga a été majoritairement étudié par deux équipes : Kois et Ganchev à pH 5 [26, 27] et Aksu et Pinarbasi en milieu basique [28]. Aucune investigation des phases présentes n'est clairement présentée, par conséquent il est difficile de déterminer sous quelle forme le Ga ou l'In est inséré. Comme les analyses par DRX sur les dépôts d'alliages binaires Cu-In et Cu-Ga l'ont montré, différentes phases sont distinguées. Les cinétiques de sélénisation sont influencées par la nature de ces phases [29, 30].

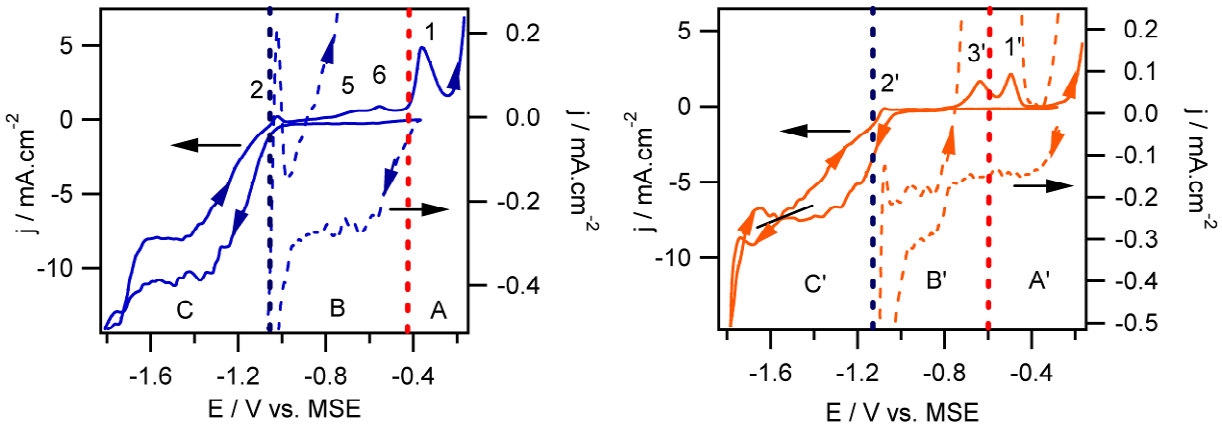
Dans un premier temps, l'influence de l'électrolyte support et du citrate sur les phases et la morphologie est analysée. Puis les paramètres permettant le contrôle de la composition sont présentés. Une étude préliminaire dans le but de contrôler la morphologie est effectuée. Enfin quelques considérations pour une orientation plus industrielle sont introduites.

3.4.1. Influence de la nature de l'électrolyte support

Les trois types d'électrolytes support ont été étudiés (Tableau 2.4) : des électrolytes sulfate (El-1) et chlorure (El-2), et un électrolyte mixte sulfate/chlorure (El-3). Ils contiennent (sauf indication contraire) 1 mM $CuSO_4$, 0,9 mM $In_2(SO_4)_3$ et 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$. L'effet de l'ajout de 3 mM de citrate de sodium sera discuté dans le paragraphe 3.4.2.
Sur la base des expériences précédentes, un potentiel de –1,4 V vs. MSE est nécessaire pour déposer le Ga de manière significative. Un pH égal à 2,15 est utilisé. L'électrolyte El-1 est instable dans ces conditions, des précipités liés au gallium apparaissent au bout de plusieurs semaines : les études sont donc menées dans la semaine qui suit la préparation de l'électrolyte.

A. Voltammétrie

De même que pour les systèmes binaires Cu-In et Cu-Ga, les phases peuvent être analysées par étude voltammétrique complétée d'une étude des dépôts par diffraction des rayons X. Dans le chapitre précédent, la formation favorisée d'espèces binaires telles que CuIn, Cu_2In, $CuGa_2$ a été mise en évidence. Avec la présence simultanée d'In(III) et de Ga(III), et une faible concentration en Cu(II), la formation de ces espèces binaires doit être compétitive, à moins que des espèces ternaires soient formées. Il est donc intéressant, comme pour les systèmes Cu-In, et Cu-Ga, d'analyser les phases présentes dans le dépôt.



(a) Cu-In-Ga (électrolyte sulfate) (b) Cu-In-Ga (électrolyte chlorure)

Figure 3.4.1. Courbes de voltammétrie cyclique (vitesse de balayage 5 mV s^{-1}) du système Cu-In-Ga à pH 2.15 avec les électrolytes supports :

(a) El-1 (0,13 M sulfate)

(b) El-2 (0,4 M chlorure)

L'échelle élargie sur la droite montre le comportement dans les domaines où la densité de courant est faible. Les lignes pointillées verticales rouge et bleu représentent les potentiels rédox des couples Cu(II)/Cu et In(III)/In respectivement. Dans le cas de l'électrolyte chlorure (b), le couple Cu(I)/Cu est alors représenté.

La figure 3.4.1 montre les voltammogrammes obtenus pour le système Cu-In-Ga avec les différents électrolytes supports : sulfate (a) et chlorure (b).

Dans l'électrolyte à base de sulfate (Figure 3.4.1a), le balayage aller met en évidence le dépôt de cuivre (domaine B, voir en échelle élargie) et la réduction des protons (domaine C). Sur la courbe de balayage retour, plusieurs pics d'oxydation sont observés : le pic 1 est attribué à l'oxydation du Cu, le pic 2 à l'oxydation d'In métal non allié (comme pour la figure 3.2.8). De plus, deux pics, nommés 5 et 6, sont présents. Il est probable que ces pics sont associés à l'oxydation sélective d'In depuis différentes phases Cu-In (comme pour le pic 3, figure 3.3.3a), qui peuvent aussi inclure du Ga ici.

La figure 3.4.1b présente un voltammogramme effectué avec l'électrolyte support chlorure. Premièrement, deux vagues sont visibles à une polarisation assez faible (voir l 'échelle élargie), correspondant au dépôt du cuivre. En effet dans ce cas, l'espèce intermédiaire Cu(I) est stabilisée, grâce à la formation prédominante du complexe $CuCl_2^-$, ce qui résulte en une réduction du cuivre en deux vagues à un électron.

Puis, comme dans l'électrolyte sulfate, une vague de réduction à fortes densités de courant est présente (domaine B'). La densité de courant limite de réduction des protons (8 mA cm^{-2}) est plus faible que dans l'électrolyte sulfate (12 mA cm^{-2}), ce qui est lié à l'absence d'effet tampon pH du couple HSO_4^-/SO_4^{2-}.

Lors du balayage retour (au niveau du domaine B'), un petit pic (pic 2') lié à l'oxydation de l'In non allié est présent. Le décalage du pic de dissolution de l'In peut s'expliquer par la complexation de l'In(III) par les ions chlorure, ce qui facilite son oxydation (on peut en effet calculer un potentiel redox modifié à –1,14 V/MSE).

Ensuite, deux pics d'oxydation sont présents à des potentiels moins négatifs. Le premier pic (pic 3') est probablement lié à l'oxydation sélective d'indium d'une phase Cu-In (avec présence possible de Ga). Finalement l'oxydation du Cu est visible (pic 1'). Ce pic d'oxydation est ici décalé à environ –0,6 V, suite à la stabilisation du cuivre (I) en solution.

L'aire du pic 1' est deux fois plus faible que celle du pic 1, avec seule la réoxydation du Cu en Cu(I) mise en évidence.

La nature de l'électrolyte support, sulfate ou chlorure, a donc une influence marquée sur le voltammogramme.

B. Analyse structurale des dépôts

B.1. Diffractogrammes

Les films de Cu-In-Ga sont déposés à partir des différents électrolytes à –1,4 et –1,6 V/MSE durant 45 min. Le tableau 3.4.1 résume les compositions des dépôts obtenus.

Potentiel	**Electrolyte sulfate**	**Electrolyte chlorure**
-1,4 V/MSE	Cu/(In+Ga) = 0,95 Ga/(In+Ga) = 0,05	Cu/(In+Ga) = 0,81 Ga/(In+Ga) = 0,17
-1,6 V/MSE	Cu/(In+Ga) = 0,77 Ga/(In+Ga) = 0,23	Cu/(In+Ga) = 0,27 Ga/(In+Ga) = 0,65 *Très peu adhérent*

Tableau 3.4.1. Compositions des dépôts à différents potentiels dans les deux électrolytes (dans la gamme d'incertitudes de +/-0,04).

Les dépôts réalisés à –1,6 V/MSE avec un électrolyte sulfate et à –1,4 V/MSE avec l'électrolyte chlorure ont des compositions comparables, proche de la composition visée. Ces films sont analysés plus précisément. De même que pour les systèmes binaires, la teneur en oxygène est estimée par analyse EDS dans ces couches. Elle est typiquement de 5 at%, ce qui est probablement lié à une augmentation du pH de surface et à une précipitation partielle.

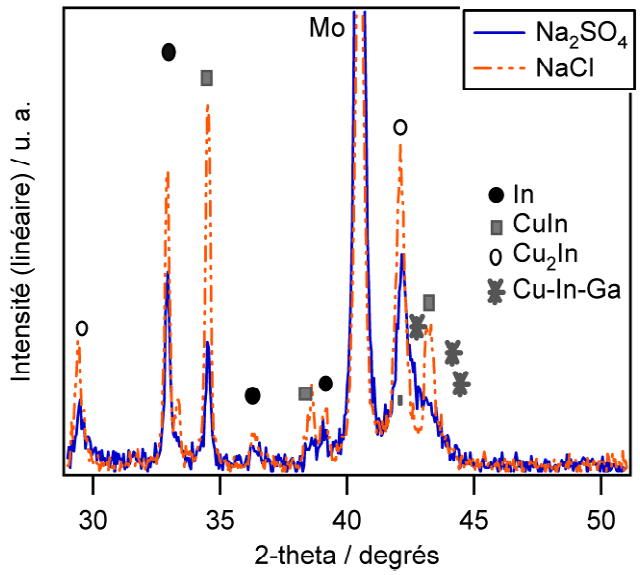


Figure 3.4.2. Diffractogrammes des couches déposées pendant 45 min dans les solutions à base d'électrolyte support sulfate (El-1) à –1,6 V/MSE ou chlorure (El-2) à –1,4 V/MSE. Composition proche de : Cu/(In+Ga)=0,8 ; Ga/(In+Ga)=0,2.

La figure 3.4.2 présente les diffractogrammes des couches déposées dans les différentes solutions. Dans le cas du dépôt de Cu-In-Ga à partir d'un électrolyte sulfate, les phases suivantes sont caractérisées : In, CuIn et Cu_2In, et en faibles proportions, une phase indéterminée Cu(In,Ga), car certains pics de diffraction sont présents à des positions intermédiaires entre celles des pics relatifs aux phases Cu_2In, CuIn et $CuGa_2$. A partir d'un électrolyte chlorure, les phases formées sont similaires, avec la prédominance des phases CuIn, In et Cu_2In dans des proportions comparables.

B.2. Discussion

Dans le paragraphe 3.3, des phases spécifiques Cu-In et le composé $CuGa_2$ ont été mises en évidence dans les dépôts et cela peut être corrélé aux pics d'oxydation décalés de l'In et du Ga sur les voltammogrammes. Dans cette partie, il semble aussi y avoir une corrélation claire entre les résultats de diffraction (Figure 3.4.2) et les mesures électrochimiques (voir Figure 3.4.1), en particulier avec l'électrolyte sulfate, déjà étudié en bains partiels. Chaque phase peut être associée à un pic d'oxydation. Premièrement, le pic 2, de même que dans la figure 3.2.8, s'associe à l'oxydation d'une phase In non alliée. Ensuite, deux phases de Cu-In, Cu_2In et CuIn, sont formées d'après les diffractogrammes. Ces phases contiennent différentes teneurs en Cu, ce qui peut induire lors du balayage retour du voltammogramme différents pics d'oxydation. Si une phase Cu-In contient un plus grand pourcentage de Cu (et donc supposée plus noble), l'oxydation sélective de l'In dans cette phase devrait avoir lieu à des potentiels plus élevés, par rapport à une phase moins riche en Cu (et donc moins noble). Un comportement similaire a été observé précédemment pour des alliages Cu-Cd [20]. Ainsi, sur le balayage retour, l'In de la phase pauvre en cuivre s'oxyde à un potentiel plus négatif (pic 5, qui peut être associé à la phase CuIn) que l'In issu de la phase plus riche en cuivre (pic 6, qui peut être associé à la phase Cu_2In).

La connaissance et la maîtrise des répartitions en phases In ou Cu-In est importante. En effet, d'après Liu et al. [30], le contenu en phases In ou Cu-In déterminerait les phases obtenues après recuit, soit le composé $CuInSe_2$ (avec ségrégation de Ga) soit le composé chalcopyrite quaternaire $Cu(In,Ga)Se_2$.

Cependant, les voltammogrammes comme les diffractogrammes n'apportent pas ou peu d'information sur les phases contenant du Ga. En effet, aucun pic d'oxydation du Ga n'est clairement mis en évidence sur les courbes de balayage anodique, comme cela a déjà été observé, et la phase $CuGa_2$ n'est pas observée ici par diffraction contrairement au cas de la couche binaire Cu-Ga. Le dépôt de Ga est peut-être métallique, comme pour le cas de l'électrodépôt de Ga (où le Ga(III) était le seul métal électroactif en solution). Les phases contenant du Ga peuvent aussi inclure des oxydes ou hydroxydes, qui sont amorphes ou peu cristallisés. Des observations au MEB peuvent permettre d'éclaircir ce point.

C. Analyse chimique et morphologie

C.1. Composition

Pour cette étude, le potentiel appliqué est de –1,4 V vs. MSE pour tous les électrolytes. L'utilisation d'un potentiel de –1,4 V au lieu de –1,6 V peut permettre de limiter le contrôle diffusionnel de la réduction des protons. Ainsi le pH local à l'interface augmente peu et par conséquent la formation de précipités hydroxydes à l'interface est limitée. La composition des différents électrolytes a été adaptée pour obtenir la composition visée : Ga/(In+Ga) ~ 0,3 et Cu/(In+Ga) ~ 1. Le tableau 3.4.2 présente les compositions adaptées.

Dans un électrolyte sulfate, des concentrations plus importantes en sels d'In(III) et de Ga(III) sont nécessaires pour atteindre cette composition par rapport à l'électrolyte basé sur les ions chlorure. L'électrolyte El-1 est d'autant plus instable que la concentration en Ga(III) est plus élevée. Les dépôts réalisés avec El-1 présentent une teneur en oxygène plus importante que précédemment (environ 8 %at), alors que les dépôts réalisés avec El-2 ne contiennent que peu d'oxygène (1% at, limite de détection de l'analyse EDS), grâce aux concentrations en Ga plus faibles.

Electrolyte (n° et composition)	**$CuSO_4$ (mM)**	**$In_2(SO_4)_3$ (mM)**	**$Ga_2(SO_4)_3$ (mM)**
El-1. 0,13 M Na_2SO_4	1	0,9	16
El-2. 0,4 M NaCl	1	0,6	4
El-3. 0,1 M Na_2SO_4, 75 mM NaCl	1	0,8	8

Tableau 3.4.2. Les différentes compositions d'électrolyte.

Du point de vue thermodynamique, les ions chlorure semblent défavoriser le dépôt, car les constantes de complexation sont plus importantes qu'avec les ions sulfate, excepté pour les ions gallium (cf. paragraphe 3.1). Avec une concentration croissante en ions chlorure (>10 mM), l'espèce $CuCl_2^-$ va être progressivement stabilisée. Ceci influe certainement sur la cinétique de dépôt du cuivre par rapport aux dépôts d'indium et de gallium.

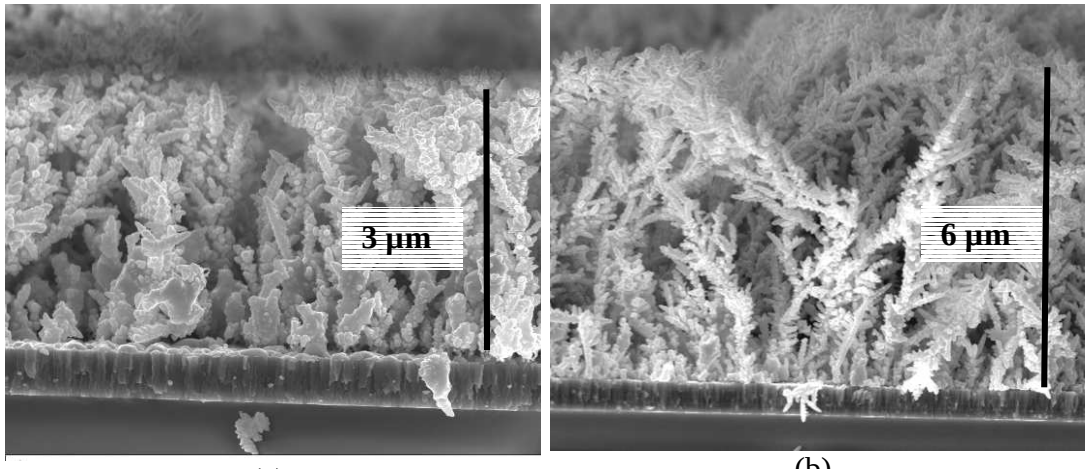
C.2. Rendement faradique

Les rendements faradiques de dépôt ont été estimés dans les cas de l'électrolyte sulfate et de l'électrolyte chlorure (Tableau 3.4.3), avec les mesures de masse et de composition obtenues par fluorescence de rayons X. Le rendement faradique est inférieur à 10% dans les deux cas et plus faible dans le cas de l'électrolyte sulfate (5%), par suite des courants de réduction des protons plus importants.

Electrolyte	**Masse déposée (mg/cm^2)**	**Cu (%m)**	**In (%m)**	**Ga (%m)**	**$Q_{calculé}$ (C/cm^2)**	**$Q_{mesuré}$ (C/cm^2)**	**Rendement faradique (%)**
El-1. Na_2SO_4 0,13M	0,47 ± 0,02	38 ± 0,5	49 ± 0,5	12 ± 0,5	1,36 ± 0,11	27,5 ± 1,5	5,0 ± 0,6
El-2. NaCl 0,4 M	0,38 ± 0,02	38 ± 0,5	45 ± 0,5	15 ± 0,5	1,09 ± 0,09	12,3 ± 0,7	8,9 ± 1,1

Tableau 3.4.3. Rendements faradiques effectifs calculés à partir des analyses par fluorescence X et des quantités d'électricité après 45 min de dépôt à –1,4 V/MSE. Le rendement "effectif" inclut aussi la perte de dépôt non adhérent lors du rinçage.

C.3. Morphologie



(a) (b)

Figure 3.4.3. Micrographies MEB en coupe du précurseur électrodéposé avec un électrolyte support sulfate El-1 (a), et un électrolyte chlorure El-2 (b) pour une même composition de dépôt.

La nature de l'électrolyte a une influence sur la morphologie. La figure 3.4.3 présente des micrographies MEB en coupe des dépôts dans différents électrolytes. Les dépôts sont constitués de dendrites, comme les dépôts précédents de Cu, Cu-In et Cu-Ga. Il est préférable que ce caractère dendritique reste modéré, pour éviter des hétérogénéités macroscopiques et une faible adhérence. Le dépôt est considéré comme modérément dendritique pour des épaisseurs de dépôts de l'ordre de 2 µm, ce qui est l'épaisseur visée de l'absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$ après sélénisation (sachant que la quantité de dépôt correspond à une épaisseur équivalente dense d'environ 600 nm).

Les observations des dépôts montrent une homogénéité plus importante et un caractère dendritique plus faible dans le cas d'un électrolyte sulfate (a) par rapport à un électrolyte chlorure (b). Il y a plusieurs explications possibles :

1. Le mécanisme de réduction en Cu en présence d'ions chlorure peut s'effectuer par un intermédiaire CuCl adsorbé. L'adsorption préférentielle de Cl^- sur les orientations cristallographiques (110) va favoriser une croissance préférentielle dans cette direction [31], conduisant à un dépôt plus dendritique.
2. Un dégagement d'hydrogène plus important dans l'électrolyte sulfate (dû à l'effet tampon à pH 2) pourrait modifier l'hydrodynamique, ce qui diminuerait la polarisation effective, donc réduirait la croissance dendritique [32]. La contrepartie de ce deuxième effet est que le rendement faradique diminue (cf. Tableau 2.4.3).
3. L'augmentation des concentrations en solution peut changer le régime de dépôt, avec diminution du contrôle par transfert de matière (en particulier pour l'In), ce qui peut modifier la morphologie.

Considérant tous ces effets possibles, un taux modéré en ions Cl^- est choisi pour les expériences suivantes de sélénisation (El-3), pour permettre un dépôt suffisant de Ga à des concentrations modérées pour obtenir un électrolyte stable, et avec un meilleur rendement faradique (avec $[Cl^-]$ qui augmente), avec des hétérogénéités limitées et une morphologie plus compacte (avec $[Cl^-]$ qui diminue). L'El-3 est stable, et la morphologie obtenue avec El-1 (Fig. 3.4.3a) est conservée. Par contre, 5 %at d'oxygène sont typiquement détectées par analyse EDS dans le dépôt.

D. Discussion

Un électrolyte mixte sulfate/chlorure a donc été choisi pour concilier les avantages des deux électrolytes support, en particulier l'insertion de Ga à faible potentiel et le meilleur rendement faradique en milieu chlorure, et la morphologie plus dense en milieu sulfate.

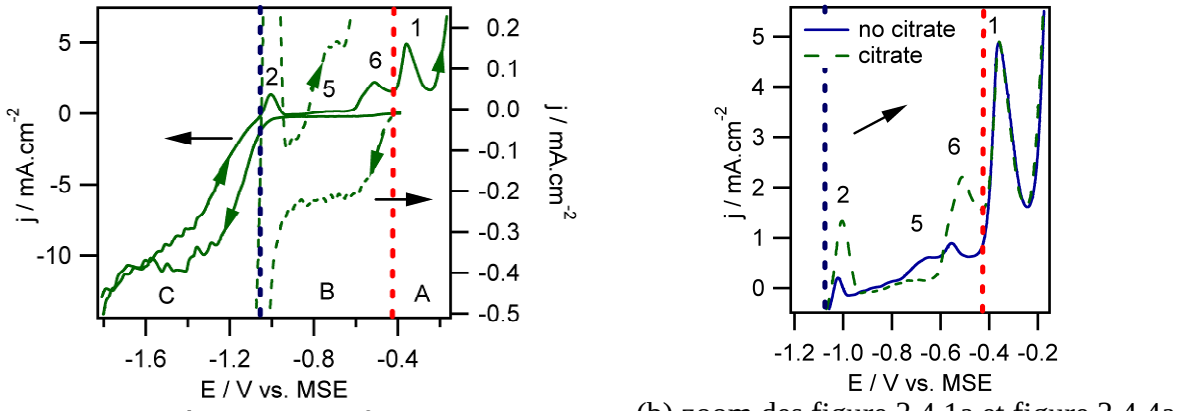
L'analyse des phases est importante pour déterminer les mécanismes de dépôts, mais également pour pouvoir prédire les phénomènes qui se produiront lors des étapes suivantes de recuit. De même que pour les systèmes Cu-In et Cu-Ga, il y a une bonne corrélation entre les résultats de l'étude voltammétrique et ceux de diffraction. Les phases Cu_2In, CuIn, In sont clairement mises en évidence, de même qu'une possible phase Cu-In-Ga, et la phase Ga observée au microscope à balayage. Le composé $CuGa_2$ n'est pas observé, ce qui n'est pas surprenant étant donné la teneur bien plus faible en Ga par rapport au système Cu-Ga. La présence accrue des phases In et Ga est prévisible également : pour un dépôt pauvre en cuivre, les phases formées ne peuvent pas être seulement des phases binaires avec le cuivre, si l'on observe les diagrammes de phases correspondant. Les mêmes phases sont mises en évidence pour les deux électrolytes supports (chlorure ou sulfate), avec une polarisation plus faible en milieu chlorure, ce qui pourrait s'expliquer par un mécanisme de dépôt différent, via un intermédiaire Cu(I).

3.4.2. Influence du citrate

L'influence de l'ajout de citrate de sodium est étudiée ici. Nous avons déjà observé précédemment que l'ion citrate complexe le Ga^{3+} (paragraphe 3.1). Il pourrait également avoir le rôle de tampon pH à l'interface, et ainsi éviter la précipitation d'hydroxydes. Des analyses sont nécessaires pour confirmer ou non cette hypothèse.

L'analyse voltammétrique et par diffraction de rayons X met en évidence les différentes phases incluant du Cu et de l'In. Une étude complémentaire avec observations MEB est nécessaire pour déterminer l'influence du citrate sur les phases incluant du Ga.

A. Influence du citrate sur la répartition des phases Cu-In formées



(a) Cu-In-Ga (électrolyte sulfate-citrate) (b) zoom des figure 3.4.1a et figure 3.4.4a

Figure 3.4.4. Courbes de voltammétrie cyclique dans les mêmes conditions que pour la figure 3.4.1a : (a) après ajout de 3 mM de citrate de sodium,
(b) zoom sur la partie anodique des courbes de la figure (a) et de la figure 3.4.1 (a).

Les mesures présentées ci-dessus sont obtenues à partir des électrolytes décrits dans le paragraphe précédent (3.4.1).

La figure 3.4.4a montre un voltammogramme obtenu après ajout de 3 mM de citrate de sodium dans l'électrolyte sulfate (le pH est ajusté à la même valeur que précédemment : 2,15 avec H_2SO_4). Pour le balayage aller, aucune différence significative n'est mise en évidence par rapport à la figure 3.4.1a. La figure 3.4.4b superpose les parties anodiques des courbes avec et sans citrate. Lors de ce balayage retour, le pic d'oxydation de l'In non allié (pic 2) a augmenté par rapport à la figure 3.4.1a. Le pic 5 est réduit de façon importante. Le pic 6 est plus prononcé.

Le Cu-In-Ga est ensuite électrodéposé en mode potentiostatique à –1,6 V/MSE à partir de l'électrolyte avec citrate. L'ajout de citrate n'a pas une influence marquée sur la morphologie générale ou sur la composition à -1,6 V/MSE. Les phases sont analysées par diffraction de rayons X (Figure 3.4.5).

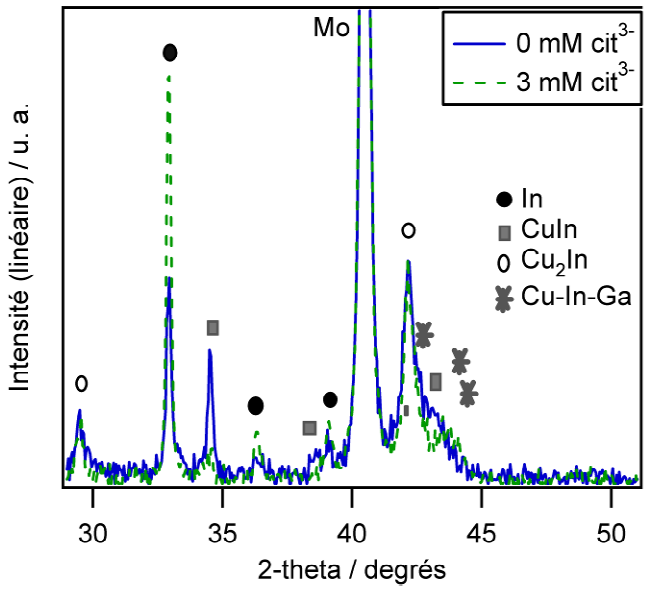


Figure 3.4.5. Diffractogrammes des couches déposées à –1,6 V/MSE pendant 45 min dans l'électrolyte sulfate avec ou sans 3 mM de citrate

Pour une couche Cu-In-Ga déposée à partir d'un électrolyte sulfate où 3 mM de citrate sont ajoutés, le dépôt contient essentiellement de l'In pur, avec la phase Cu_2In et une phase supposée Cu-In-Ga dans les mêmes proportions qu'en l'absence de citrate. La phase CuIn est très peu visible. Des variations d'amplitudes similaires sont observées sur les voltammogrammes et sur les diffractogrammes avec l'ajout de citrate. En particulier, la proportion de la phase CuIn est plus faible (diffractogramme de la figure 3.4.5), et le pic 5 a une amplitude plus faible (voir zoom dans la figure 3.4.4b), ce qui est en accord avec notre interprétation du paragraphe 3.4.1.B2. De même, la proportion en phase In dans la figure 3.4.5 varie similairement à l'intensité du pic 2 (Figure 3.4.4b), ce qui confirme l'attribution du pic 2 à l'In non allié.

Pour la formation des composés CuIn et Cu_2In, comme pour le système Cu-In, le dépôt d'indium est favorisé par le co-dépôt sous contrôle diffusionnel du cuivre, ce qui est similaire au phénomène d'UPD de l'indium sur le cuivre. Cependant, dans notre cas, le dépôt est effectué à des potentiels plus négatifs, hors du domaine de potentiels de l'UPD, ce qui permet également le dépôt d'In pur, avec un électrolyte pauvre en cuivre.
La présence de citrate semble défavoriser la formation du composé CuIn. Une hypothèse est que le citrate s'adsorbe à la surface, bloquant le mécanisme type UPD de réaction favorisée de l'In sur le Cu. Selon Horkans *et al.* [33], des additifs niveleurs industriels s'adsorbant fortement bloquent l'UPD de Sn/Pb sur le Cu. Le citrate pourrait avoir un effet similaire à ces agents niveleurs. Ceci expliquerait donc la prédominance de phases pures In ou Cu ou de phases riches en Cu (Cu_2In) et la présence amoindrie de CuIn dans le dépôt en présence de citrate.

B. Effet sur le dépôt de Ga

L'effet de l'ajout de citrate sur le dépôt de Ga est peu marqué dans l'électrolyte sulfate (El-1) ou l'électrolyte mixte (El-3) choisis. De l'oxygène subsiste dans les dépôts (de l'ordre de 5 %at). Par contre, il est particulièrement visible avec un électrolyte support chlorure (El-2 : 0,4 M NaCl). Ce milieu est complètement non tamponné, donc la variation de pH à l'interface peut être importante. Le milieu est enrichi en Ga(III) pour mettre clairement en

évidence l'effet sur le dépôt du Ga. Les concentrations suivantes en ions métalliques sont utilisées: 1 mM $CuSO_4$, 0,25 mM $In_2(SO_4)_3$ et 10 mM $Ga_2(SO_4)_3$.

Voltammétrie

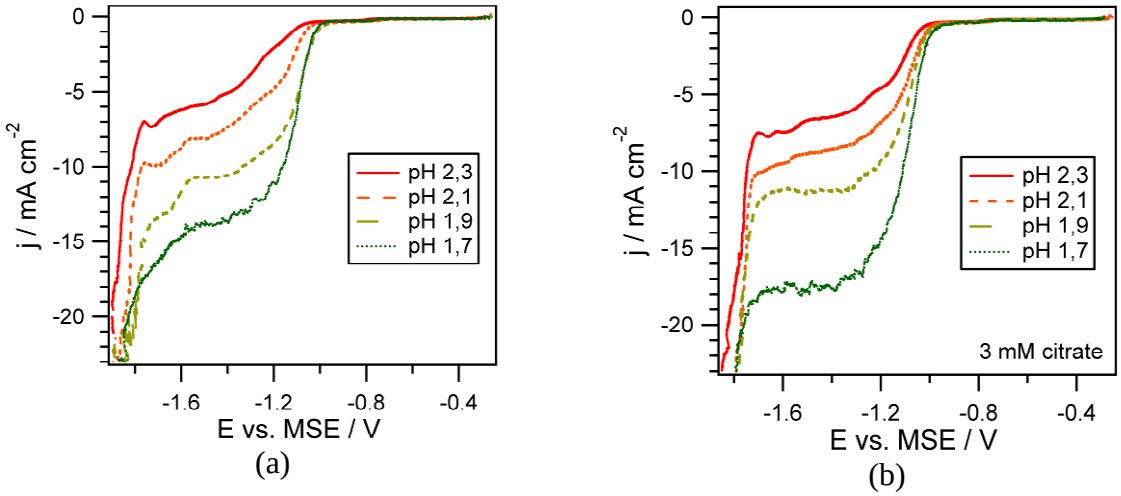


Figure 3.4.6. Courbes de polarisation à différents pH : (a) sans citrate ; (b) avec 3 mM d'ions citrate.

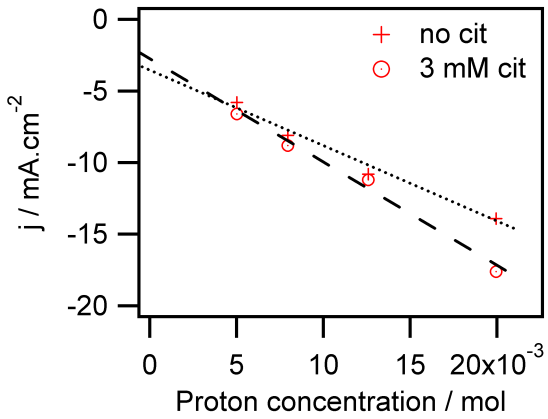


Figure 3.4.7. Evolution de la densité de courant en fonction de la concentration en protons à un potentiel de –1,5 V/MSE.

La figure 3.4.6 présente des courbes de polarisation à différents pH.
En l'absence de citrate (a), les courbes présentent un premier palier, qui varie de façon linéaire avec la concentration en protons (Fig. 3.4.7). Cette vague représente donc essentiellement la réduction des protons. Ensuite, une deuxième vague semble se dessiner à des potentiels inférieurs à –1,6 V. Celle-ci est peut-être liée à la réduction de Ga(III). Le potentiel de dépôt de Ga très négatif (-1,55 V) peut s'expliquer par le fait que l'on réduit des espèces hydroxylées. En effet, le milieu n'est pas tamponné, et les variations de pH peuvent impliquer un dépôt d'oxyde/hydroxyde de gallium. Pour réduire cet oxyde, il est nécessaire d'appliquer des potentiels plus négatifs (voir le diagramme de Pourbaix du Ga, paragraphe 3.2). Il est possible que le Ga(III) s'accumule à la surface sous forme d'oxyde/hydroxyde, puis l'augmentation de courant à potentiel inférieur correspond à la réduction de cette espèce.

Avec l'ajout de 3 mM de citrate (Fig. 3.4.6b), la densité de courant de diffusion des protons augmente légèrement et la deuxième vague de dépôt à –1,6 V n'est presque plus visible. Le pKa du couple H_3cit/H_2cit^- vaut 3,1, la solution est partiellement tamponnée grâce

aux protons issus des acides citriques, ce qui explique l'augmentation de courant. De plus, pour des pH supérieurs à 3, le citrate peut complexer le Cu(II) (voir le paragraphe 3.1, et les figures 3.1.1a et 3.1.3a), ce qui joue sur la chimie et le pH de l'interface. Dans ce cas, le citrate peut inhiber l'accumulation d'hydroxyde/oxyde de gallium à l'interface. Ceci peut expliquer que la réduction du Ga(III) est moins visible, avec le fait que les densités de courant de réduction des protons sont plus importantes et donc masquent les autres vagues. De même avec le citrate, la densité de courant varie de façon linéaire avec la concentration en protons (Figure 3.4.7).

Dépôts

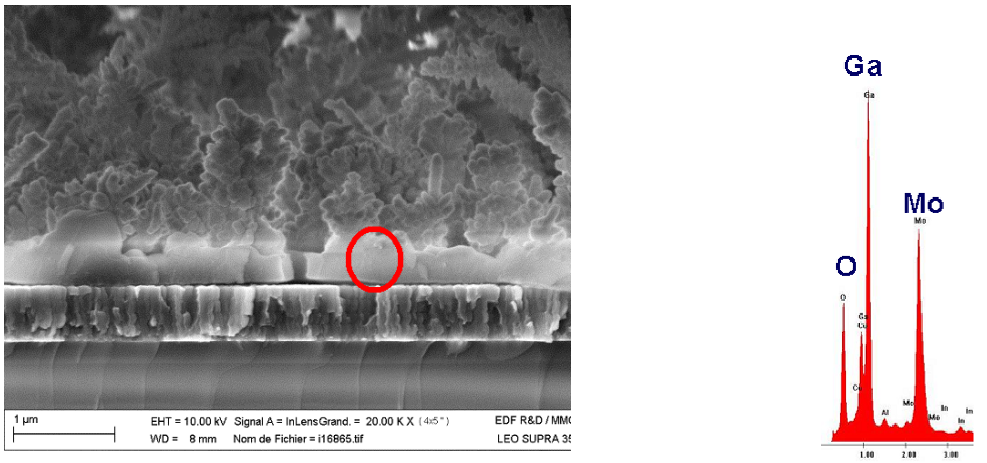
Les considérations précédentes supposent un dépôt d'oxydes/hydroxydes dans certaines conditions. Pour confirmer ces hypothèses, des dépôts ont été effectués avec et sans citrate en solution. Les conditions et la composition obtenue sont présentées dans le tableau 3.4.4.

Echantillon	**Potentiel / $V_{/MSE}$**	**Citrate / mM**	**Ga/(In+Ga)**	**Cu/(In+Ga)**
a	-1,35	0	0,50	1,05
b	-1,45	3	0,49	1,08
c	-1,45	0	0,70	0,66

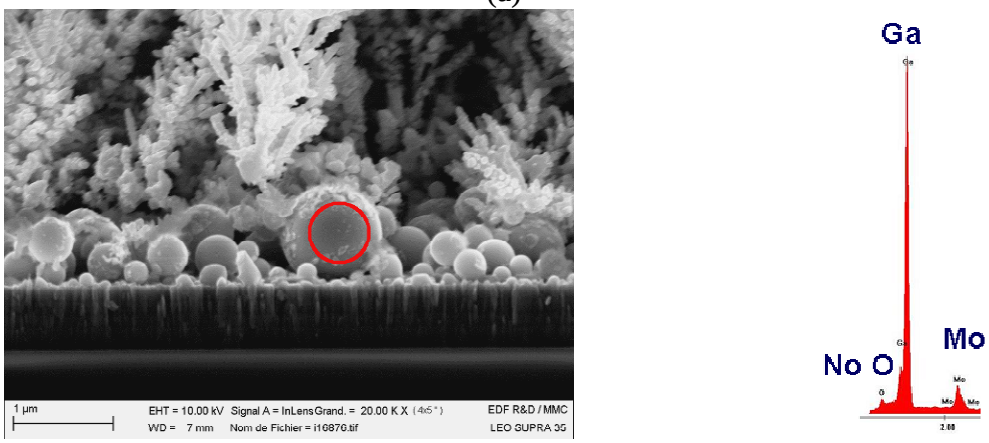
Tableau 3.4.4. Compositions des échantillons avec et sans citrate (mesures par Fluorescence X), -1,45 V/MSE

Les dépôts (a) sans citrate à –1,35 V et (b) avec citrate à –1,45 V ont la même composition en Cu, In, Ga. Sans citrate à –1,45 V/MSE, une grande quantité de Ga est inséré dans le dépôt (c). Avec ajout de citrate, le Ga(III) est partiellement complexé par les ions citrate, avec formation de Ga(cit) avec une constante de stabilité égale à $7{,}9.10^{12}$ (cf. paragraphe 3.1.1, et [34]). Cette complexation, ainsi qu'une possible inhibition du dépôt d'oxydes/hydroxydes de gallium, cause le décalage cathodique d'environ 0,1 V qui est observé pour le dépôt de Ga.

Les observations MEB (Figure 3.4.8) mettent en évidence des différences pour une même composition de dépôt. Dans le cas d'un dépôt sans citrate (a) : le Ga se dépose en une couche dense riche en oxydes. Avec ajout de 3 mM de citrate (b), le Ga est déposé sous forme de Ga métallique, ce qui est mis en évidence par la formation de gouttelettes caractéristiques (le point de fusion du Ga est de 29°C en conditions standard). Ceci s'explique soit par un effet tampon des ions citrate à l'interface, soit par l'effet complexant des citrates pour les ions Ga(III), qui dans les deux cas empêche la formation des oxydes/hydroxydes. Ces observations confirment en partie nos interprétations des phénomènes observés sur les courbes de polarisation (Figure 3.4.6). Cet effet du citrate n'a pas été clairement mis en évidence en milieu sulfate.



(a)



(b)

Figure 3.4.8. Micrographies MEB en section de couches de Cu-In-Ga électrodéposées:
(a) sans agent complexant, E = -1,35 V/MSE
(b) 3 mM citrate, E = -1,45 V/MSE;
1 mM Cu(II); 0,5 mM In(III); 20 mM Ga(III); pH 2,2-2,3.
A la droite des images, analyse EDS de la zone encerclée.

C. Concentrations élevées en citrate

Des essais ont été effectués à plus grande concentration en citrate, à différents pH (acide ou basique), mais dès que la concentration en citrate dépasse celle des ions Ga(III), le dépôt de Ga n'est plus observé. La forme Ga(cit) est l'unique forme complexe entre le Ga^{3+} et le citrate au pH considéré (2,2). En utilisant les équations 1.14 et 1.15 (première partie, II.1.3), un décalage du potentiel d'équilibre jusqu'à –0,3 V à forte concentration en citrate (3 M) peut être calculé. Le potentiel de dépôt est décalé trop négativement, hors du domaine de stabilité du solvant. De plus, comme évoqué au paragraphe précédent, le citrate inhiberait la formation du composé $CuGa_2$ (paragraphe 3.3.3.B).

D. Conclusion sur l'effet du citrate

L'ajout de citrate n'a pas d'influence visible sur la morphologie générale (même caractère dendritique). Par contre, un effet sur les phases formées est constaté : en particulier la formation d'oxydes/hydroxydes est limitée, en milieu chlorure, ce qui est un effet positif en vue d'un dépôt sans impuretés d'oxygène. Cependant sa présence en trop forte concentration

limite le dépôt de Ga, et diminue la formation de composés intermétalliques (CuIn, $CuGa_2$) favorables à une sélénisation plus homogène. C'est pourquoi sa concentration dans le bain a été limitée à 3 mM.

3.4.3. Contrôle de la composition

Le rapport Cu/(In+Ga) doit se situer entre 0,69 et 0,98 et le rapport Ga/(In+Ga) entre 0,21 et 0,38 pour obtenir les meilleurs absorbeurs CIGS [35] dans le cas de la co-évaporation. Dans notre cas, une gamme de composition un peu plus large peut être explorée, avec des rapports Cu/(In+Ga) entre 0,5 et 1,1 et Ga/(In+Ga) entre 0,1 et 0,5.

L'électrolyte mixte El-3 (Tableau 3.4.2) est utilisé dans ce paragraphe, avec 3 mM de citrate de sodium, ce qui nous permet d'obtenir à pH 2,15, après une polarisation à –1,6 V/MSE, une composition cible : Cu/(In+Ga) ~ 0,9 et Ga/(In+Ga) ~ 0,3. Il est nécessaire de déterminer les paramètres les plus pertinents à modifier pour influer sur cette composition de manière contrôlée.

A. Effet du potentiel de dépôt

A.1. Considérations préliminaires

Supposons les dépôts d'In et Cu contrôlés par la diffusion (suite à la surtension importante). Reprenons l'équation *2.23*. Dans le domaine de contrôle par la diffusion, on peut supposer $C_{M^{n+}}^{x=0} = 0$ et $nFD_{M^{n+}} / \delta$ constant dans les conditions utilisées. Par conséquent, les relations suivantes sont obtenues, en supposant un système normal régulier d'après la classification de Brenner [36] :

$$j_{In}=k_{In}[In(III)] \text{ et } j_{Cu}=k'_{Cu}[Cu(II)] \text{ avec k et k' constantes.}$$

D'après la loi de Faraday (cf. *Eq. 2.26*), la quantité de métal déposée est proportionnelle au courant de réduction de l'ion correspondant. Une relation linéaire entre les compositions du film et de la solution est donc attendue, dans des conditions de contrôle diffusionnel.

Des écarts à la linéarité peuvent s'expliquer soit par un contrôle mixte transfert de charge/transport de matière (pour le dépôt d'In par exemple), en particulier aux potentiels les moins négatifs, soit par des phénomènes « anormaux », qui peuvent par exemple être liés au dégagement d'hydrogène dans notre cas.

A.2. Résultats

La figure 3.4.9 présente l'évolution de la composition en fonction du potentiel de dépôt. Pour des potentiels supérieurs à –1,6 V, la teneur en Cu augmente avec le potentiel, alors que la teneur en In et Ga diminue. On considère que le dépôt du cuivre se réalise sous contrôle diffusionnel (j_{Cu} = constante, cf. *Eq. 2.23*). Un même rapport In/Cu dans le dépôt varie avec le potentiel, pour un même rapport In(III)/Cu(II) en solution. Ceci implique que le dépôt d'In s'effectue au moins en partie par contrôle de transfert de charge. Pour des potentiels décroissants inférieurs à –1,6 V, la teneur en Ga augmente fortement, alors que celle en In diminue fortement, la teneur en Cu diminuant légèrement. Le dépôt de Ga semble sous contrôle cinétique dans le domaine étudié ($j_{Ga} = k_1\exp(-k_2\eta)$ avec k_1 et k_2 constantes dans

le domaine étudié, cf. *Eq. 2.22*). Comme il a été observé dans le paragraphe 3.3, le dépôt d'In et de Ga est favorisé sur le Cu de façon à former des composés binaires. Avec l'In et le Ga dans un même électrolyte, il y a certainement « compétition » entre les deux espèces pour un transfert de charge sur les sites actifs de Cu, donc le dépôt favorisé de Ga avec le potentiel inhibe le dépôt d'In. Ceci n'a lieu que pour des conditions de dépôt relativement pauvre en cuivre.

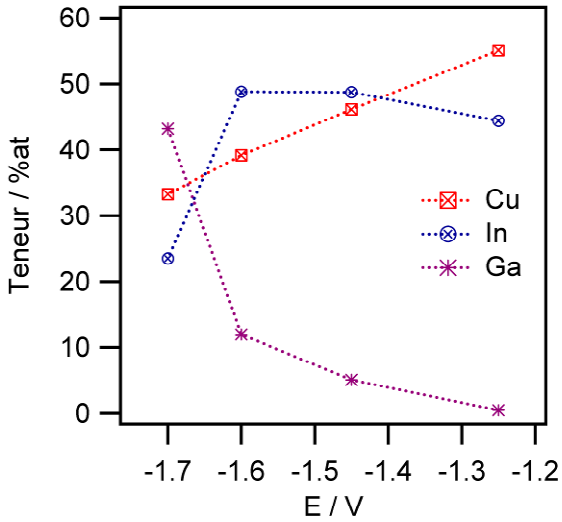


Figure 3.4.9. Evolution de la composition en fonction du potentiel (El-3, mixte, avec 0,8 mM de $In_2(SO_4)_3$, à pH 2,15, avec agitation peigne). Le tracé entre les points est juste précisé pour guider les yeux.

Le rapport In/Cu dans le dépôt peut néanmoins être contrôlé à un potentiel donné par le rapport In(III)/Cu(II) en solution, comme le montre la figure 3.4.10. La teneur en Ga peut être contrôlée par le potentiel appliqué.

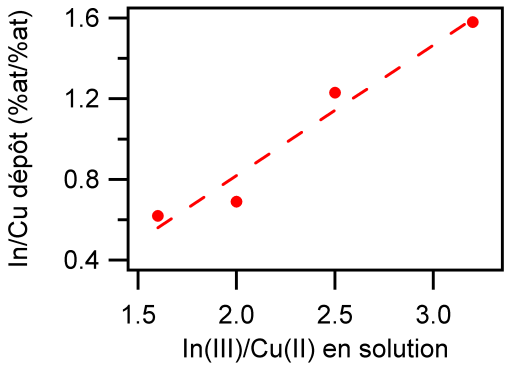


Figure 3.4.10. Evolution du rapport In/Cu dans le dépôt en fonction du rapport In(III)/Cu(II) en solution. Mêmes conditions expérimentales que précédemment, avec 0,8 mM $In_2(SO_4)_3$ et 0,5 à 1 mM $CuSO_4$ et un potentiel appliqué de –1,5 V/MSE.

Potentiel	j / mA.cm^{-2}	Epaisseur/ µm	Rendement faradique / %
-1,25	-7,6 ± 0,5	0,55 ± 0,03	5,9 ± 0,7
-1,45	-9,1 ± 0,6		4,9 ± 0,6
-1,6	-12,3 ± 0,8		3,6 ± 0,4
-1,7	-11,5 ± 0,7		4,1 ± 0,5

Tableau 3.4.5. Caractéristiques des dépôts à différents potentiels (pH = 2,15, 45 min, 0,9 mM $In_2(SO_4)_3$, 1 mM $CuSO_4$, 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$ et 3 mM citrate).

Le tableau 3.4.5 présente les caractéristiques des dépôts à différents potentiels. La densité de courant suit l'évolution prédite par l'étude voltammétrique, et le rendement faradique diminue globalement jusqu'à –1,6 V/MSE car le dégagement d'hydrogène s'amplifie, puis se maintient à –1,7 V/MSE (plateau de diffusion des protons).

B. Effet de l'agitation

L'agitation « standard » utilisée dans toutes les expériences est de 220 passages du peigne par minute. Dans ce paragraphe uniquement, cette fréquence est diminuée.

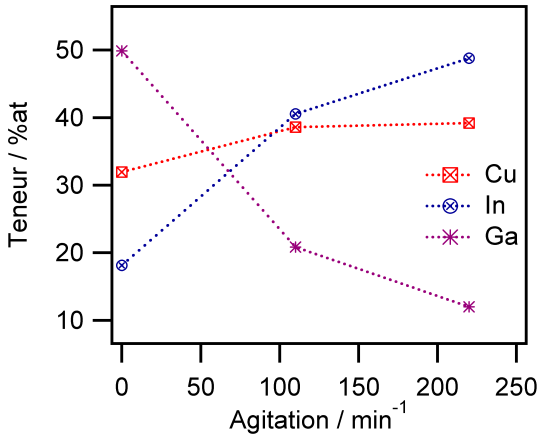


Figure 3.4.11. Evolution de la composition en fonction de l'agitation (El-3 avec 0,8 mM de $In_2(SO_4)_3$, à –1,6 V/MSE, pH 2,15, avec agitation peigne). L'unité représente le nombre de passages du peigne par minute. Le tracé entre les points est juste précisé pour guider les yeux.

La figure 3.4.11 présente l'évolution de la composition en fonction de l'agitation. La teneur en Cu augmente légèrement avec l'agitation. La teneur en In augmente de façon plus prononcée, alors que la teneur en Ga diminue avec l'agitation. Cela est en accord avec une compétition entre l'In et le Ga, et un comportement plutôt sous contrôle de transfert de charge pour le Ga, et sous contrôle de transport de matière pour l'In (à –1,6 V/MSE). En effet sous contrôle de transfert de charge, le dépôt de Ga reste constant avec l'agitation, alors que celui de Cu et d'In sous contrôle de transport de matière augmente. Donc la teneur en Ga diminue. Avec l'épaisseur du dépôt et la masse de Ga déposée analysées par Fluorescence X, il est possible de calculer une épaisseur équivalente de Ga pour confirmer ou non cette hypothèse.

Agitation (min^{-1})	j ($mA.cm^{-2}$)	Epaisseur (µm)	Epaisseur de Ga (µm)	Rendement faradique (%)
0	8,7 ± 0,6	0,24 ± 0,03	0,13 ± 0,01	2,4 ± 0,3
110	10,1 ± 0,7	0,47 ± 0,03	0,10 ± 0,01	3,8 ± 0,5
220	12,3 ± 0,8	0,55 ± 0,03	0,07 ± 0,01	3,6 ± 0,4

Tableau 3.4.6. Caractéristiques des dépôts à différentes agitations (E = -1,6 V/MSE, pH = 2,15, 45 min, 0,9 mM $In_2(SO_4)_3$, 1 mM $CuSO_4$, 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$ et 3 mM citrate). L'agitation est exprimée en passages du peigne par minute.

Le tableau 3.4.6 présente les caractéristiques des dépôts et l'épaisseur équivalente calculée de Ga. La densité de courant augmente avec l'agitation, mais de façon assez limitée. D'après la figure 3.4.7, la densité de courant est issue essentiellement de la réduction des protons. Celle-ci est en partie contrôlée par l'agitation, mais les bulles d'hydrogène viennent modifier l'hydrodynamique locale, ce qui fait que l'agitation avec le peigne a une influence relative. Les rendements faradiques restent autour de 3%. L'épaisseur de Ga augmente lorsque l'agitation diminue (la quantité de dépôt n'est pas constante) : cela ne peut être expliqué par un contrôle du dépôt de Ga par transfert de charge. Cette augmentation doit être liée à la précipitation de Ga due au changement de pH à l'interface, pH qui augmente de façon plus prononcée sans agitation. Une agitation importante est donc à maintenir pour éviter le dépôt d'oxydes/hydroxydes.

C. Effet du pH

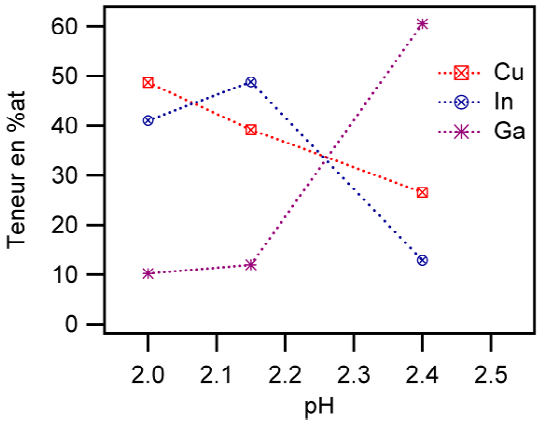


Figure 3.4.12. Evolution de la composition en fonction du pH (El-3 avec 0,8 mM de $In_2(SO_4)_3$, à –1,6 V/MSE, avec agitation peigne, 220 min^{-1}). Le tracé entre les points est juste précisé pour guider les yeux.

La figure 3.4.12 présente l'évolution de la composition en fonction du pH. La composition évolue peu entre pH 2 et 2,15. Le dépôt de Cu semble favorisé à bas pH, ce qui peut s'expliquer par une hydrodynamique plus forte due au dégagement d'hydrogène, ce qui favorise le dépôt sous contrôle diffusionnel du Cu. A pH 2,4, la teneur en Ga augmente fortement, ainsi que le rendement faradique apparent (Tableau 3.4.7). A ce pH, la formation d'oxydes/hydroxydes de gallium est certainement favorisée à la surface de l'électrode, où le pH augmente suite à la réduction des protons (cf. figures 3.1.1 et 3.1.3). Comme attendu, la densité de courant, majoritairement due à la réduction des protons, diminue avec

l'augmentation du pH. Un pH autour de 2,15 est donc idéal pour éviter le dépôt d'oxydes tout en limitant le dégagement d'hydrogène.

pH	j / mA.cm^{-2}	Epaisseur/ µm	Rendement faradique / %
2	14,2 ± 0,9	0,65 ± 0,04	3,8 ± 0,5
2,15	12,3 ± 0,8	0,55 ± 0,03	3,6 ± 0,4
2,4	8,8 ± 0,6	0,68 ± 0,04	6,8 ± 0,8

Tableau 3.4.7. Caractéristiques des dépôts à différents pH (E = -1,6 V/MSE, 45 min, 0,9 mM $In_2(SO_4)_3$, 1 mM $CuSO_4$, 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$ et 3 mM citrate).

D. Bilan

L'agitation et le pH ne peuvent être des paramètres pour contrôler la composition, car une agitation importante et un pH faible sont nécessaires pour éviter la précipitation d'oxydes/hydroxydes. Dans les conditions choisies, le rapport In/Cu dans le dépôt peut être contrôlé par le rapport In(III)/Cu(II) en solution, bien que le dépôt de l'In ne semble pas s'effectuer sous le seul contrôle de transfert de matière dans la gamme de potentiels considérée mais par un contrôle mixte transfert de charge et de matière. La teneur en Ga dans le dépôt peut être contrôlée par le potentiel appliqué, avec réajustement successif du rapport In(III)/Cu(II). Cela permet un contrôle de la composition du dépôt, par exemple pour synthétiser un dépôt riche en Cu ou pauvre en Cu (par rapport à une composition avec Cu/(In+Ga) = 1), qui résultera après sélénisation en des absorbeurs avec différentes propriétés optoélectroniques.

Avec l'électrolyte support NaCl (0,4 M), une étude comparable peut être effectuée : le comportement est globalement comparable. Les mêmes paramètres sont utilisés, avec des concentrations en ions indium et gallium ajustées à 1 mM et 8 mM respectivement.

3.4.4. Influence des paramètres de dépôt sur la morphologie

Nous avons constaté qu'un électrolyte sulfate et/ou l'augmentation des concentrations (en particulier d'In(III)) dans l'électrolyte permet d'obtenir une morphologie un peu plus dense par rapport à un électrolyte chlorure et des faibles concentrations en ions électroactifs.

La morphologie dépend des mécanismes d'électrocristallisation du dépôt. Elle est contrôlée en grande partie par le fait que le dépôt du Cu est sous contrôle de transfert de matière, à forte polarisation, ce qui engendre la croissance de dendrites.

Une morphologie dense est en général préférable ainsi que des dépôts adhérents. Néanmoins, une morphologie dendritique peut être intéressante pour favoriser une plus grande réactivité lors des recuits. Cette partie présente quelques pistes sur les paramètres contrôlant cette morphologie.

Dans tout ce paragraphe, l'électrolyte El-3 (Tableau 3.4.2) avec 3 mM de citrate est utilisé, sauf indication contraire.

A. Influence du substrat

L'électro-cristallisation initiale sur le substrat a une influence décisive sur la morphologie. Ainsi l'état initial du substrat influe. Il est possible d'étudier différents types de substrat Mo, avec différentes propriétés. Les comportements du Mo_IRDEP et du Mo_SGI, présentés au chapitre 2, sont étudiés.

La figure 3.4.13 présente les transitoires de courant lors de l'électrodépôt à –1,5 V. La densité de courant est initialement plus importante pour l'électrodépôt sur le Mo_IRDEP que sur le Mo SGI, ce qui peut s'expliquer par la plus grande rugosité du substrat Mo_IRDEP. Les densités de courant se stabilisent vers la même valeur de 9 $mA.cm^{-2}$ à la fin du dépôt.

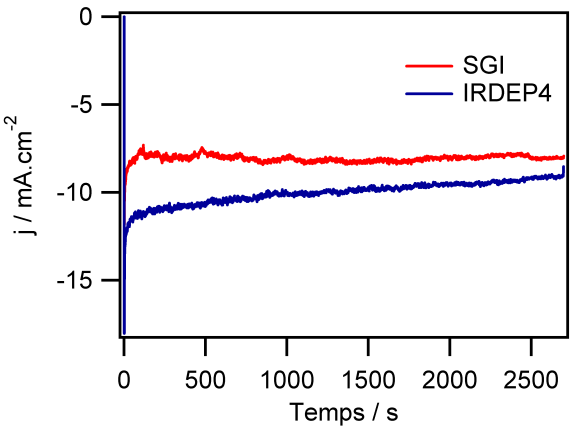


Figure 3.4.13. Transitoires de courant lors de l'électrodépôt de Cu-In-Ga à –1,5 V pendant 45 min sur substrats Mo SGI et IRDEP.

La composition de l'électrodépôt sur ces différents substrats est indiquée dans le tableau 3.4.8 (dans la gamme d'incertitudes de +/-0,04).

Épaisseur (µm)	In/Cu	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)
0,58	0,98	0,17	0,85

Tableau 3.4.8. Composition moyenne des dépôts réalisés sur les différents substrats Mo/verre

La figure 3.4.14 présente la morphologie des dépôts obtenus à différentes échelles. Dans tous les cas, les dendrites sont présentes. Cependant, pour le SGI 2008, de gros amas de dendrites se distinguent de zones plus clairsemées. Pour l'échantillon sur Mo_IRDEP, le « tapis » de dendrites est plus homogène. Ceci est à relier avec une nucléation différente sur chaque type de Mo, liée à la rugosité de surface. D'après Jubault *et al.* [37], pour un électrodépôt de $CuInSe_2$ sur ces échantillons de Mo, la nucléation est plus uniforme sur le Mo déposé en mode RF (type SGI) avec une croissance 2D puis des îlots, alors qu'elle est amplifiée sur le haut des grains dans le cas du Mo déposé en mode DC (type IRDEP) avec des îlots dès le début de la croissance. Ainsi le Mo_IRDEP présente des îlots plus nombreux que le Mo_SGI, ce qui conduirait à une croissance des dendrites plus homogène.

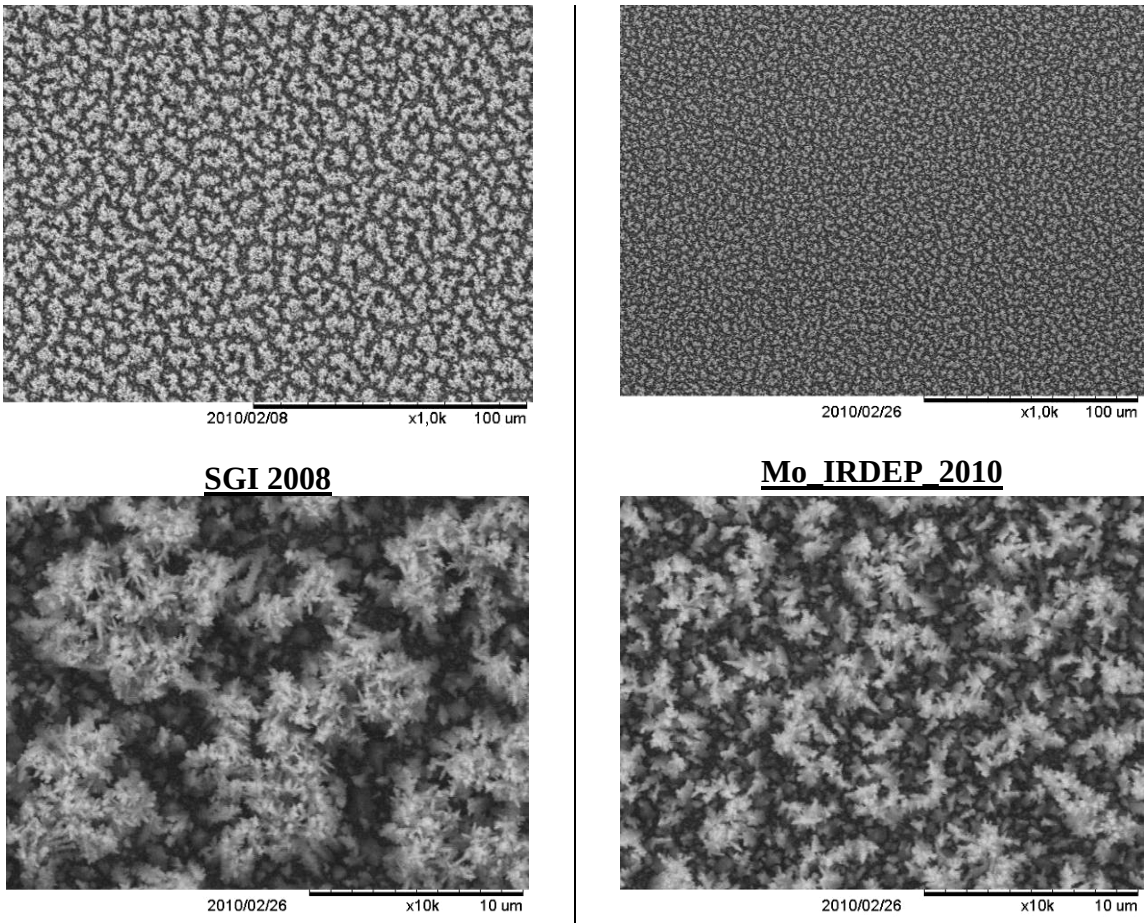


Figure 3.4.14. Morphologie des dépôts sur SGI 2008 et Mo IRDEP à deux échelles différentes.

La différence de morphologie ne semble pas très significative, néanmoins celle-ci peut s'amplifier au cours des étapes successives de préparation des cellules solaires. Une répartition homogène des dendrites permet d'éviter des courts circuits au niveau des cellules solaires.

B. Effet d'une sous-couche de Cu/ d'une impulsion initiale

La nucléation peut également être modifiée par les conditions initiales de dépôt : par l'application d'un potentiel supérieur ou inférieur au potentiel de dépôt. Calixto *et al*. [38] ont déjà reporté l'influence d'un tel pré-traitement, avec rinçage et séchage dans le cas de l'électrodépôt de $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGSe) : un potentiel de –0,9 V a été appliqué pendant une minute avant la procédure d'électrodépôt de CIGSe en une étape, à deux potentiels différents (–0,9 et –1 V/MSE pendant respectivement 20 et 50 min), le pré-traitement résultant en une amélioration de la morphologie du film de CIGSe.

Effet d'une sous-couche de Cu

Deux approches peuvent être mises en œuvre pour déposer une sous-couche de cuivre :

1. Un dépôt préalable de Cu dans un autre bain ou par une autre méthode peut être effectué, suivi d'un dépôt Cu-In-Ga standard. L'application d'un potentiel supérieur ou égal à –0,9 V/MSE entraîne le dépôt d'une couche de cuivre compacte. Lors des

essais, la couche de Cu s'est décollée lors de l'électrodépôt de Cu-In-Ga, ce qui semble lié au dégagement d'hydrogène important.

2. En utilisant directement l'électrolyte du système Cu-In-Ga, un potentiel de – 0,9 V, pour lequel seul le Cu est déposé, est d'abord appliqué pour une durée de 5 à 20 min, puis le dépôt de Cu-In-Ga est effectué à potentiel plus cathodique (typiquement – 1,6 V). Dans ce cas, peu de différences sont mises en évidence, et en particulier aucune différence détectable de morphologie générale.

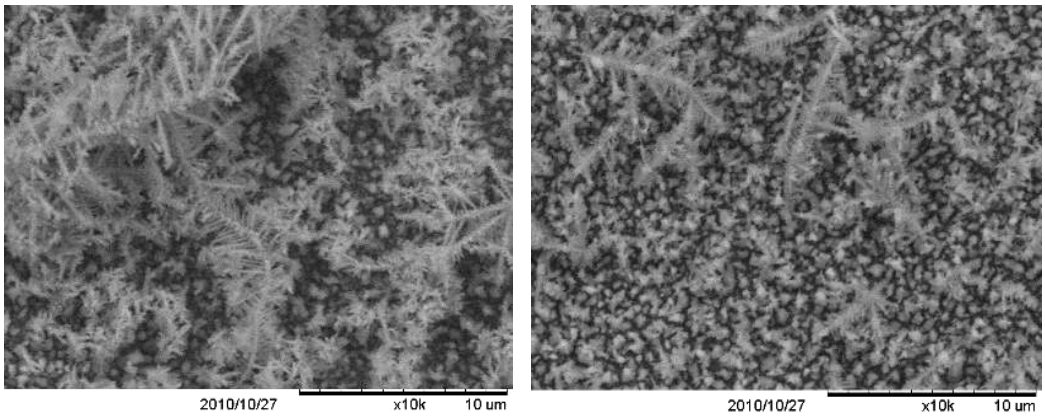
Suite à ces résultats, et suite aux observations sur les différents types de Mo, il semble plus judicieux d'appliquer un potentiel plus négatif, de manière à créer un grand nombre de germes pour obtenir un réseau de dendrites plus dense.

Effet d'une impulsion initiale

Un potentiel plus négatif à –2,1 V est appliqué pendant les deux premières secondes d'électrodépôt. Le tableau 3.4.9 présente les compositions atteintes sans et avec cette impulsion initiale. Cette modification des conditions initiales a une influence sur la composition globale du dépôt. Le dépôt devient plus riche en In, et légèrement plus riche en Ga. La figure 3.4.15 montre la morphologie générale obtenue. Les larges dendrites sont moins présentes dans le cas de l'électrodépôt avec impulsion, par contre des amas plus denses sont observés vers la base du dépôt dans les deux cas. La densité de ces amas semble plus importante avec impulsion que sans impulsion initiale. Néanmoins il est difficile de déterminer si l'amélioration est uniquement due à la diminution de la teneur en Cu ou à la procédure spécifique employée.

Electrolyte	Épaisseur (µm)	In/Cu	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
(a)	0,60	1,14	0,69	0,22
(b)	0,46	1,26	0,61	0,24

Tableau 3.4.9. Composition des couches déposées à –1,6 V pendant 45 min avec un électrolyte contenant 0,1 M Na_2SO_4, 3 mM de citrate de sodium (a) et (b) avec une impulsion initiale de –2,1 V pendant 2 s au début de l'électrodépôt.



(a) (b)

Figure 3.4.15. Morphologie des dépôts (a) sans et (b) avec une impulsion initiale de –2,1 V pendant 2 s.

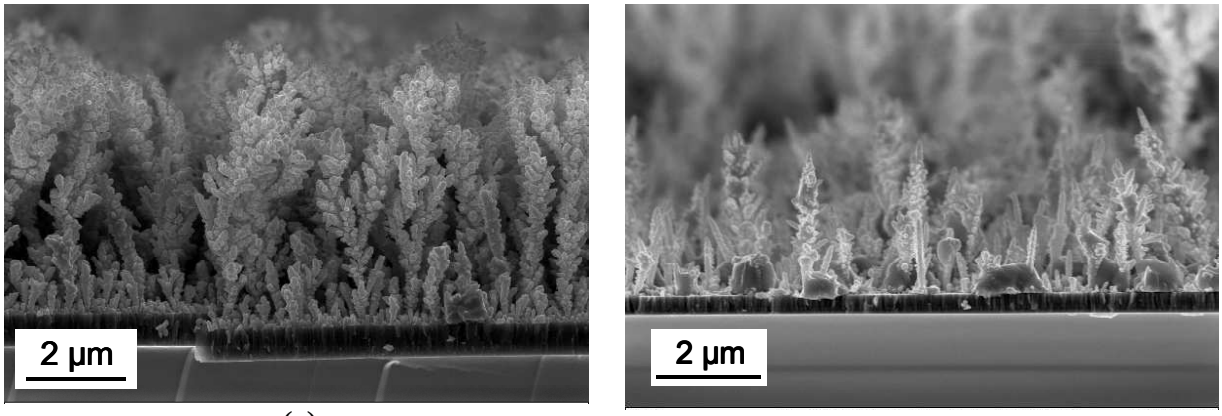
Pour distinguer les effets de l'impulsion et de la teneur en Cu, des échantillons avec différentes teneurs en Cu sont étudiés.

C. Influence de la teneur en Cu

Comme on l'a vu précédemment, à un potentiel de –1,4 V/MSE, la composition des dépôts à partir d'un électrolyte chlorure ou sulfate est différente (cf. tableau 3.4.1). Ainsi, il est facile de diminuer le taux en Cu de l'échantillon en ajoutant des ions chlorure dans l'électrolyte (Tableau 3.4.10). Cet ajout n'a pas d'influence sur le taux en Ga, mais joue principalement sur le rapport In/Cu, certainement en modifiant la chimie de la solution, de même qu'observé au paragraphe 3.4.1.

Electrolyte	In/Cu	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
(a)	0,66	1,24	0,18
(b)	0,93	0,87	0,19

Tableau 3.4.10. Composition de couches déposées à –1,5 V pendant 45 min avec des électrolytes contenant 0,1 M Na_2SO_4, 3 mM de citrate de sodium et :
(a) 0 mM NaCl ou (b) 75 mM NaCl



(a) (b)

Figure 3.4.16. Morphologie des dépôts (a) et (b) tels que précisés en tableau 3.4.10.

La figure 3.4.16 présente la morphologie de ces dépôts. L'échantillon riche en Cu et pauvre en In présente une morphologie très dendritique, alors que l'échantillon plus pauvre en Cu présente moins de dendrites, et plus d'amas denses collés au substrat. Ceci est en accord avec les morphologies des dépôts d'éléments seuls : le dépôt de cuivre est dendritique, alors que le dépôt d'In est dense, et le dépôt de Ga forme des gouttes. Lorsque le dépôt est très pauvre en cuivre, la morphologie est moins dendritique : elle se démarque nettement de celle prise par les binaires Cu-In ou $CuGa_2$ qui épousent la morphologie dendritique du cuivre. En effet, lorsque le cuivre est en défaut, les métaux se déposent également sous forme non alliée, avec une morphologie plus dense.

Le rapport Cu/(In+Ga) doit se situer entre 0,7 et 1,0 pour obtenir les meilleurs absorbeurs CIGS. La morphologie n'est que partiellement dendritique dans cette zone. Néanmoins, il reste des dendrites ou des amas de dendrites isolés dont il conviendra d'observer la densification lors du recuit et de la synthèse de l'absorbeur CIGS.

D. Conclusions

Le substrat et le potentiel initial appliqué ont une influence sur la nucléation, donc sur la densité des dendrites. Une densité de dendrites plus grande résulte en dépôts plus homogènes. Cependant, le paramètre qui semble le plus influent sur la morphologie d'après les études précédentes est la teneur en Cu dans le dépôt, ce qui est attendu suite au contrôle

diffusionnel de son dépôt. Plus la teneur en cuivre est importante, plus le dépôt est dendritique. Pour éviter cette croissance importante de dendrites, il faut soit utiliser des additifs bien choisis, qui de préférence complexent exclusivement les ions cupriques ou cupreux, soit un dépôt par potentiels pulsés peut être envisagé.

Conclusion

L'étude du système Cu-In-Ga a permis de définir les conditions expérimentales les plus adaptées pour un électrodépôt de Cu-In-Ga en milieu aqueux acide sans additifs.

L'électrolyte choisi est un électrolyte mixte chlorure/sulfate, de façon à concilier les avantages de chaque milieu, une morphologie assez dense et un électrolyte stable. Néanmoins, dans le dépôt, un faible pourcentage d'oxygène est présent, ce qui peut rendre nécessaire un recuit réducteur. Le tableau 3.4.11 résume les avantages et inconvénients des électrolytes utilisés par la suite. Ces caractéristiques nous permettent d'obtenir de façon reproductible un dépôt avec la composition dans les gammes de composition suivantes, qui ont permis d'obtenir les meilleurs absorbeurs CIGS :

- un rapport Cu/(In+Ga) entre 0,8 et 1,1 ;
- un rapport Ga/(In+Ga) entre 0,1 et 0,4.

L'électrolyte sulfate sans ions chlorure n'est pas utilisé car instable.

Electrolyte	**0,4 M NaCl *(El-2)***	**0,1 M Na_2SO_4, 75 mM NaCl *(El-3)***
Concentrations	1 mM Cu(II), 1 mM In(III), 8 mM Ga(III), 3 mM Citrate de sodium pH 2,15	1 mM Cu(II), 1,4 mM In(III), 16 mM Ga(III), 3 mM Citrate de sodium pH 2,15
Potentiel	-1,4 V/MSE	-1,5/1,6 V/MSE
Avantages	⇨ Rendement faradique plus élevé ⇨ Potentiel moins négatif et concentration en Ga plus faible : très peu d'oxygène. ⇨ Effet positif du citrate	⇨ Morphologie plus dense
Inconvénients	Morphologie plus dendritique	~ 5 %at O
Utilisation	⇨ Electrodépôt de Cu-Ga (sans indium ni citrate) : cf. paragraphe 3.3 ⇨ Electrodépôt de Cu-In-Ga sans recuit réducteur	⇨ Electrodépôt de Cu-In-(Ga) avec recuit réducteur

Tableau 3.4.11. Points forts et points faibles des électrolytes utilisés.

L'analyse des phases obtenues après électrodépôt montre, comme dans le cas du système Cu-In, la formation de phases Cu_2In et CuIn. Par contre, le composé binaire $CuGa_2$ n'est pas détecté. Le contenu des phases dépend de la composition de l'électrolyte (contenant des ions sulfate/citrate et/ou chlorure). Comme dans le cas du système Cu-Ga, le citrate semble inhiber la formation de phases binaires Cu-In ou Cu-Ga. Par contre, dans le cas d'un milieu peu tamponné, l'ajout de citrate permet d'éviter la précipitation d'hydroxydes/oxydes de gallium.

La formation de composés intermétalliques engendre un comportement spécifique sur les voltammogrammes en réoxydation. Ceci est très intéressant pour développer une analyse rapide des phases qui seront présentes dans le dépôt. Au lieu d'une simple voltammétrie cyclique, il serait intéressant d'effectuer un dépôt par polarisation à potentiel négatif puis la

réoxydation de ce dépôt par balayage dans un autre électrolyte ne contenant pas les espèces actives (électrolyte support), tel que présenté en figure 3.4.17. Ceci permet d'être plus quantitatif, en prenant en compte uniquement la réoxydation des éléments du dépôts, sans le dépôt simultané des éléments les plus nobles et en limitant les réactions parasites.

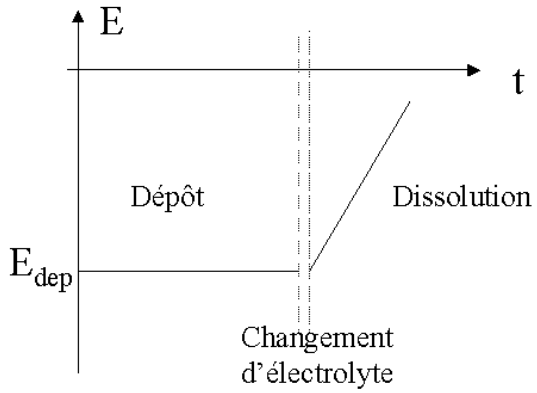


Figure 3.4.17. Potentiel appliqué pour la méthode d'analyse par dépôt/réoxydation avec changement d'électrolyte.

La composition peut être contrôlée dans la gamme désirée (Cu/(In+Ga)=0,5-1,1 ; Ga/(In+Ga)=0,1-0,5), avec une épaisseur proche de celle visée (0,55 µm). Pour l'électrolyte mixte El-3, le rapport In/Cu dans le dépôt est contrôlé par le rapport In(III)/Cu(II) en solution (majoritairement sous contrôle de transport de matière), et la teneur en Ga est contrôlée par le potentiel (sous contrôle de transfert de charge). Il semble y avoir un mécanisme compétitif entre le dépôt de l'In et du Ga pour former des composés définis avec le cuivre.

La morphologie des dépôts est dendritique, du fait du contrôle par transport de matière du dépôt de Cu aux potentiels utilisés. Le caractère dendritique est essentiellement fonction de la teneur en cuivre dans le dépôt.

Bibliographie

1. Bjerrum, J., G. Schwarzenbach, and L.G. Sillen, *Stability constants of metal-ion complexes* 1958, London: The Chemical Society.
2. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* 1974, Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers.
3. Schlesinger, M. and M. Paunovic, *Modern Electroplating*. 5th ed. The Electrochemical Society Series2010, New York: John Wiley & Sons.
4. Moffat, T.P., D. Wheeler, M.D. Edelstein, and D. Josell, *Superconformal film growth: Mechanism and quantification.* Ibm Journal of Research and Development, 2005. **49**(1): p. 19-36.
5. Walsh, F.C. and D.R. Gabe, *Electrodeposition of Indium.* Surface Technology, 1979. **8**(2): p. 87-99.
6. Valderrama, R.C., M. Miranda-Hernandez, P.J. Sebastian, and A.L. Ocampo, *Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se_2 thin films.* Electrochimica Acta, 2008. **53**(10): p. 3714-3721.
7. Huang, Q., K. Reuter, S. Amhed, L. Deligianni, L.T. Romankiw, S. Jaime, P.P. Grand, and V. Charrier, *Electrodeposition of Indium on Copper for CIS and CIGS Solar Cell Applications.* Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(2): p. D57-D61.

8. Wang, J., S. Aksu, and B. Basol, *Indium Electroplating baths for thin layer deposition*, WIPO, Editor 2009, Solopower: International Patent WO 2009/097360 A1
9. Bockris, J.O.M. and M. Enyo, *Electrodeposition of Gallium on Liquid and Solid Gallium Electrodes in Alkaline Solutions.* Journal of the Electrochemical Society, 1962. **109**(1): p. 48-54.
10. Flamini, D.O., S.B. Saidman, and J.B. Bessone, *Electrodeposition of gallium onto vitreous carbon.* Journal of Applied Electrochemistry, 2007. **37**(4): p. 467-471.
11. Chen, P.Y., Y.F. Lin, and I.W. Sun, *Electrochemistry of gallium in the Lewis acidic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride room-temperature molten salt.* Journal of the Electrochemical Society, 1999. **146**(9): p. 3290-3294.
12. Endres, F., A.P. Abbott, and D.R. MacFarlane, *Electrodeposition from ionic liquids* 2008: Wiley.
13. Steichen, M., M. Thomassey, S. Siebentritt, and P.J. Dale, *Controlled electrodeposition of Cu-Ga from a deep eutectic solvent for low cost fabrication of $CuGaSe_2$ thin film solar cells.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(10): p. 4292-4302.
14. Mehlin, M., J. Rimmasch, and H.P. Fritz, *Preparation of $CuGaSe_2$ Thin-Film Solar-Cells Comprising an Electrochemical Gallium Deposition Step.* Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences, 1994. **49**(12): p. 1597-1605.
15. Aksu, S., J. Wang, and B. Basol, *Efficient Gallium Thin Film Electroplating Methods and Chemistries*, 2006, SoloPower, Inc.: US Patent 2007/0272558 A1
16. Wang, J., S. Aksu, and B. Basol, *Galllium electroplating methods and electrolytes employing mixed solvents*, 2010: US Patent 2010116678 (A1)
17. Pletcher, D., *A first course in electrode processes* 1991: The Electrochemical Consultancy.
18. Newman, J.S., *Electrochemical Systems* 1973, Englewood Cliffs (NJ) Prentice-Hall.
19. Peulon, S. and D. Lincot, *Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions.* Journal of the Electrochemical Society, 1998. **145**(3): p. 864-874.
20. Jovic, V.D., R.M. Zejnilovic, A.R. Despic, and J.S. Stevanovic, *Characterization of Electrochemically Formed Thin-Layers of Binary-Alloys by Linear Sweep Voltammetry.* Journal of Applied Electrochemistry, 1988. **18**(4): p. 511-520.
21. Bahari, Z., E. Dichi, B. Legendre, and J. Dugue, *The equilibrium phase diagram of the copper-indium system: a new investigation.* Thermochimica Acta, 2003. **401**(2): p. 131-138.
22. Keppner, W., T. Klas, R. Korner, R. Wesche, and G. Schatz, *Compound Formation at Cu-In Thin-Film Interfaces Detected by Perturbed gamma-gamma Angular Correlations.* Physical Review Letters, 1985. **54**(21): p. 2371-2374.
23. Subramanian, P.R. and D.E. Laughlin, *Cu-Ga* in *Binary Alloy Phase Diagrams* T.B. Massalski, Editor 1990, ASM International: Materials Park. p. 1410-1412.
24. Subramanian, P.R. and D.E. Laughlin, *The Cu-In (Copper-Indium) System.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1989. **10**(5): p. 554-610.
25. Li, J.B., L. Ji, J.K. Liang, Y. Zhang, J. Luo, C.R. Lic, and G.H. Rao, *A thermodynamic assessment of the copper-gallium system.* Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2008. **32**(2): p. 447-453.
26. Ganchev, M., J. Kois, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, and A. Tiwari, *Preparation of $Cu(In,Ga)Se_2$ layers by selenization of electrodeposited Cu-In-Ga precursors.* Thin Solid Films, 2006. **511**: p. 325-327.

27. Kois, J., M. Ganchev, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, and A.N. Tiwari, *Electrodeposition of Cu-In-Ga thin metal films for Cu(In, Ga)Se_2 based solar cells.* Thin Solid Films, 2008. **516**(18): p. 5948-5952.
28. Aksu, S. and M. Pinarbasi. *Electrodeposition of Cu-In-Ga films for the preparation of CIGS solar cells* in *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2010. Honolulu, Hawaï: IEEE, New York.
29. Liu, W., J.G. Tian, Q. He, F.Y. Li, C.J. Li, and Y. Sun, *The influence of alloy phases in the precursors on the selenization reaction mechanisms.* Journal of Physics D-Applied Physics, 2009. **42**(12).
30. Liu, W., J.-G. Tian, Q. He, F.-Y. Li, C.-J. Li, and Y. Sun, *Effect of metallic precursors on the thin film thickness and reaction resistances in the selenization process.* Current Applied Physics, 2011. **11**(3): p. 327-330.
31. Shao, W.B. and G. Zangari, *Dendritic Growth and Morphology Selection in Copper Electrodeposition from Acidic Sulfate Solutions Containing Chlorides.* Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(23): p. 10097-10102.
32. Nikolic, N.D., K.I. Popov, L.J. Pavlovic, and M.G. Pavlovic, *The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. 1. The concept of effective overpotential.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. **588**(1): p. 88-98.
33. Horkans, J., I.-C. Hsu Chiang, P.C. Andricacos, and H. Deligianni, *Alloying of a Less Noble Metal in Electrodeposited Cu Through Underpotential Deposition.* Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(7): p. 2244-2249.
34. Smith, R.M. and A.E. Martell, *Critical stability constants*. Vol. 1-6. 1989: Plenum Press, New York.
35. Jackson, P., R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger, and J.H. Werner, *High quality baseline for high efficiency, Cu(In_{1-x},Ga_x)Se_2 solar cells.* Progress in Photovoltaics, 2007. **15**(6): p. 507-519.
36. Brenner, A., *Electrodeposition of Alloys* Vol. 1. 1963, New York: Academic press. p. 76.
37. Jubault, M., L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Renou, D. Lincot, and F. Donsanti, *Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**: p. S26-S31.
38. Calixto, M.E., K.D. Dobson, B.E. McCandless, and R.W. Birkmire, *Controlling growth chemistry and morphology of single-bath electrodeposited Cu(In,Ga)Se_2 thin films for photovoltaic application.* Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(6): p. G521-G528.

Chapitre 4

Etude des recuits sélénisants d'alliages $Cu_xIn_yGa_z$ et des absorbeurs $Cu(In,Ga)Se_2$ synthétisés

Introduction

A la suite de la préparation d'un alliage Cu-In-Ga dendritique de composition contrôlable, avec une épaisseur adéquate d'environ 600 nm, cette partie présente la sélénisation de cet alliage de façon à former un composé chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$.

L'alliage Cu-In-Ga est nommé précurseur, et le composé formé après sélénisation est nommé absorbeur, en raison de ses propriétés optiques au sein de la cellule solaire.

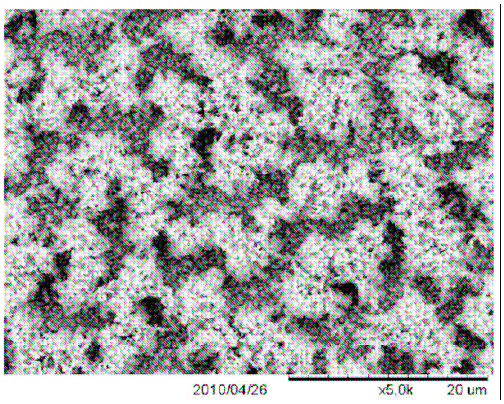
Les propriétés visées sont celles développées dans le chapitre 1 :

- une bonne cristallinité,
- une insertion satisfaisante du Ga dans le composé chalcopyrite, avec si possible un gradient de composition vers l'avant et vers l'arrière,
- l'absence d'impuretés, en particulier oxygène.

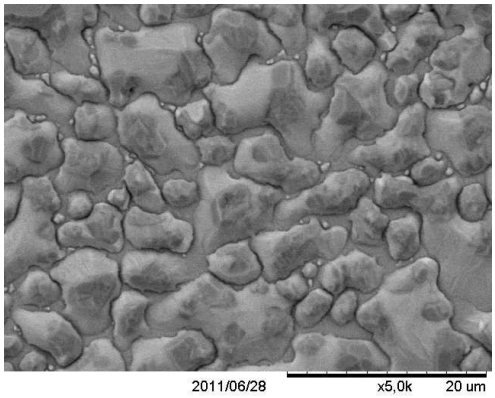
Dans un premier temps le paragraphe 4.1 présente comment un recuit intermédiaire avant sélénisation peut permettre d'améliorer les qualités du précurseur, en particulier la morphologie. Ensuite dans le paragraphe 4.2, la sélénisation de ce précurseur et les propriétés de l'absorbeur formé sont étudiées.

4.1. Recuit intermédiaire du précurseur Cu-In-Ga

La figure 4.1.1 permet de comparer les morphologies d'un alliage Cu-In-Ga électrodéposé, tel que synthétisé précédemment, et d'un alliage Cu-In-Ga co-évaporé de même composition. Un tel alliage co-évaporé permet, après une sélénisation à 550°C pendant une heure, et des dépôts standardisés de CdS et de ZnO_i/ZnO:Al, d'obtenir des cellules avec 12% de rendement photovoltaïque. Dans les deux cas, la morphologie s'organise en amas de 2 à 6 µm, mais le précurseur électrodéposé présente des zones avec peu de dépôts et des dendrites, alors que le précurseur co-évaporé est beaucoup plus compact et couvrant.



(a)



(b)

Figure 4.1.1. Alliage précurseur Cu-In-Ga, d'épaisseur 0,42 µm; de composition Cu/(In+Ga)=1-1,08; Ga/(In+Ga)=0,30-0,35
(a) électrodéposé, dans les conditions « standard » avec un électrolyte mixte (cf. chapitre 3, conclusion)
(b) co-évaporé (à une température de substrat de 150°C, par dépôts successifs de Cu-In et de Ga [1])

Introduire un recuit intermédiaire peut permettre d'améliorer la morphologie du précurseur électrodéposé. De plus un recuit intermédiaire peut conduire à une réorganisation des phases, qui devrait modifier les cinétiques de sélénisation.

Un bilan de la littérature existante sur le recuit de précurseurs métalliques Cu-In, Cu-Ga ou Cu-In-Ga sera effectué, puis les conditions expérimentales seront précisées. Enfin, les études expérimentales ayant conduit à un recuit satisfaisant seront présentées, ainsi que la caractérisation du précurseur modifié.

4.1.1. Etat de l'art sur le recuit de précurseurs métalliques Cu-In-Ga

Pour modifier la morphologie, il est nécessaire d'effectuer des transformations de phases, qui vont permettre de réorganiser la structure. Dans ce but, l'étude des diagrammes de phases est indispensable. Des phases binaires ont déjà été mises en évidence dans le précurseur Cu-In-Ga après électrodépôt :

- la présence des phases CuIn (proche de la phase $Cu_{11}In_9$), Cu_2In (ou phase η) et de la phase In solide.
- le métal Ga a été mis en évidence dans le précurseur Cu-In-Ga, alors que pour des précurseurs Cu-Ga, les phases (Cu) (solution solide avec présence possible de Ga dans le Cu) et Cu-Ga ont été mises en évidence.

Les diagrammes de phases des composés Cu-In et Cu-Ga présentés au chapitre 3 sont ici analysés plus en détail en température, et le diagramme ternaire Cu-In-Ga est également présenté.

A. Diagramme de phase Cu-In

Le diagramme de phase du système Cu-In a été présenté dans le chapitre 3 (Fig. 3.3.1). Le premier changement de phase qui intervient lorsque la température augmente est la liquéfaction de l'In à 155°C. C'est pourquoi avant la sélénisation, les empilements Cu/In sont recuits typiquement à 150°C pendant 20 min pour promouvoir la formation du composé $Cu_{11}In_9$ [2]. Cela évite des problèmes de reproductibilité dus à la lente interdiffusion du Cu et de l'In pour former des composés binaires tels $CuIn_2$ [3].

Puis à 306°C, les réactions suivantes ont lieu :

$Cu_{11}In_9 \rightarrow \eta + In(liq)$

Et : $\eta \rightarrow \eta'$ (entre 277 et 389°C) (phases orthorhombiques)

Ensuite, avec l'augmentation de la température la phase In(liq) peut incorporer de plus en plus de Cu et finalement à 670°C, la phase η' est liquide également.

B. Diagramme de phase Cu-Ga

Le diagramme de phase du système Cu-Ga a été présenté dans le chapitre 3 (Fig. 3.3.2). A 29,8°C le Ga est liquide. Avec la montée en température, de nombreuses phases apparaissent, nommées ζ (proche de Cu_3Ga) et γ (proche de Cu_2Ga). Ensuite les réactions suivantes ont lieu :

$$CuGa_2 \xrightarrow[254°C]{} \gamma_3 + Ga(liq)$$

$$\gamma_3 \xrightarrow[468°C]{} \gamma_2 \xrightarrow[485°C]{} \gamma_1 \xrightarrow[645°C]{} \gamma$$

Vers 500°C, la phase (Cu) peut contenir en solution solide jusqu'à 20% at. de Ga et le Ga liquide peut contenir jusqu'à 30% at. de Cu.

C. Diagramme de phase Cu-In-Ga

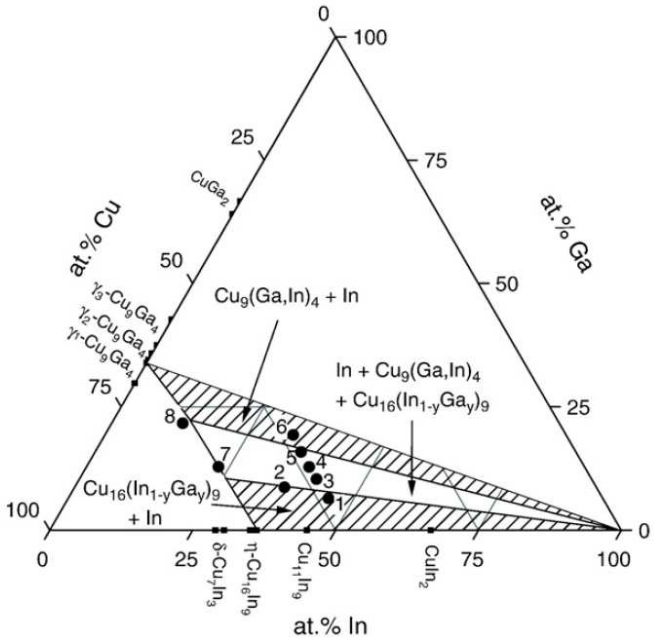


Figure 4.1.2. Diagramme de phases du système Cu-In-Ga : projection à température ambiante des relations de phase évaluées à 350°C, d'après Purwins et al. [4]

Pour des précurseurs métalliques Cu(In,Ga), un diagramme ternaire a été établi par Purwins et al. [4]. Il est présenté en figure 4.1.2 à 350°C.

Les phases Cu-In-Ga sont dérivées des phases η et γ par insertion de Ga ou d'In respectivement, avec maintien de la structure cristalline du composé binaire.

Pour Cu/(In+Ga)=0,92 et Ga/(In+Ga) entre 0,15 et 0,31 (composition idéale pour un précurseur Cu-In-Ga pour cellules solaires [5]), les phases présentes à l'équilibre sont $Cu_{16}(In,Ga)_9$ (η) et $Cu_9(In,Ga)_4$ (γ) ainsi que l'In métallique.

L'étude expérimentale va déterminer si les changements de phases prédits par les diagrammes de phase peuvent conduire à des changements de morphologie. Un facteur déterminant à éclaircir est la cinétique de ces réactions, pour optimiser le temps de recuit.

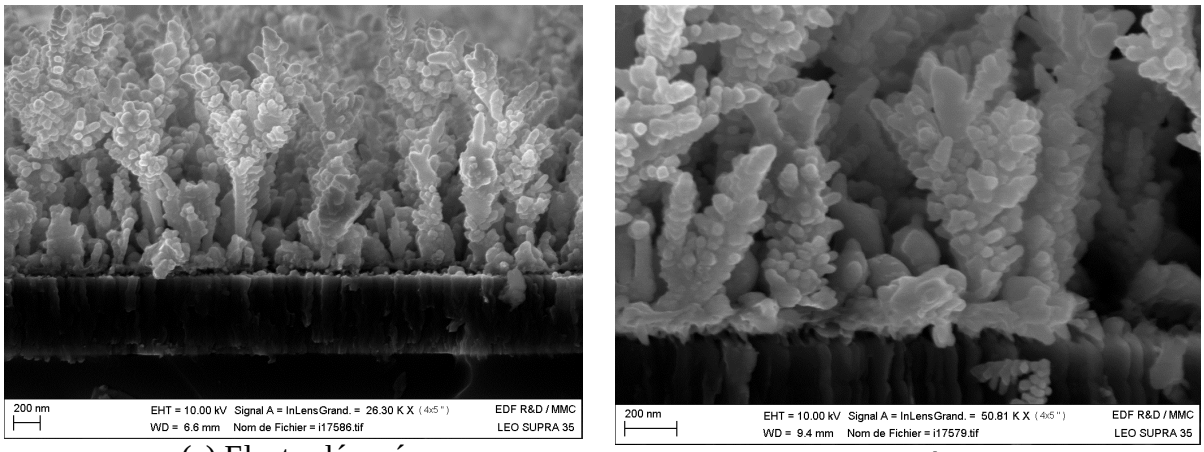
4.1.2. Etude des conditions de recuit

Les précurseurs Cu-In-Ga ont été synthétisés dans les conditions précisées en conclusion du chapitre 3, c'est-à-dire avec un électrolyte chlorure sans recuit réducteur, et avec un électrolyte sulfate avec un recuit réducteur.

A. Recuit à basse température (155°C)

Un recuit intermédiaire à 150-155°C peut permettre l'interdiffusion de l'In et du Cu, et la formation de phases binaires. La température de 155°C correspond au point de fusion de l'In, phase présente dans notre dépôt, ce qui peut permettre un changement de morphologie. Pour rappel, le point de fusion du Ga est de 29°C ; le Ga sera donc également liquide. Par contre, les autres phases (binaires, Cu) restent solides.

L'électrodépôt est effectué dans l'électrolyte chlorure. La composition du dépôt est la suivante: Ga/(In+Ga) = 0,37 ; Cu/(In+Ga) = 1,13.



(a) Electrodéposé (b) Recuit à 155°C

Figure 4.1.3. Micrographies en section d'un précurseur Cu-In-Ga dendritique sur substrat Mo (500 nm) sur verre (a) tel qu'électrodéposé ; (b) après un recuit de 30 min à 155°C.

La figure 4.1.3. présente les précurseurs observés en coupe au microscope avant et après un recuit de 30 min à 150°C dans une étuve sous atmosphère inerte d'azote, avec une montée lente en température d'environ 30 min. Le recuit a peu d'effet sur la morphologie, mis à part une base légèrement plus dense et qui semble plus adhérente. Les analyses EDS montrent que le tapis de billes de Ga disparaît au profit d'un alliage In-Ga. Un recuit à 250°C montre des caractéristiques similaires.

B. Observations in-situ en température

Des précurseurs électrodéposés dans l'électrolyte mixte sont utilisés.

B.1. Analyse au MEB in situ

Des observations au MEB « environnemental » in situ en température sont réalisées pour déterminer une ou des températures spécifiques pour lesquelles une modification favorable de la morphologie est constatée. L'effet de l'atmosphère de recuit (inerte ou

légèrement réductrice) sera également observé, avec deux environnements possibles : sous azote, et sous azote contenant 5% de dihydrogène.

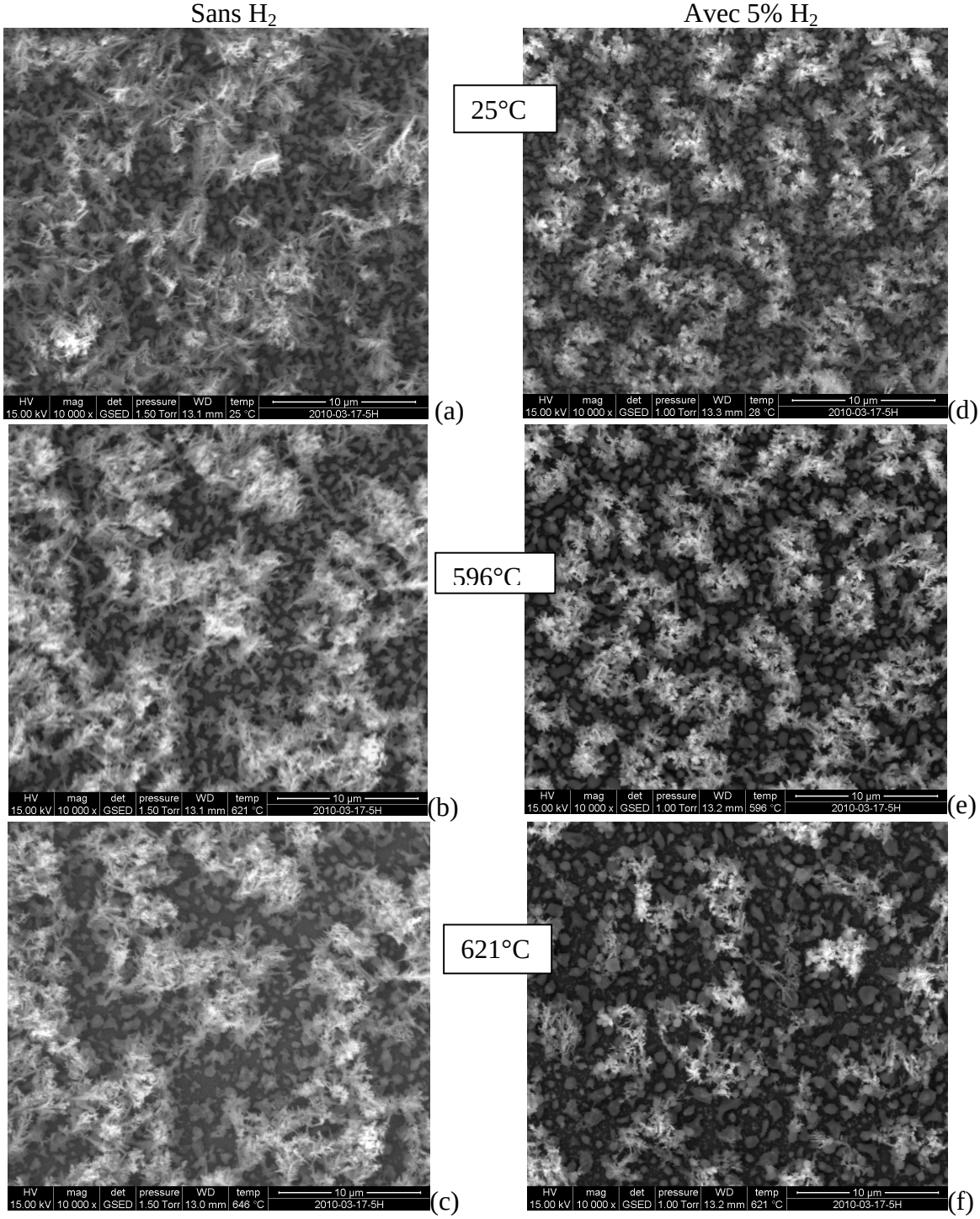


Figure 4.1.4. Micrographies en surface d'un précurseur Cu-In-Ga (a) (d) tel qu'électrodéposé à 25°C ; (b) (e) recuit à 595°C ; (c) (f) recuit à 621°C ; (a)(b)(c) sous atmosphère inerte N_2 ; (d)(e)(f) sous atmosphère réductrice N_2 +5%H_2.

La figure 4.1.4 présente les morphologies obtenues en fonction de la température, pour un environnement azote sans et avec 5% H_2. Dans les deux cas, très peu de changement est visible avant 580°C, mais une évolution de morphologie plus conséquente est mise en évidence entre 600°C et 620°C. A la base des dépôts, des nodules de taille plus importante

sont formés. Le changement de morphologie est plus important en atmosphère réductrice avec une forte diminution des dendrites.

Si l'on se réfère aux diagrammes de phase Cu-In ou Cu-Ga, il n'y a pas de changement de phase à 600°C. Néanmoins, les températures s'approchent de la zone où les phases Cu-In (η' en particulier) sont liquides. Les phases In et Ga à cette température sont liquides et peuvent inclure chacune 40 %at de Cu, au détriment d'autres phases, ce qui peut être suffisant pour obtenir un changement de morphologie. De plus, des changements de structure sont initiés à plus basse température, mais peut-être avec une cinétique assez lente, ce qui fait que leur effet ne s'est révélé que lorsqu'une température plus haute a été atteinte. Pour les phases Cu-In, il y a notamment un changement de structure η → η' (jusqu'à 390°C). Pour les phases Cu-Ga des changements de structure entre les différentes phases γ entre 450 et 650°C. Pour d'éventuelles phases Cu-In-Ga, dérivées des phases η et γ (cf. fig. 4.1.2), les changements seront similaires.

La différence de comportement entre atmosphère réductrice (avec 5% de H_2) ou inerte peut s'expliquer par la présence d'impuretés telles que l'oxygène, incorporé au cours de l'électrodépôt ou lors du recuit. En effet, les températures de fusion des oxydes sont bien plus importantes (supérieures à 1200°C), donc les oxydes peuvent contribuer à figer la structure dendritique.

L'échantillon reste à une température de 650°C environ 30 min, puis est refroidi à température ambiante sous flux d'azote. Il est analysé par Fluorescence X avant et après ce recuit. La teneur en indium a fortement diminué (cf. tableau. 4.1.1). Cela a déjà été constaté dans d'autres études [6] et attribué à une évaporation sélective de l'indium. La morphologie constatée à 620°C se maintient après refroidissement.

Teneur en %at	Cu	In	Ga	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Avant recuit	45	43	12	0,82	0,22
Après recuit	64	10	26	1,77	0,72

Tableau 4.1.1. Composition des échantillons avant et après recuit dans le MEB.

B.2. Analyse DRX in situ

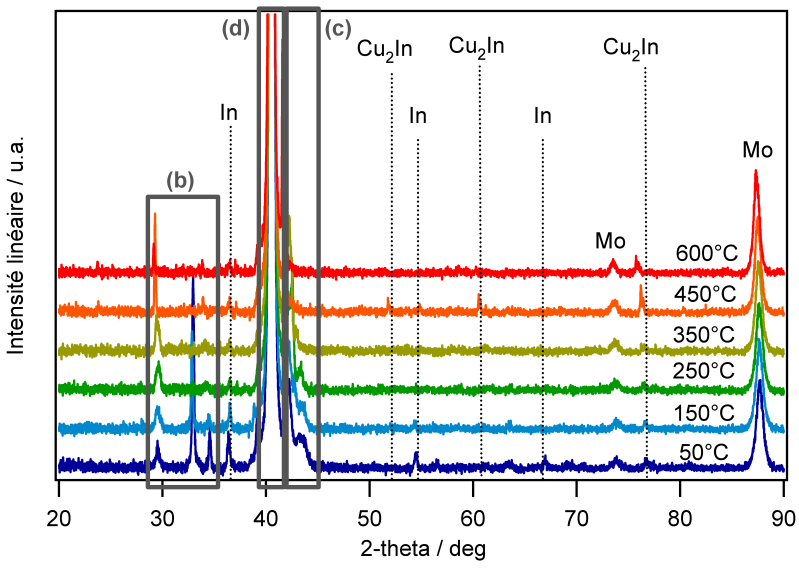
Une analyse DRX in situ avec un échantillon comparable est effectuée pour déterminer les changements de structure qui peuvent être responsables du changement de morphologie. La température maximale atteinte est 600°C, pour limiter les pertes en In.

La figure 4.1.5 présente les diffractogrammes effectués à 6 températures différentes (50, 150, 250, 350, 450 et 600°C). La figure (a) montre les diffractogrammes complets, et les zones agrandies présentées en (b,c,d) sont encadrées. L'agrandissement (b) met en évidence l'évolution des phases CuIn et In, qui disparaissent à plus de 150°C. L'agrandissement (c) met en évidence le déplacement des pics de la phase Cu_2In vers des angles plus faibles, et la présence possible de $Cu_{11}In_9$ à 250°C et $Cu_9(In,Ga)_4$ à moins de 350°C. L'agrandissement (d) montre le déplacement vers des angles plus faibles du pic relatif au Mo.

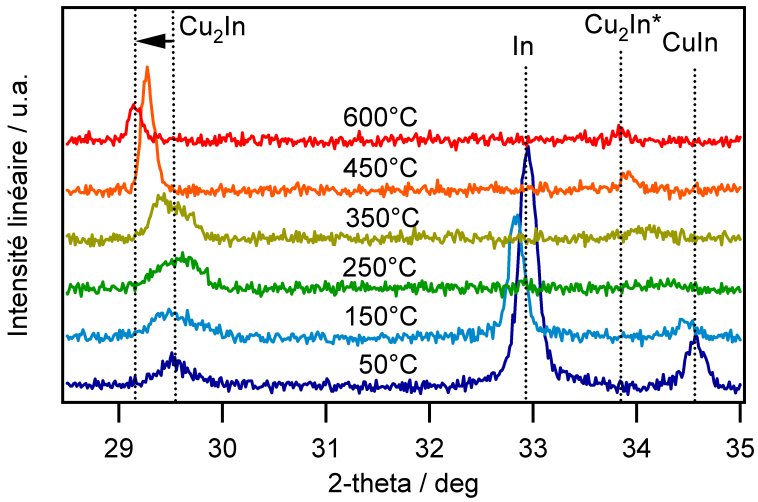
La structure est modifiée en accord avec le diagramme de phase pour les composés binaires Cu-In :

	In_{sol} →	In(liq)	à 150°C et au dessus
	CuIn →	$Cu_{11}In_9$	entre 150 et 250°C
	$Cu_{11}In_9$ →	Cu_2In (η) + In(liq)	à T ~ 300°C

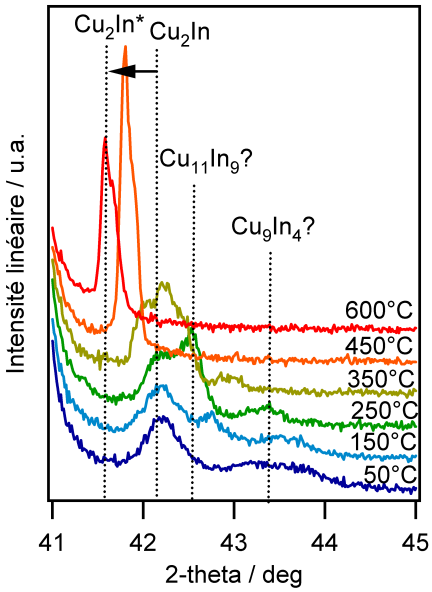
La quantité de Cu_2In diminue à 600°C. En effet, la phase In(liq) peut inclure de plus en plus de Cu, et se forme donc au détriment de la phase Cu_2In.



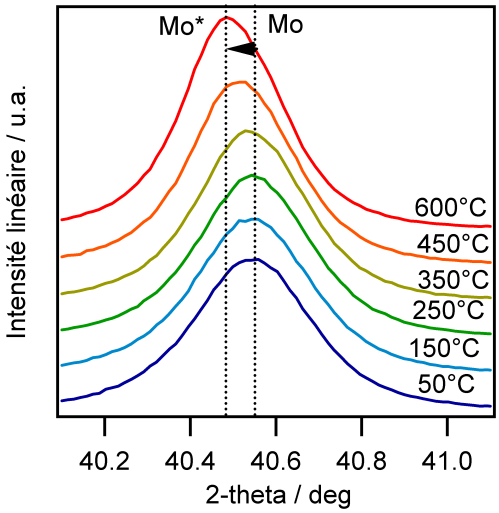
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4.1.5. Diffractogrammes du précurseur à différentes températures (anode en Cu : λ = 0,15406 nm) : (a) global ; (b) agrandissement d'échelle pour 2θ = 28-35° ; (c) agrandissement d'échelle pour 2θ = 41-45° ; (d) agrandissement d'échelle pour 2θ = 39-41°. L'astérisque * indique que les paramètres de maille ont été modifiés (cf. tableau 4.1.2).

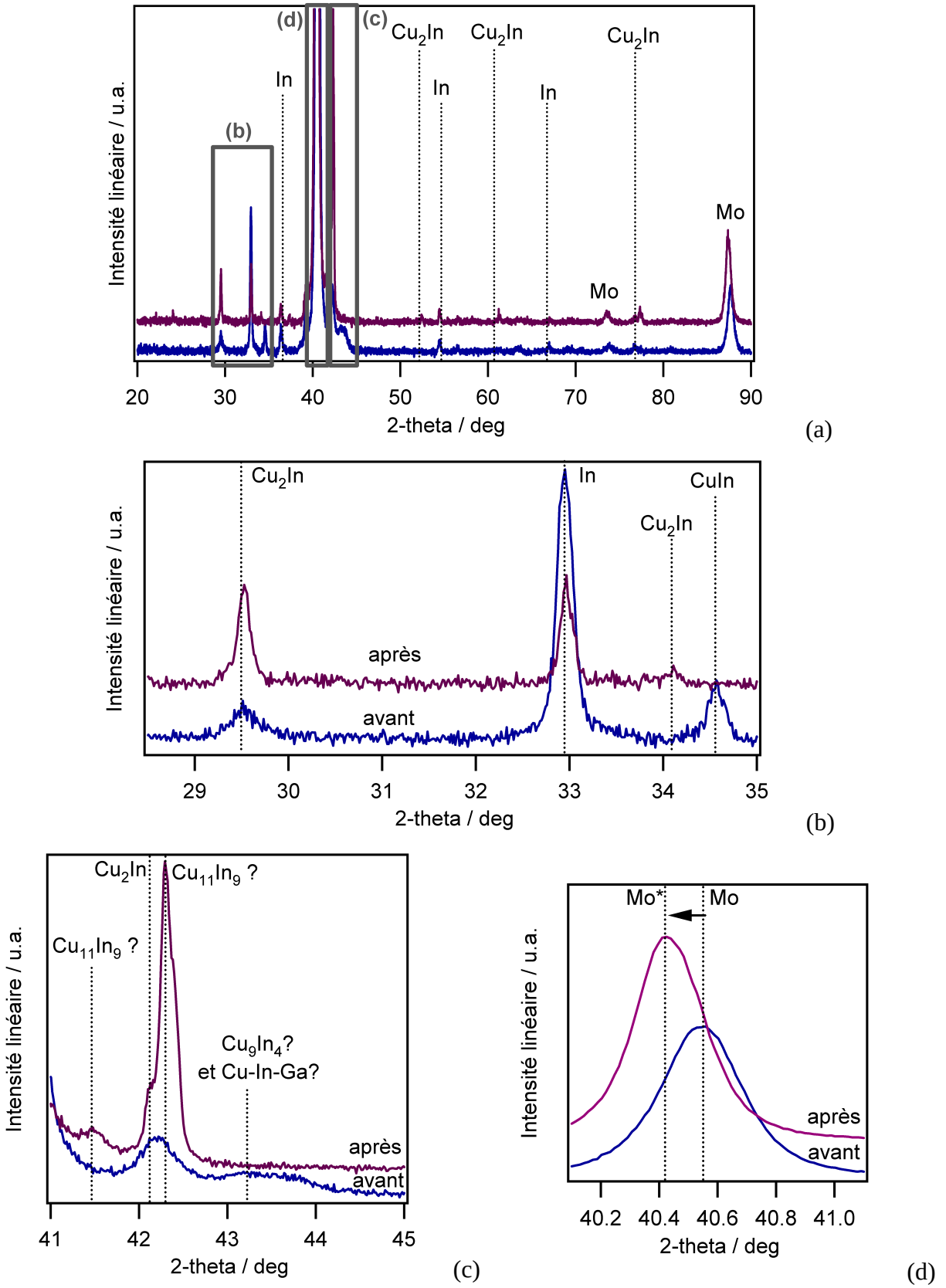


Figure 4.1.6. Diffractogrammes du précurseur avant et après recuit intermédiaire (anode en Cu : $\lambda_{K\alpha1}$ = 1,5406 Å) : (a) global ; (b) agrandissement d'échelle pour 2θ = 28-35° ; (c) agrandissement d'échelle pour 2θ = 41-45° ; (d) agrandissement d'échelle pour 2θ = 39-41°. L'astérisque * indique que les paramètres de maille ont été modifiés (cf. tableau 4.1.2).

La figure 4.1.6. compare les diffractogrammes du précurseur avant et après recuit (retour à température ambiante). L'agrandissement (b) met en évidence la disparition de la phase CuIn. Globalement, les phases Cu_2In sont mieux cristallisées (la largeur à mi-hauteur diminue). L'agrandissement (c) montre la présence probable de la phase $Cu_{11}In_9$ après recuit et refroidissement. Il est possible qu'en refroidissant, la phase In(liq) incluant du Cu en solution solide forme les phases $Cu_{11}In_9$ et In(s). Il est difficile de différencier les phases Cu-In entre elles (Cu_2In, $Cu_{16}In_9$, $Cu_{11}In_9$), et donc d'autant plus difficile de distinguer s'il y a insertion d'un peu de Ga dans ces phases. Aucune trace de phases Cu-Ga n'est visible.

Composé	JCPDS	Paramètre de maille	Valeur JCPDS (Å)	Valeur initiale (Å)	Valeur pour 450°C (Å)	Valeur pour 600°C (Å)	Valeur après recuit (Å)
Cu_2In (η) Hexagonal P63/mmc	42-1475	a	4,29	4,29	4,33	4,35	4,27
		c	5,23	5,23	5,29	5,30	5,24
Mo cubique Im3m	42-1120	a	3,147	3,147	3,149	3,15	3,154

Tableau 4.1.2. Modification des paramètres de maille avec la température et après refroidissement. Incertitude de mesure de l'ordre de 0,004 Å (ou environ 0,01°)

Au cours du recuit, les paramètres de maille des phases se modifient. Les modifications significatives sont répertoriées dans le tableau 4.1.2. De façon générale, les paramètres de maille observés augmentent avec la température, certainement sous l'effet de la dilatation thermique, mais également de la légère diminution de la teneur en In observé pour la phase η sur le diagramme de phase Cu-In. Après refroidissement, les paramètres de maille de la phase Cu_2In retrouvent des valeurs proches de leur valeur initiale (égale à la valeur donnée par les fiches JCPDS). Le Mo est peut-être contraint après recuit (voir également la figure 4.1.6 (d)), mais la modification du paramètre de maille du Mo n'est pas significative par rapport à l'incertitude de mesure (de l'ordre de 0,004 Å). La modification des paramètres de maille du Cu_2In ne semble pas reliée à l'insertion du Ga, atome plus petit que l'In, qui provoquerait une contraction de la maille.

B.3. Discussion

Cette étude montre que de nombreux changements de phase s'effectuent à des températures inférieures à 350°C. Néanmoins, à ces températures, aucun changement de morphologie n'est constaté. Au dessus de 450°C, la quantité de phases cristallines dans le précurseur Cu-In-Ga diminue. Le diagramme de phase met en évidence l'insertion croissante du Cu en solution solide dans l'In liquide, qui augmente fortement à partir de 450°C. C'est ce qui semble provoquer le changement de morphologie constaté au MEB.

Ces études in-situ présentent une première évaluation du comportement du dépôt en température et dans différents environnements. Cependant, ces études ne peuvent reproduire le comportement exact dans un four de taille supérieure, à pression atmosphérique et léger flux d'argon, avec une montée plus rapide en température et des paliers plus longs.

C. Etude ex-situ avec le four à recuit rapide

Le précurseur est électrodéposé à partir de l'électrolyte mixte, tel que défini en conclusion du chapitre 3.

C.1. Recuit rapide

Une atmosphère réductrice utilisant un flux de vapeur d'éthanol est utilisée dans le four Jetfirst (cf. chapitre 2). Le profil de température utilisé est présenté en fig. 4.1.7. Il est obtenu en modulant la puissance des lampes au cours du temps. La température au niveau du thermocouple atteint 560°C en 20 s, avec un palier de 20 s environ.

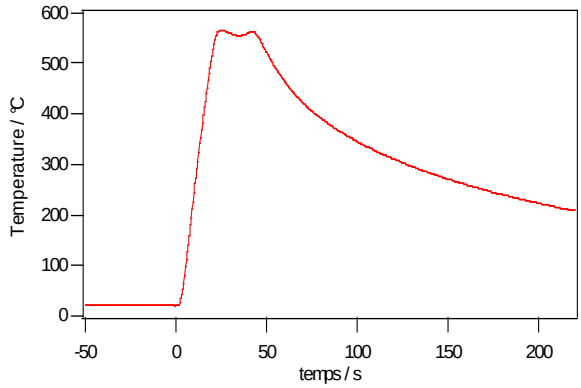


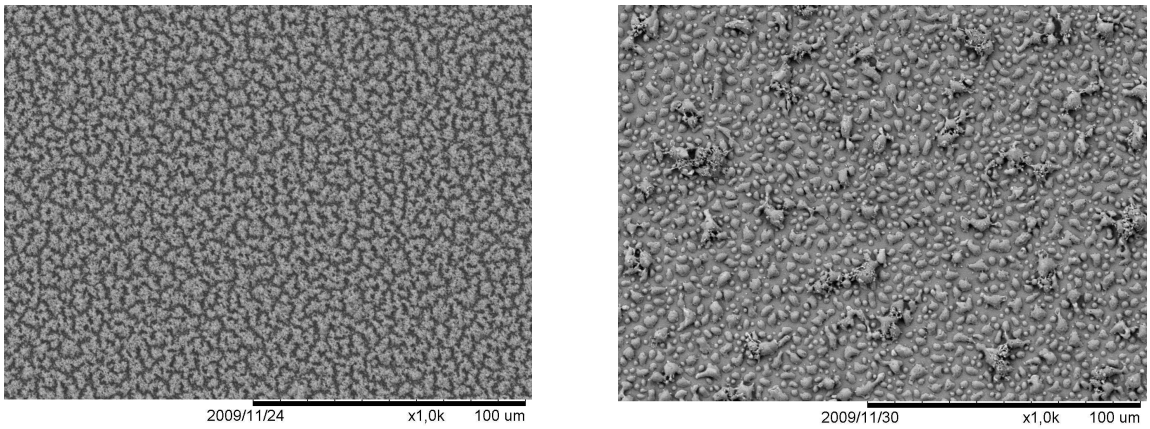
Figure 4.1.7. Profil de température pour un recuit rapide dans le four Jetfirst. Mesure du thermocouple placé sous le suscepteur en graphite, sous l'échantillon.

Les photographies des échantillons avant et après recuit réducteur sont présentées en Figure 4.1.8.

(a) (b)

Figure 4.1.8. Photographies (a) avant et (b) après recuit réducteur.

La surface des échantillons devient gris clair après recuit intermédiaire. En effet, l'aspect devient plus ou moins métallique suivant que toutes les dendrites ont disparu, ou suivant la morphologie plus ou moins globuleuse. Un échantillon plus rugueux diffusera plus la lumière, et apparaîtra donc plus foncé. Ces considérations sont confirmées par une analyse microscopique du précurseur.



(a) (b)

Figure 4.1.9. Micrographie de précurseurs Cu-In-Ga sur substrat Mo SGI (a) avant et (b) après recuit réducteur

La figure 4.1.9. présente les micrographies des précurseurs après recuit réducteur. La morphologie obtenue avec le recuit considéré est similaire à celle obtenue in-situ dans le MEB, avec une forte réduction des dendrites.

C.2. Recuit plus long

Les effets de la température et du temps de palier sur la morphologie ont été étudiés, dans une gamme de température de 350 à 600°C, avec des temps de palier de 15 et 25 min. Les échantillons étudiés possèdent la composition suivante : Cu/(In+Ga) = 0,9-1,1 ; Ga/(In+Ga) = 0,25-0,3 ; et des épaisseurs de l'ordre de 0,55 à 0,6 µm sur substrat SGI 2010.

Les variations de température sont obtenues en faisant varier la puissance des lampes de 12 à 20% (variations de la température maximale atteinte de 350 à 615°C au bout de 15 min). Les profils de température sont présentés dans la figure 4.1.10. Les recuits étant plus longs, à une puissance constante, on peut considérer que la température mesurée en fin de recuit est égale à la température au niveau de la surface de l'échantillon.

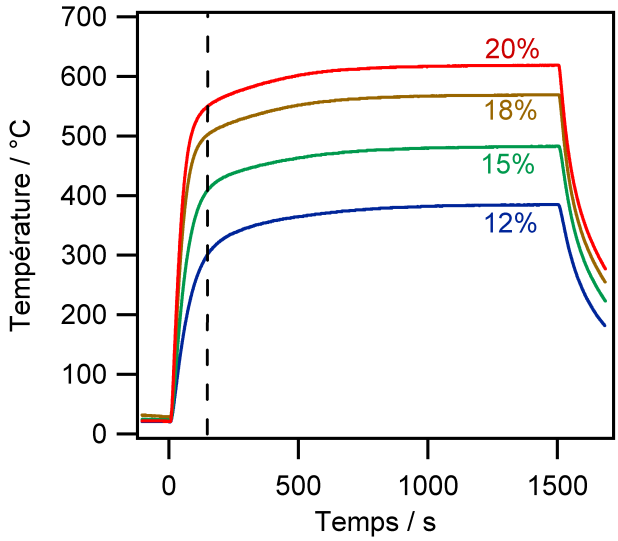


Figure 4.1.10. Evolution de la température en fonction du temps pour quatre puissances de lampe différentes. La ligne pointillée indique le début de ce qui est considéré comme le palier (ici 25 min) lorsque la température atteint 85% de sa valeur maximale.

Les morphologies des précurseurs recuits sont présentées dans la figure 4.1.11. Après un recuit à 350°C (1a et 1b), un changement de morphologie est déjà constaté avec la présence de nodules à la place des dendrites. Il est surprenant d'obtenir un changement de morphologie à si basse température, suite aux expériences précédentes in-situ (MEB) qui mettaient en évidence un changement de morphologie à plus de 580°C. Plusieurs explications sont possibles :

- ✓ L'éthanol est un meilleur réducteur ou son flux est plus important.
- ✓ La température est peut-être encore sous-estimée dans le four à recuit rapide, malgré ces recuits plus longs.
- ✓ Des cinétiques de transformation sont également à prendre en compte.

Ce changement n'est pas homogène : les bords restent dendritiques. Les hétérogénéités sur l'échantillon peuvent s'expliquer soit par des hétérogénéités de composition (cf. annexe B), soit par des hétérogénéités de température, ou des hétérogénéités du flux d'éthanol.

La comparaison des figures a et b montrent que plus le temps de recuit est long, plus la morphologie est lisse. L'évolution des morphologies des figures 1 à 4 montrent qu'il en est de même lorsque la température de recuit augmente.

Les causes du changement de morphologie peuvent être un changement de structure (par exemple, $\eta \rightarrow \eta'$), ou comme supposé précédemment la présence d'indium liquide qui peut comporter une part croissante de cuivre en solution.

Une morphologie similaire à celle observée pour les précurseurs co-évaporés (Figure 4.1.1), est à rechercher. Les variations constatées nous offrent un degré de liberté pour le choix d'un programme de recuit: soit un palier court, avec une plus haute température, ou un palier long, à plus basse température. Des températures de recuit autour de 500°C avec des temps de recuit de quelques minutes peuvent convenir.

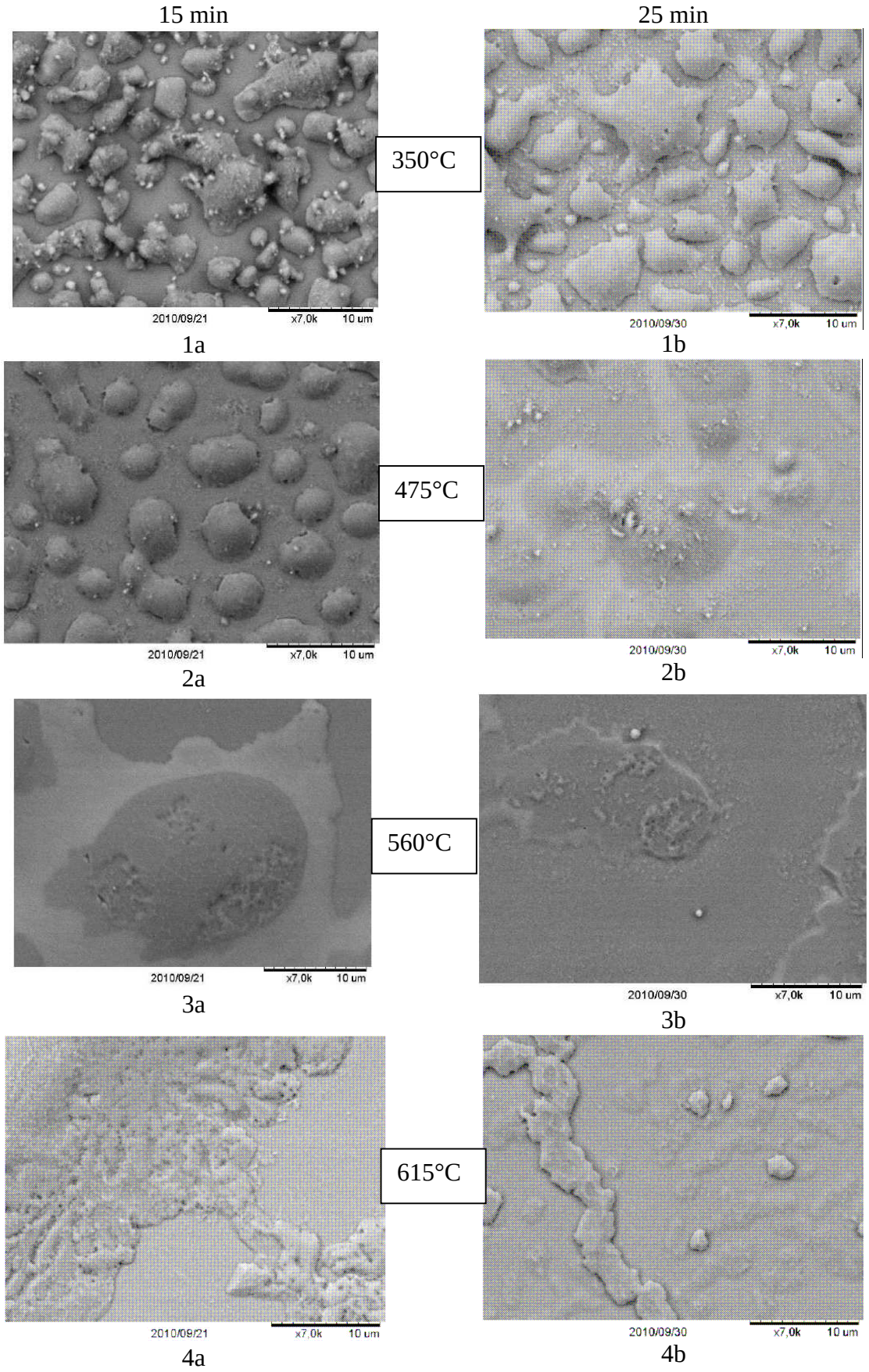


Figure 4.1.11. Evolution de la morphologie observée par MEB en fonction de la température atteinte en fin de palier et en fonction du temps de palier.

4.1.3. Caractéristiques du précurseur avec les conditions de recuit choisies

A. Echantillon « standard »

Le contrôle de température est effectué en puissance, de manière à obtenir une montée en 5 min à 500°C suivie d'un palier de 5 min. Les profils de puissance et de température sont présentés en figure 4.1.12. La température est sous-estimée (thermocouple sous le verre), la température du dépôt peut atteindre 600°C (température réelle, estimée par un recuit de 25 min à 20% de puissance, puissance maximale utilisée des lampes). On estimera qu'il s'agit d'un recuit à 550°C.

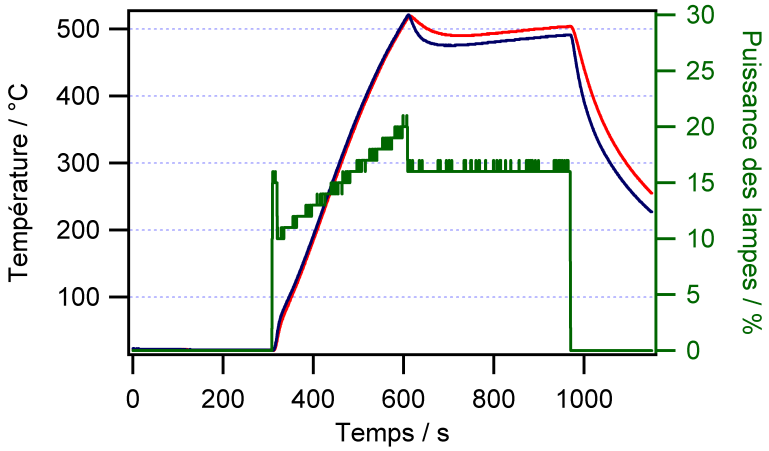


Figure 4.1.12. Profil de températures obtenues (pour deux thermocouples sous le centre et vers l'extérieur de l'échantillon) et puissance des lampes utilisée.

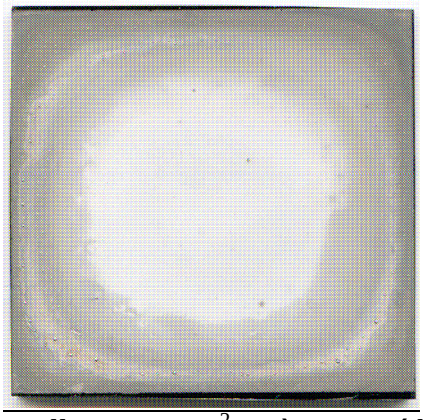


Figure 4.1.13. Aspect d'un échantillon 5 x 5 cm^2 après recuit éthanol.

L'aspect de l'échantillon obtenu est présenté en figure 4.1.13. Les hétérogénéités de couleur sont à relier comme précédemment à des hétérogénéités de morphologie : l'échantillon est plus lisse au centre (similaire à 2a ou 2b, Figure 4.1.11), plus rugueux sur le bord (similaire à 1a, avec éventuellement quelques dendrites subsistantes). Ces hétérogénéités peuvent être dues aux hétérogénéités de température ou de composition (plus de Ga vers les bords, cf. 4.1.4.C). Toutes les observations présentées sont effectuées au centre de l'échantillon.

Le diffractogramme d'un échantillon après recuit intermédiaire est présenté en figure 4.1.14.

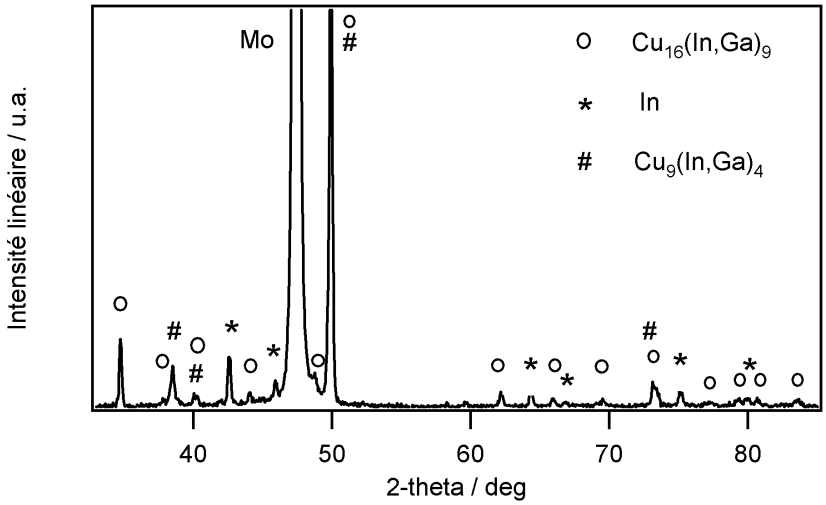


Figure 4.1.14. Diffractogramme d'un précurseur après recuit intermédiaire à 550°C pendant 6 min (anode en cobalt, $\lambda_{K\alpha1}$ = 0,1789 nm). La composition de l'échantillon est : Cu/(In+Ga) = 0,87 et Ga/(In+Ga) = 0,19.

Des phases $Cu_{16}In_9$, In et peut être Cu_9In_4 sont mises en évidence. Pour les phases Cu-In, un déplacement des pics vers la droite est constaté, ce qui est lié à une diminution du paramètre de maille. Les modifications des paramètres de maille sont présentées dans le tableau 4.1.3. Celles-ci peuvent correspondre à l'insertion du Ga, en substitution de l'In (atome plus volumineux), pour former des phases ternaires $Cu_{16}(In,Ga)_9$ et $Cu_9(In,Ga)_4$.

Composé et symétrie	**JCPDS**	**Paramètre de maille**	**Valeur JCPDS pour le composé Cu-In (ou Cu-Ga) (Å)**	**Valeur modifiée pour le précurseur Cu-In-Ga analysé (Å)**
Cu_9In_4 (cubique P-43m)	42-1476	a	9,10	9,01
Cu_9Ga_4 (cubique P-43m)	71-0458	a	8,75	9,01
$Cu_{16}In_9$ (A) orthorhombique	26-0523	a b c	21,38 7,41 5,22	21,23 7,36 5,18
Cu_2In hexagonal P63/mmc	42-1475	a c	4,29 5,23	4,25 5,20

Tableau 4.1.3. Modification des paramètres de mailles pour les composés $Cu_x(In,Ga)_y$.

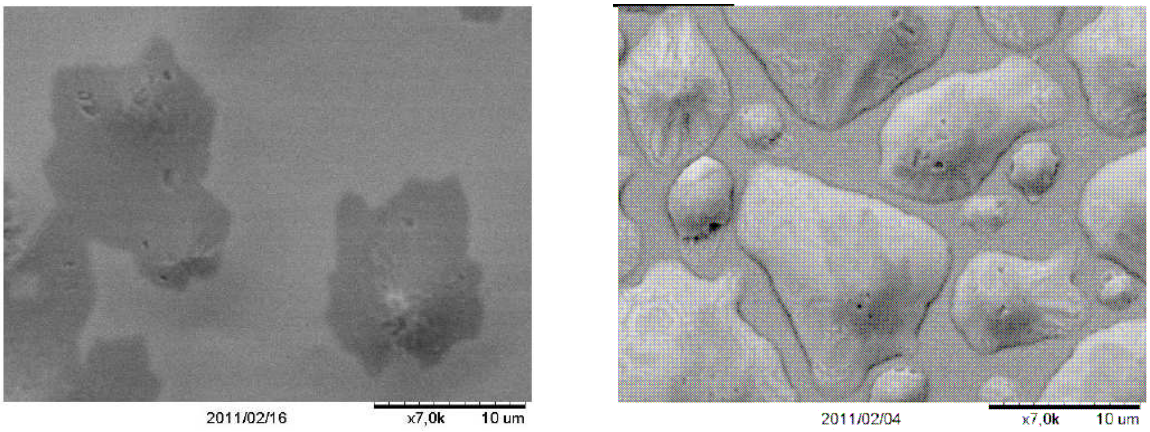
Les composés Cu_9In_4 et Cu_9Ga_4 ont les mêmes rapports de composition In/Cu et Ga/Cu et la même structure cubique. Si l'on suppose une loi linéaire entre l'insertion du Ga et leurs paramètres de maille (loi de Vegard), la modification du paramètre de maille correspond à un composé $Cu_9(In_{1-x},Ga_x)_4$ avec x = 0,28. Un rapport Ga/(In+Ga) égal à 0,18 est obtenu par analyse par Fluorescence X. La différence peut s'expliquer par une insertion préférentielle du Ga dans le composé $Cu_9(In_{1-x},Ga_x)_4$ plutôt que dans les autres composés Cu-In, pour lesquels

une structure de symétrie équivalente n'existe pas avec du gallium à la place de l'indium. Aucune différence mesurable n'est mise en évidence pour des teneurs variables en Cu (diffractogramme similaire pour Cu/(In+Ga) = 1,24).

Dans ce cas, avec une montée rapide à haute température, sous atmosphère Argon/éthanol, une meilleure insertion du Ga est constatée par rapport à l'étude DRX in-situ, à composition comparable.

B. Influence du substrat

Le comportement après recuit intermédiaire est comparé pour un dépôt sur substrat Mo SGI 2011 et sur substrat Mo IRDEP pour une même composition du dépôt. Les micrographies MEB sont présentées en figure 4.1.15.



(a) SGI 2011 (b) Mo IRDEP

Figure 4.1.15. Micrographies de surface de précurseurs Cu-In-Ga après recuit sur différents substrats Mo. Composition des précurseurs : In/Cu = 1,52 ; Cu/(In+Ga) = 0,61 ; Ga/(In+Ga) = 0,07

Les rugosités différentes des différents Mo peuvent expliquer cette différence (cf. chapitre 2) : une morphologie plus lisse du substrat Mo SGI 2010 conduit à des dépôts plus lisses de Cu-In-Ga, alors qu'un substrat Mo IRDEP plus rugueux conduit à des dépôts plus nodulaires. Par ailleurs, les contraintes internes dans le Mo diffèrent, ce qui peut également jouer un rôle sur la morphologie du dépôt.

On peut remarquer que la morphologie du précurseur Cu-In-Ga sur Mo_IRDEP (Figure 4.1.15b), ressemble à celle de l'échantillon Cu-In-Ga coévaporé, présenté en introduction de ce paragraphe (Figure 4.1.1).

C. Influence de la composition

Des observations en coupe des précurseurs avec des teneurs en In dans le dépôt différentes sont présentées en figure 4.1.16.

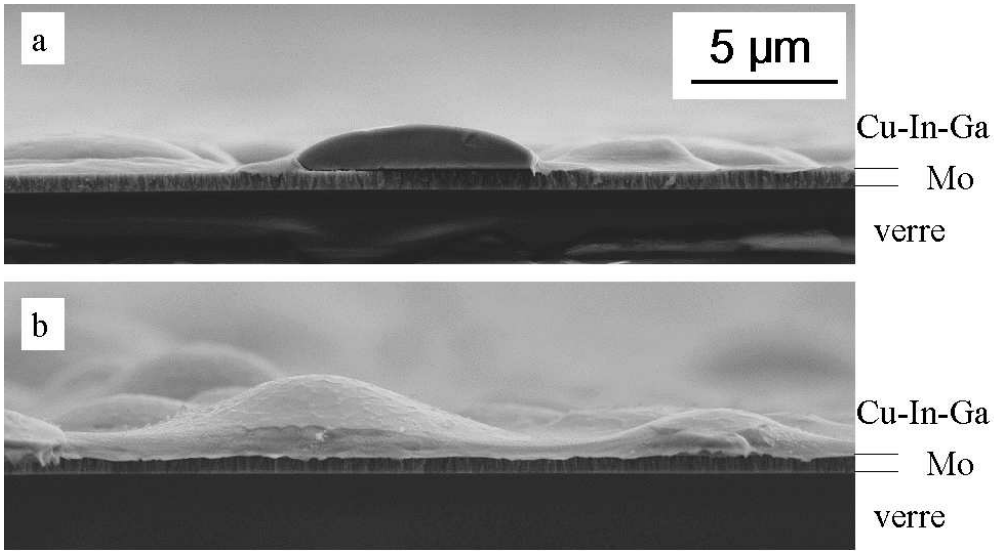
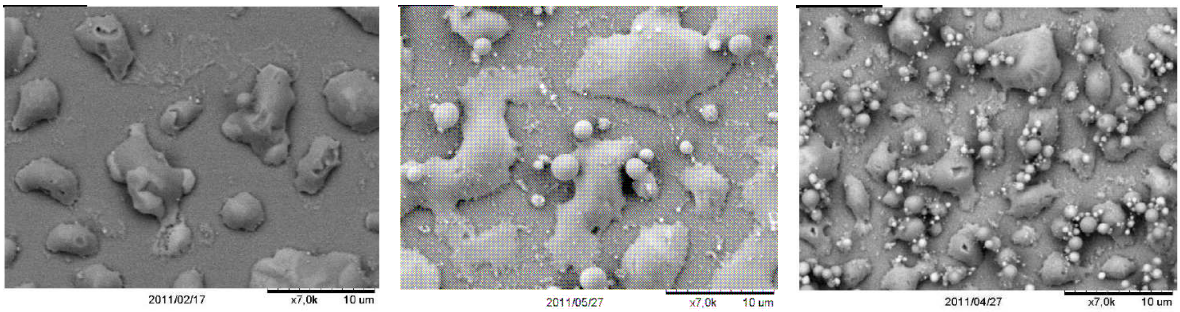


Figure 4.1.16. Micrographie en coupe de deux échantillons Cu-In-Ga/Mo/verre, avec des rapports In/Cu différents (recuit des échantillons présentés en figure 3.4.17 et tableau 3.4.12) (a) In/Cu = 0,66 ; (b) In/Cu = 0,93.

Il semble qu'une quantité plus importante d'In dans le dépôt favorise une morphologie plus lisse. De même qu'en figure 4.1.11, un recuit plus long et/ou à plus haute température semble nécessaire pour les échantillons pauvres en indium, pour obtenir une morphologie moins nodulaire. Néanmoins, une étude plus poussée est nécessaire pour différencier clairement les deux comportements.

Des observations en surface des précurseurs avec des teneurs en Ga dans le dépôt différentes sont présentées en figure 4.1.17. Les mêmes observations sont constatées sur Mo SGI 2010. Une corrélation claire et reproductible est mise en évidence avec la teneur en Ga. La morphologie est plus irrégulière à forte teneur en Ga, et est similaire à celle d'un dépôt qui a subi un recuit moins long ou à plus basse température (cf. Figure 4.1.11, en particulier 1a, 1b et 2a).



Ga/(In+Ga)=0,10 Ga/(In+Ga)=0,15 Ga/(In+Ga)=0,19

Figure 4.1.17. Micrographies de surface de précurseurs Cu-In-Ga après recuit sur Mo IRDEP. In/Cu constant à 1,40.

Une hypothèse est que ces différences de comportement sont reliées à des impuretés d'oxygène, qui s'insèrent préférentiellement avec le dépôt de Ga lors de l'électrodépôt. Une seconde hypothèse, en accord avec ce qui a été observé précédemment, est que le Ga s'insère lentement dans les phases Cu-In, et donc qu'un recuit long ou à plus haute température est nécessaire pour éviter les ségrégations de Ga, qui se présentent sous forme de billes, étant donné la faible température de fusion du Ga (29°C). Un recuit modifié pourra alors inclure ces ségrégations dans les phases Cu-In présentes.

4.1.4. Conclusion

Un recuit intermédiaire à une température d'environ 550°C pendant 5 à 10 minutes, sous atmosphère Argon/éthanol, permet de densifier le dépôt, et d'avoir une morphologie soit nodulaire, soit plus lisse. Le recuit est à adapter en fonction du substrat Mo utilisé, et en fonction de la composition du précurseur. Le recuit permet de former des phases ternaires de type $Cu_{16}(In,Ga)_9$, $Cu_9(In,Ga)_4$ avec un excès d'In. L'insertion du Ga dans ces phases semble facilitée pour des teneurs plus importantes en Cu, alors qu'une morphologie plus lisse semble être obtenue pour de plus fortes teneurs en In.

4.2. Sélénisation du précurseur Cu-In-Ga

Dans ce paragraphe, quelques considérations générales sur la sélénisation sont présentées, puis l'influence du recuit intermédiaire préalable sur l'absorbeur formé est mise en évidence ainsi que l'effet des conditions de sélénisation sur la formation des composés $Cu(In,Ga)Se_2$ (absorbeurs). Enfin, l'influence de la teneur en cuivre des alliages Cu-In-Ga sur les phases présentes est précisée.

4.2.1. Considérations générales

L'état de l'art sur la sélénisation se base essentiellement sur la sélénisation de précurseurs Cu-In-Ga déposés par pulvérisation cathodique. Les mécanismes connus de sélénisation ont été présentés dans le chapitre 1.

Dans le but de définir un système de recuit qui permette cette sélénisation, il convient de s'interroger sur l'atmosphère de recuit, sur les impuretés tolérables, et sur le mode d'insertion du Se.

Des études par photoluminescence résolue en temps ont montré qu'après sa formation, l'exposition du CIGS à l'air doit être brève pour conserver des bonnes propriétés électroniques, car les temps de vie des porteurs sont fortement affectés [7]. L'humidité atmosphérique et la teneur en oxygène de l'air doivent toutes deux jouer un rôle. Le dépôt de CdS permet de protéger le matériau [8]. Ainsi, dans cette étude, les couches de CdS et de ZnO sont ajoutées dès que possible.

Néanmoins, une faible quantité d'O est peut-être bénéfique. Ainsi, pendant le recuit, une concentration en O de 0,0035 mol % est parfois utilisée dans l'argon à pression atmosphérique [9]. L'oxygène aurait un effet bénéfique au niveau des joints de grains, où il permet de passiver les lacunes de sélénium [10]. Dirnstorfer *et al.* [11] ont étudié des recuits à l'air, et ont observé une ségrégation de Ga_2O_3 à la surface, jusqu'à 200 nm d'épaisseur. Le gallium est donc bien l'espèce la plus réactive vis à vis de l'oxygène.

C'est l'une des raisons pour laquelle un recuit en milieu réducteur, par exemple avec H_2Se, semble être plus favorable qu'un recuit sous pression partielle de Se : il permet d'éliminer les impuretés oxydes dans le précurseur ou d'empêcher l'oxydation des métaux durant le recuit. Le recuit est typiquement effectué avec une concentration en H_2Se dans l'argon variant de 0,35 mol % à 10 mol % à pression atmosphérique [9, 12]. Mais la très haute toxicité du H_2Se pose problème. En effet, le H_2Se peut être mortel à des doses très faibles (la valeur limite d'exposition est de 0,05 ppm pour une période de 8 heures [13]). Dans cette étude, la sélénisation par poudre de Se est privilégiée.

Le rapport atomique spécifique étudié est 2Se/(Cu+3(In+Ga)). Ce rapport nous donne une estimation de l'écart à la stœchiométrie du composé $Cu(In,Ga)Se_2$, et est lié au dopage du matériau (écart à l'équilibre électronique). Il a été introduit pour mesurer les défauts dans les cristaux [14].

4.2.2. Influence du traitement préalable

Les précurseurs utilisés dans ce paragraphe sont électrodéposés à partir d'un électrolyte chlorure (cf. chapitre 3, tableau 3.4.13). Les recuits intermédiaires divers ont été présentés au paragraphe 4.1.

Dans un premier temps, une sélénisation simple sera effectuée, avec une montée à une température de 550°C en 5 min et un palier de 5 min, dans le four à recuit rapide. La température à la surface de l'échantillon est estimée à environ 600°C. Le profil de température utilisé est présenté en figure 4.2.1.

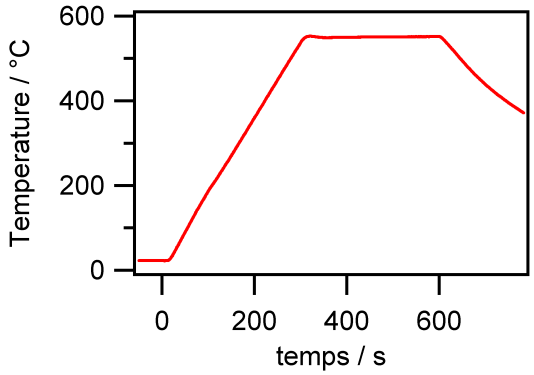


Figure 4.2.1. Profil de température pour la sélénisation dans le four à recuit rapide.

A. Sélénisation directe du précurseur Cu-In-Ga électrodéposé

A.1. Composition chimique

Des précurseurs avec différentes teneurs en Ga sont utilisés. La teneur en Ga dans le précurseur est modifiée grâce à une variation de la concentration en Ga(III) dans l'électrolyte, de 0 à 20 mM, et en ajustant la concentration en In(III), pour obtenir un rapport Cu/(In+Ga) proche de 1. Le tableau 4.2.1 présente la composition des alliages Cu-In-Ga avant et après sélénisation.

Type	N°	Epaisseur (µm)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	2Se/(Cu+3(In+Ga))
Précurseur	R1	0,76	0,44	1,0	0
	R2	0,51	0,28	1,0	0
	R3*	0,76	0,60	0,91	0
	R4	1,0	0	1,1	0
Absorbeur	R1	3,2	0,42	0,78	1,6
	R2	2,4	0,22	0,90	2,1
	R3*	2,1	0,64	0,67	1,2
	R4	3,7	0	0,91	2,1

Tableau 4.2.1. Composition avant et après sélénisation pour quatre précurseurs de teneurs différentes en Ga. *désigne un électrodépôt sans citrate

Les rapports 2Se/(Cu+3(In+Ga)) sont largement supérieurs à 1, ce qui signifie que la teneur en Se est supérieure à la teneur nécessaire pour obtenir un composé stœchiométrique $Cu(In,Ga)Se_2$. La sélénisation est moins importante pour les échantillons riches en Ga (échantillons 1 et 3) avec des valeurs de 1,6 au lieu de 2,1. Comme précisé en introduction, un

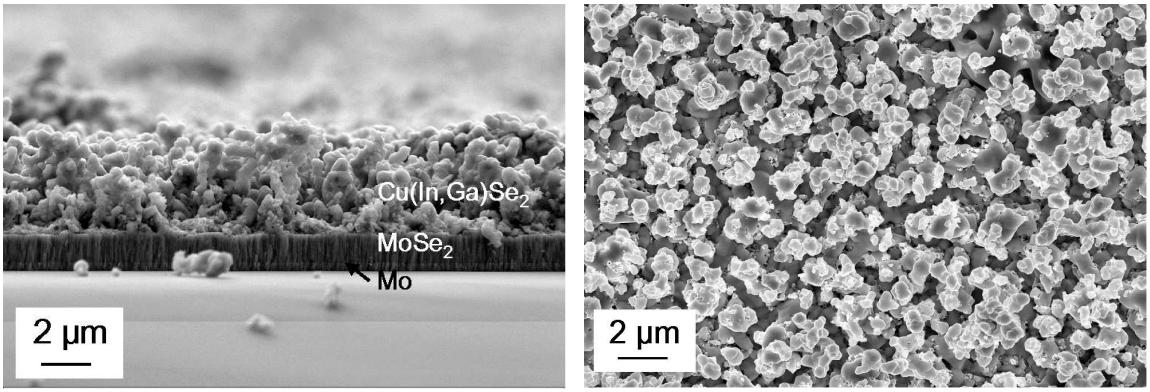
léger excès de sélénium est bénéfique pour assurer de bonnes propriétés optoélectroniques. Cependant ici le large excès doit être lié à une phase secondaire.

L'épaisseur est de l'ordre de 2,5 à 3 µm. Or un alliage précurseur Cu-In-Ga de 0,7 µm correspond après sélénisation à un absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$ de 2 µm environ, si l'on prend en compte les densités respectives de la chalcopyrite et des métaux seuls. L'épaisseur obtenue est donc plus importante qu'attendue avec une sélénisation des éléments Cu, In et Ga uniquement, sauf pour l'échantillon 3.

Après recuit, le rapport Cu/(In+Ga) diminue, de 1,00 à 0,85 en moyenne. Cette « perte » en Cu peut être liée à une diffusion du Cu dans le contact arrière, ce qui fait que la détection de cet élément est moins importante.

A.2. Morphologie

La morphologie des films séléniés est présentée en figure 4.2.2. La morphologie évolue peu suivant la teneur en Ga (échantillons R1, R2 et R4).



(a) (b)

Figure 4.2.2. Micrographie en coupe (a) et en surface (b) d'un échantillon sélénié (Ga/(In+Ga) = 0,42).

La sélénisation permet de former des films avec des cristaux, contenant Cu, In, Ga et Se, de moins de 500 nm et une forte porosité. Une couche de composition Mo:Se = 1:2, correspondant au composé $MoSe_2$, de plus d'un micron d'épaisseur, est formée à l'interface entre l'absorbeur et le molybdène. L'analyse par fluorescence X prend en compte les quantités totales de Cu, In, Ga et Se détectées, donc également le Se détecté dans le $MoSe_2$. Ceci explique la teneur élevée en sélénium et la forte épaisseur mesurées.

La morphologie est par contre très affectée dans le cas d'un électrodépôt en milieu non tamponné (échantillon R3, Figure 4.2.3). Dans ce cas, des ségrégations « blanches » d'apparence amorphe entourent des cristaux de composition Cu:In:Se ~ 1:1:2, correspondant au $CuInSe_2$, sans Ga. Le chapitre 3 (3.4.2) a mis en évidence le dépôt de Ga sous forme d'oxyde au cours de l'électrodépôt depuis un électrolyte chlorure sans citrate (Figure 3.4.9a). Cet oxyde de gallium ne réagit pas avec le sélénium mais reste ségrégé après recuit, il empêche l'insertion du Ga dans le composé $CuInSe_2$.

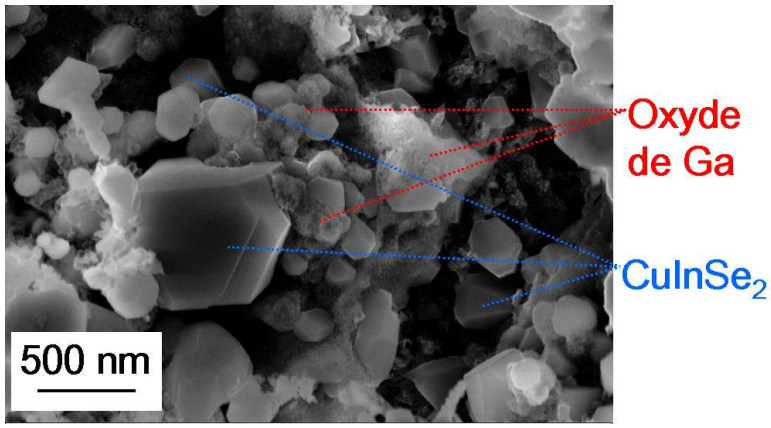


Figure 4.2.3. Micrographie MEB en coupe d'un précurseur électrodéposé sans citrate puis sélénisé (échantillon R3). La ségrégation entre CuInSe2 et un oxyde de Ga est mise en évidence par analyse EDX.

A.3. Diffractogrammes

Des analyses par diffraction de rayons X sont effectuées pour déterminer la structure des composés cristallins et la teneur en Ga dans ces composés. Les diffractogrammes des films obtenus sont présentés dans la figure 4.2.4. Comme évoqué au chapitre 1, deux types de phase existent pour un composé $Cu(In,Ga)Se_2$: une phase chalcopyrite de symétrie quadratique, et une phase sphalérite de symétrie cubique. Dans notre cas, il s'agit de la phase chalcopyrite, la plus stable thermodynamiquement, qui présente des pics principaux à des valeurs de 2θ égales à environ 31 et 52 degrés, pour une anode en cobalt (la phase sphalérite présenterait des pics principaux à environ 54, 32 et 64 degrés).

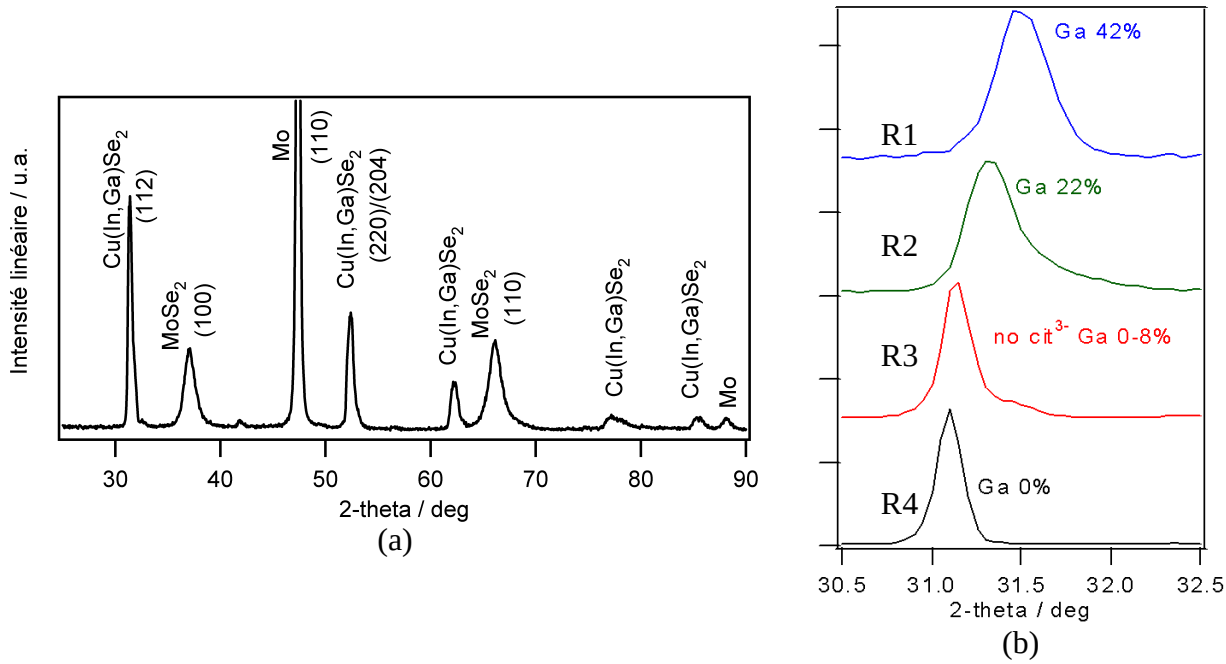


Figure 4.2.4. (a) Diffractogramme d'un échantillon sélénisé (R1), correspondant à une chalcopyrite de composition moyenne $CuIn_{0.58}Ga_{0.42}Se_2$. (b) Elargissement d'échelle autour du pic (112) de la chalcopyrite. Les valeurs indiquées sont les rapports Ga/(Ga+In) en % calculés en utilisant une extrapolation linéaire des paramètres de maille indiqués par les fiches JCPDS. Anode en cobalt : $\lambda_{K\alpha 1}$ = 0,1789 nm.

Le pic principal de la chalcopyrite est lié au plan de diffraction (112). Le diffractogramme ne permet pas de distinguer une orientation préférentielle (par rapport à celui du CIGS sur poudre).

L'insertion du Ga dans la phase chalcopyrite se manifeste par le déplacement des pics vers des valeurs 2θ plus élevées. En utilisant la loi de Vegard, c'est-à-dire en considérant une relation linéaire entre le paramètre de maille et les concentrations des éléments (In et Ga ici), la teneur en Ga dans la phase chalcopyrite peut être estimée. Les teneurs en Ga trouvées (Figure 4.2.3b) sont comparables à celles mesurées par fluorescence X, ce qui indique une insertion totale du Ga dans la phase chalcopyrite (échantillons R1, R2 et R4). L'élargissement des pics peut traduire à la fois des hétérogénéités de composition au sein du matériau et une faible cristallinité.

Le déplacement correspondant à l'insertion du Ga n'apparaît pas dans le cas d'un électrodépôt en milieu non tamponné (échantillon R3) car le Ga est ségrégé dans une phase oxydée (certainement amorphe) : la phase $CuInSe_2$ sans Ga est alors seule mise en évidence.

La phase $MoSe_2$, de structure hexagonale, est également mise en évidence, ainsi que le substrat Mo, de structure cubique, de plan de diffraction préférentiel (110). Le $MoSe_2$ ne présente que les plans de diffraction (100) et (110), ce qui indique une croissance avec une orientation préférentielle sur le substrat Mo, avec un axe c parallèle au substrat. Cette orientations du $MoSe_2$ a déjà été observée, et permet un bon contact ohmique entre le CIGS et le Mo [15].

A.4. Analyse Raman

Une analyse Micro-Raman sur l'échantillon R2 a été effectuée pour confirmer ces résultats, les spectres obtenus sont présentés dans la figure 4.2.5a. Un mode principal est observé autour de 173 cm^{-1}, il s'agit bien du mode A1 de la phase chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$. L'élargissement (Figure 4.2.5b) montre une variation de ce mode de 172 cm^{-1} en surface, ce qui est caractéristique d'un composé $CuInSe_2$, à 174 cm^{-1} proche du Mo. Ceci traduit un enrichissement en Ga vers la couche de Mo, avec un rapport Ga/(In+Ga) proche de 0,2.

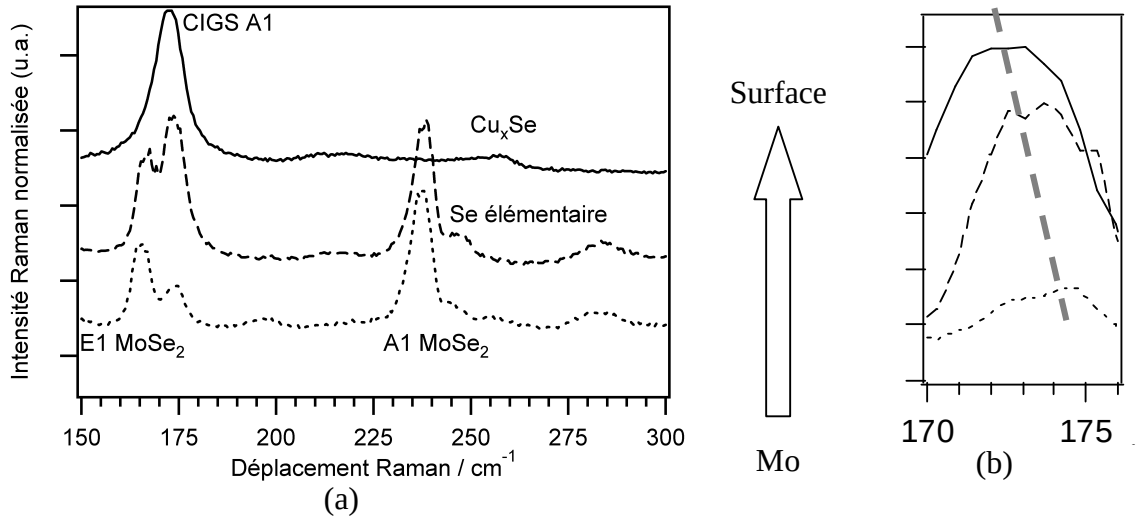


Figure 4.2.5. Spectres Micro-Raman le long d'une coupe transverse de l'absorbeur CIGS : ligne continue : en haut de l'absorbeur, ligne en tirets : proche de l'interface CIGS/$MoSe_2$, du côté du CIGS, ligne pointillée : du côté du $MoSe_2$; (a) spectre global ; (b) zoom à 170-175 cm^{-1} montrant le décalage de mode induit par l'enrichissement en Ga.

Les déplacements Raman à 169 cm^{-1} et 240 cm^{-1}, observés à l'interface CIGS/Mo, correspondent aux modes E1 et A1 de la phase $MoSe_2$. Au niveau de cette interface, un mode à 248 cm^{-1} est attribué à une phase de sélénium Se_x. Le mode à 263 cm^{-1} observé à la surface de l'absorbeur CIGS est caractéristique de la phase $Cu_{2-x}Se$, montrant la présence en faible quantité du composé binaire.

A.5. Discussion

Comme observé précédemment, l'électrodépôt sans recuit préalable est dendritique. Cette morphologie peut favoriser une sélénisation rapide, grâce au grand rapport surface/volume. Néanmoins l'absorbeur formé reste poreux : le gain de volume dû à la formation de la phase chalcopyrite suite à l'apport de sélénium ne compense pas le caractère dendritique initial, mais le film gagne en compacité. De plus, la formation d'une épaisse couche de $MoSe_2$ peut entraîner une résistance de contact supplémentaire néfaste pour la cellule solaire. Les analyses par diffraction de rayons X ont permis de montrer l'insertion complète du Ga dans la phase chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$, lorsqu'aucun oxyde n'est présent initialement dans le précurseur. La distribution de Ga n'est pas homogène en épaisseur, un gradient de Ga vers le contact arrière est obtenu. Ceci confirme les études effectuées sur des précurseurs Cu-In-Ga déposés par pulvérisation cathodique (cf. chapitre 1, 1.3).

B. Sélénisation après un recuit intermédiaire à 155°C

L'alliage Cu-In-Ga est recuit préalablement en atmosphère inerte à 155°C, tel que décrit au paragraphe 4.1. La composition avant et après sélénisation est présentée dans le tableau 4.2.2. De même que pour un échantillon sans recuit préalable, la sélénisation est importante, et une diminution de la teneur en Cu est observée.

Echantillon	Epaisseur (µm)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	2Se/(Cu+3(In+Ga))
Précurseur R5	0,66	0,39	1,00	-
Absorbeur R5	2,9	0,35	0,89	1,9

Tableau 4.2.2. Composition avant et après sélénisation pour un précurseur recuit préalablement à 155°C. Mesure par XRF.

La morphologie obtenue est présentée en figure 4.2.6. Les observations en coupe (a) et en surface (b) montrent que la morphologie reste très dendritique et poreuse. La présence de $MoSe_2$ est de nouveau mise en évidence. La figure 4.2.6c présente un élargissement sur l'interface CIGS/$MoSe_2$ et montre une faible adhésion du CIGS sur le Mo. La compacité est légèrement plus importante, en particulier à la base. La figure 4.2.6d présente un spectre EDS sur cette zone, montrant que les cristaux contiennent les quatre éléments Cu, In, Ga et Se, dans les mêmes proportions que mesuré par XRF, avec une présence faible d'oxygène (teneur inférieure à 3 %at). La même tendance d'un léger enrichissement en Ga vers l'arrière est observée.

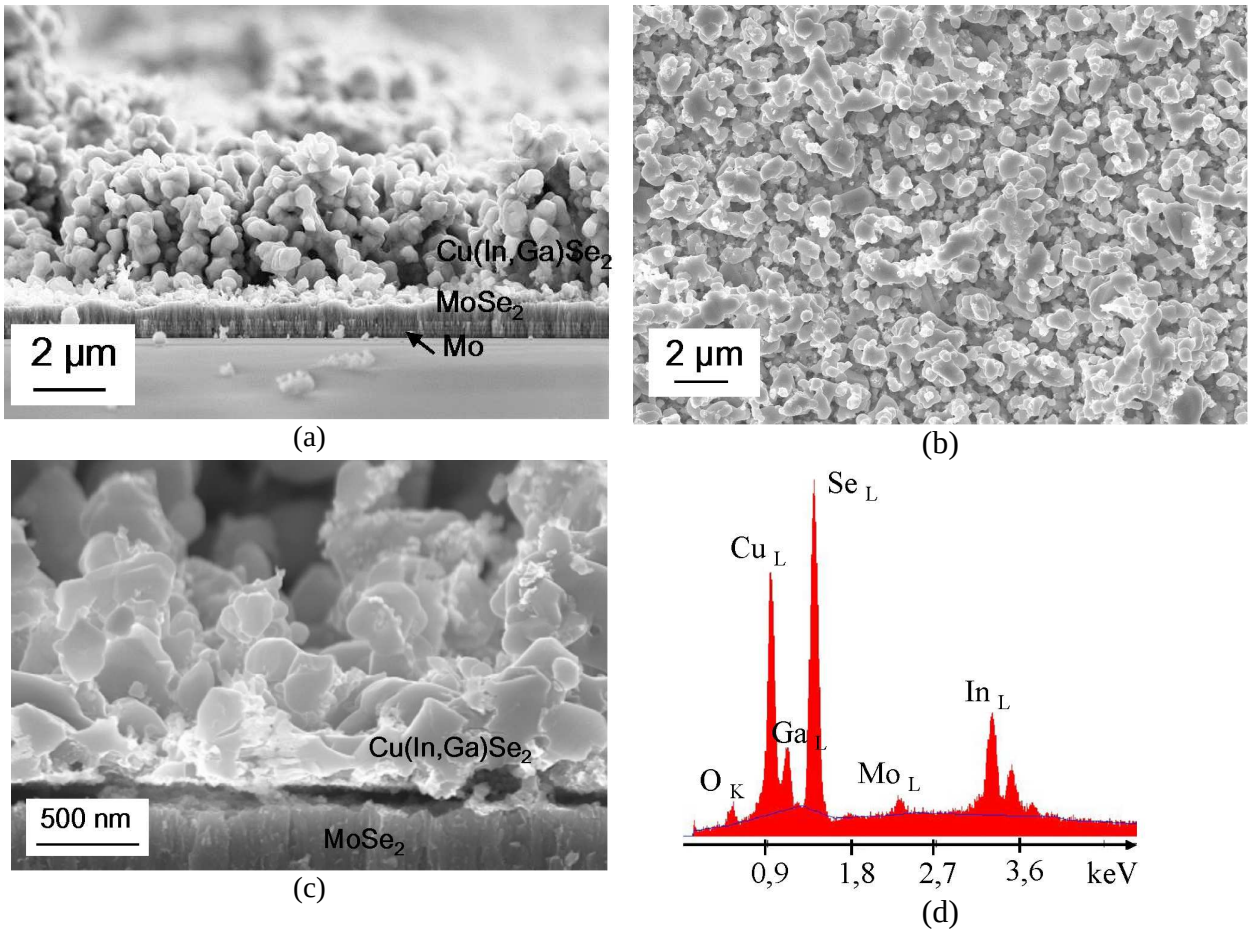


Figure 4.2.6. Micrographies après sélénisation (a) en coupe, (b) en surface, (c) interface $MoSe_2$/CIGSe, (d) spectre EDS correspondant.

L'analyse structurale (DRX) fournit également des résultats comparables aux précédents, avec une insertion complète du Ga dans la phase chalcopyrite.

C. Sélénisation après un recuit intermédiaire réducteur vers 550°C

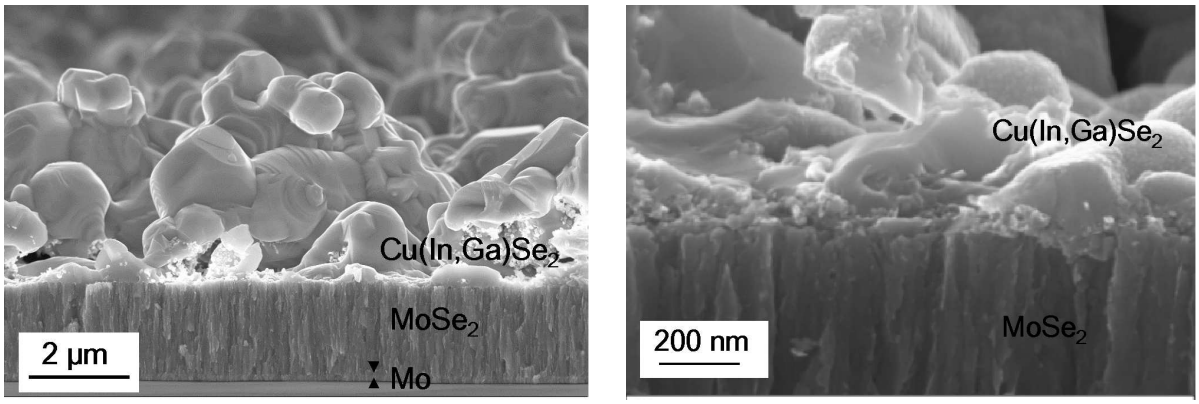
L'alliage Cu-In-Ga est recuit préalablement en atmosphère réductrice à 550°C pendant 20 s, tel que décrit au paragraphe 4.1. La composition avant et après sélénisation est présentée dans le tableau 4.2.3. Le comportement observé est comparable à celui d'un précurseur sans recuit préalable. La teneur en Se est plus élevée.

Echantillon	Epaisseur (µm)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	2Se/(Cu+3(In+Ga))
Précurseur R6	0,65	0,28	1,06	-
Absorbeur R6	3,0	0,23	0,88	2,2

Tableau 4.2.3. Composition avant et après sélénisation pour un précurseur recuit préalablement à 500°C sous vapeurs d'éthanol.

La morphologie obtenue est présentée en figure 4.2.7. Cette fois, la morphologie obtenue est nettement plus dense que pour l'échantillon sans recuit préalable. Des nodules de plusieurs microns sont formés, avec quelques excroissances plus petites. La couche de $Cu(In,Ga)Se_2$ semble mieux adhérer avec la couche de $MoSe_2$. La couche de Mo a été presque entièrement sélénisée. Il est possible que la morphologie nodulaire initiale du précurseur Cu-

In-Ga favorise une sélénisation plus importante de la couche de Mo. La morphologie du précurseur sélénié reste nodulaire également.



(a) (b)

Figure 4.2.7. Micrographies après sélénisation (a) en coupe et (b) grossissement à l'interface $Cu(In,Ga)Se_2/MoSe_2$.

L'analyse par DRX montre également une insertion complète du Ga dans le composé chalcopyrite. Un recuit réducteur semble donc préférable pour obtenir un absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$ plus dense.

4.2.3. Sélénisation en une étape

Les précurseurs Cu-In-Ga sont déposés de façon « standard ». Le recuit intermédiaire utilisé est un recuit à environ 550°C pendant 6 min sous atmosphère Ar/EtOH, défini comme optimal dans le paragraphe 4.1. Différentes conditions de recuit sélénisant seront étudiées.

A. Sélénisation des précurseurs Cu-In et Cu-Ga

L'électrolyte mixte est utilisé pour l'électrodépôt de l'alliage Cu-In. Pour la synthèse du précurseur Cu-Ga, l'électrolyte chlorure est privilégié, sans citrate, avec modification des concentrations (cf. chapitre 3, 3.3.4). Dans les deux cas, le recuit intermédiaire est effectué.

D'après l'étude bibliographique, les composés $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ ne se forment pas à la même température. Dans le cas de la sélénisation de couches élémentaires métalliques, le composé $CuInSe_2$ se forme dès 380°C [16], alors que $CuGaSe_2$ se forme à des températures supérieures à 425°C [17]. La figure 4.2.8 présente les profils de température utilisés pour la sélénisation des alliages Cu-In-Ga, dans le four tubulaire (recuit lent). Dans les deux cas, la température maximale est 50 à 70°C au dessus de la température à laquelle la formation rapide du composé est rapportée.

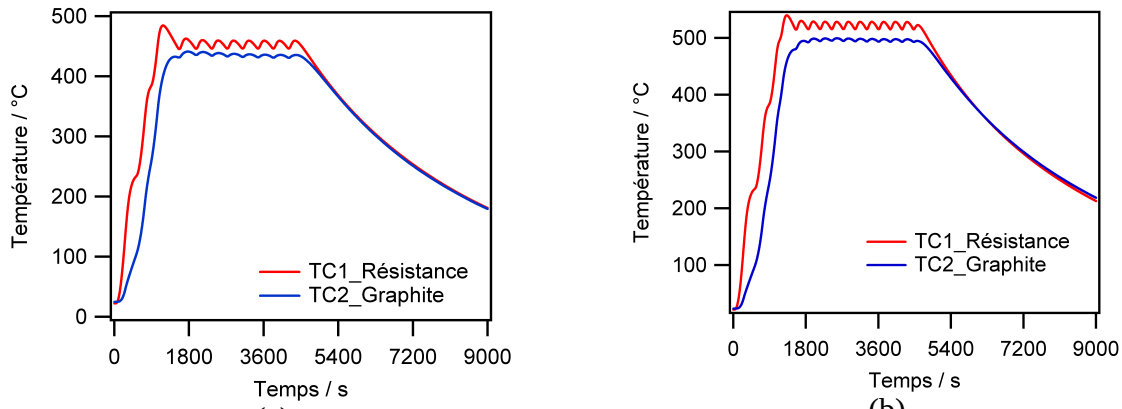


Figure 4.2.8. Profils de température durant la sélénisation pour (a) le précurseur Cu-In et (b) le précurseur Cu-Ga. TC1 est la température au niveau de la résistance, TC2 est la température au niveau de l'enceinte graphite dans laquelle est placé l'échantillon (four tubulaire à recuit lent).

La composition des dépôts avant et après sélénisation est indiquée dans le tableau 4.2.4.

Echantillon	Epaisseur (µm)	Cu/X	2Se/(Cu+3X)
Cu-In	0,63	0,95	-
Cu-Ga	0,73	1,07	-
Cu-In sélénisé	2,1	0,89	1,4
Cu-Ga sélénisé	1,9	1,01	0,81

Tableau 4.2.4. Composition avant et après sélénisation pour les précurseurs Cu-In et Cu-Ga. X = In ou Ga. (45 min, 10 mg de Se, échantillon 2,5 x 2,5 cm^2, four à recuit lent).

Les diffractogrammes des cellules solaires obtenues sont présentés en figure 4.2.9. Les pics relatifs au ZnO, couche fenêtre de la cellule, sont présents.

Le précurseur Cu-In sélénié forme bien le composé chalcopyrite $CuInSe_2$, sans phase secondaire, mis à part des traces de $MoSe_2$. Le précurseur Cu-Ga sélénié forme la phase chalcopyrite $CuGaSe_2$, ce qui est visible par le décalage des pics par rapport à la phase $CuInSe_2$ (contraction de la maille avec un atome plus petit) et en particulier par le doublet de pics à 53,6 et 54,1° (pics (220) et (204)). Le petit pic marqué par * sur la gauche du pic (112) semble indiquer la présence de phases binaires $Cu_{2-x}Se$ (fiche JCPDS du composé Cu_2Se), ce qui peut s'expliquer par un absorbeur légèrement riche en cuivre par rapport à la composition $CuGaSe_2$ (cf. tableau 4.2.4). Ces phases binaires, lorsque présentes en surface, sont généralement décapées avec la solution cyanure utilisée avant le dépôt de CdS. Cela n'a pas été le cas ici. Les phases Cu_xSe sont peut-être englobées dans l'absorbeur $CuGaSe_2$ ou à sa base.

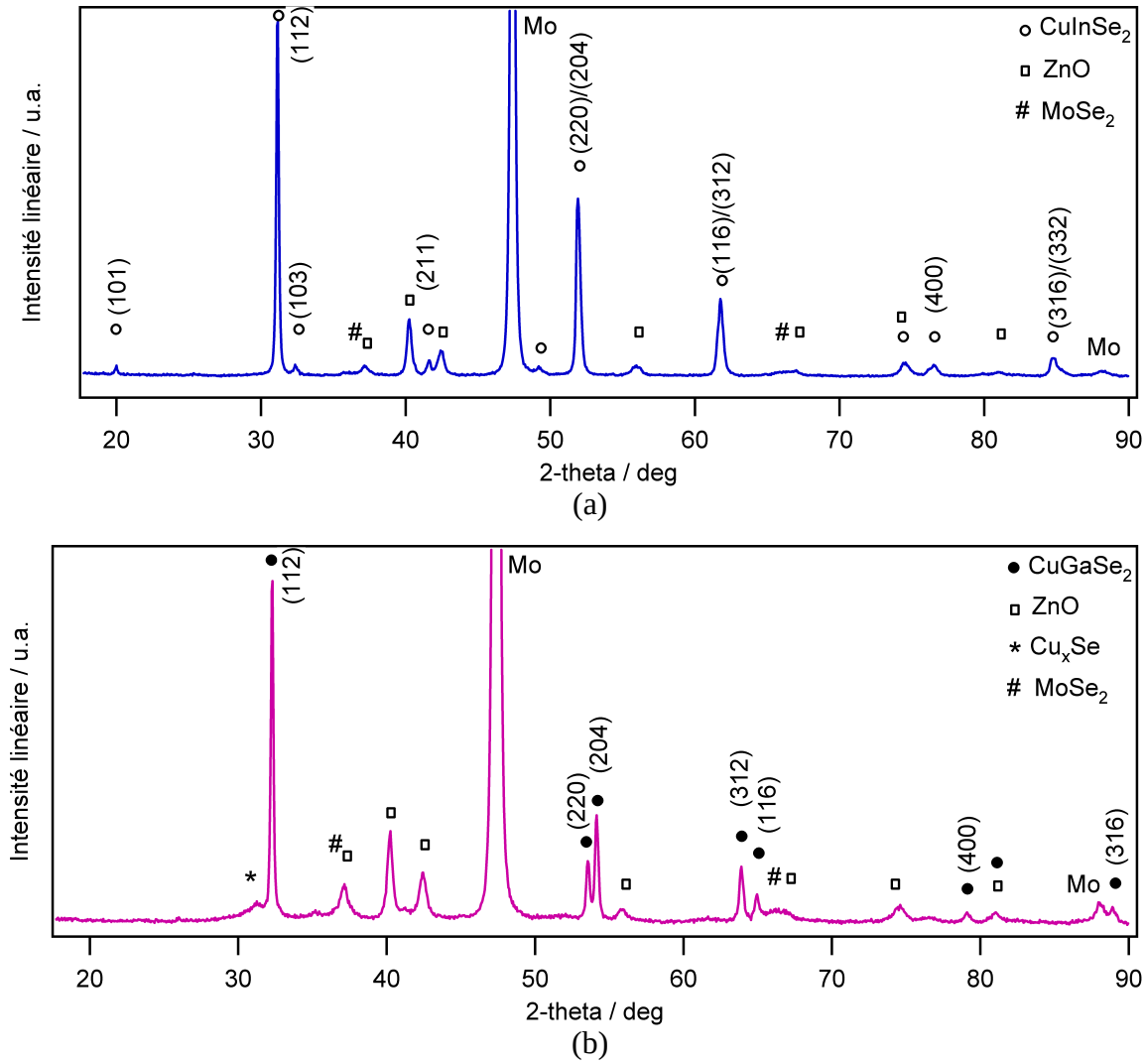


Figure 4.2.9. Diffractogrammes des échantillons sélénisés de (a) Cu-In et (b) Cu-Ga, recouverts de CdS et ZnO. Les orientations principales (plans (hkl)) des composés chalcopyrites $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ sont indiquées. Anode en cobalt : $\lambda_{K\alpha1}$ = 0,17889 nm.

Les spectres Raman de ces composés sont présentés en figure 4.2.10.

Figure 4.2.10. Spectres Raman des cellules à base d'absorbeurs $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$.

Les composés $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ sont mis en évidence (mode A1 à 174 et 184 cm^{-1} respectivement, ce qui est en accord avec la littérature [18]). Comme les analyses sont effectuées en surface de cellule, le mode du CdS à environ 300 cm^{-1} masque la présence possible d'impuretés de type Cu_xSe vers 260 cm^{-1}. Par contre on note ici l'absence de composés pauvres en cuivre, dont les pics apparaissent vers 153 cm^{-1} (cas du composé OVC « ordered vacancy compound » $CuIn_3Se_5$).

La morphologie des cellules est présentée en figure 4.2.11. L'absorbeur $CuInSe_2$ (a) est dense et bien cristallisé. Une couche fine de $MoSe_2$ est présente, ce qui explique l'excès de sélénium détecté, et confirme les traces de $MoSe_2$ sur les diffractogrammes. A cette température de recuit (moins de 450°C), cette couche est peut-être faiblement cristallisée. La couche d'absorbeur est inhomogène en épaisseur, entre 2 et 4 µm. Des cavités poreuses peuvent être présentes. Le composé $CuGaSe_2$ (b) semble moins dense, sa cristallinité moins importante et la morphologie de surface est plus globuleuse, ce qui fait que l'interface avec le CdS et le ZnO (qui crée la jonction) est plus irrégulière.

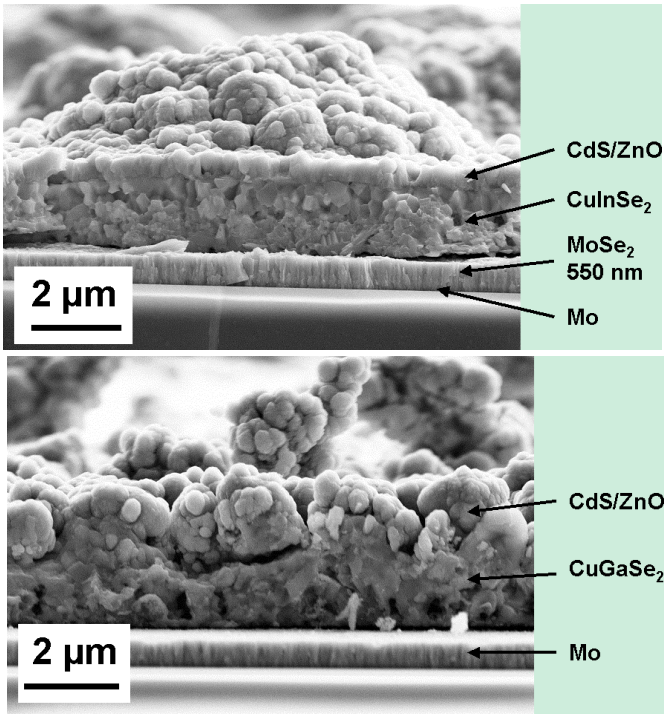


Figure 4.2.11. Micrographies MEB en coupe des cellules (a) ZnO/CdS/$CuInSe_2$/Mo et (b) ZnO/CdS/$CuGaSe_2$/Mo.

B. Sélénisation de Cu-In-Ga : Effet de la température de recuit

Différentes températures de sélénisation ont été étudiées, pour un temps de palier de 5 min, dans le four à recuit rapide. La composition des précurseurs Cu-In-Ga avant et après sélénisation est présentée dans le tableau 4.2.5, pour chaque température de sélénisation. De même qu'au 4.2.2.A1, la sélénisation s'accompagne d'une diminution apparente de la teneur en Cu et en Ga. La teneur en Se augmente fortement avec la température, en particulier à partir de 500°C. Cela peut s'expliquer par la formation favorisée de $MoSe_2$ au dessus d'une certaine température. Abou-Ras et al. [15] ont déjà mis en évidence une formation plus importante de $MoSe_2$ au delà de 550°C.

La diminution de la teneur en Cu est plus importante à haute température et devient marquée en particulier à partir de 500°C. Cela peut être lié à une plus grande diffusion du Cu dans le contact arrière grâce à la formation de $MoSe_2$ (composé lamellaire peu dense).

Type	Epaisseur (µm)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	2Se/(Cu+3(In+Ga))	$T_{sél}$
Précurseur	0,87	0,19	0,87	0	400
	0,62	0,28	0,88	0	450
	0,54	0,21	1,08	0	500
	0,45	0,36	1,04	0	600
Absorbeur	2,5	0,15	0,81	1,25	400
	2,2	0,21	0,79	1,35	450
	2,5	0,16	0,95	2,1	500
	2,5	0,23	0,89	2,1	600

Tableau 4.2.5. Composition des précurseurs analysés avant et après sélénisation (5 min, 8 mg de Se, échantillon 2,5 x 2,5 cm^2, four à recuit rapide).

La figure 4.2.12. présente les morphologies des absorbeurs recouverts de CdS et ZnO, obtenues pour différentes températures de sélénisation. Dans tous les cas, l'épaisseur du précurseur Cu-In-Ga sélénisé est très hétérogène : des nodules de plus de 3 µm d'épaisseur sont présents, ainsi que des films minces de 200 nm aux endroits les plus fins.

Après un recuit à 400°C, l'absorbeur a une composition correspondant au composé $CuInSe_2$, avec des ségrégations au centre des nodules de composition Ga-Se (environ 45 %at Ga-55 %at Se d'après l'analyse EDS) et des épaisseurs de $MoSe_2$ de 0 à 200 nm.

Après un recuit à 450°C, l'épaisseur de $MoSe_2$ atteint jusqu'à 400 nm par endroits. La figure 4.2.13 présente les cartographies des éléments Cu, In, Ga et Se. Une ségrégation In/Ga est présente, avec une phase de composition $CuInSe_2$ vers la surface, et un composé pauvre en Cu, mais proche d'une composition $CuGaSe_2$ vers le centre des nodules.

La morphologie est comparable à 500°C, mis à part l'épaisseur du $MoSe_2$ qui atteint jusqu'à 1 µm d'épaisseur. A 600°C, un composé de composition $Cu(In,Ga)Se_2$ est détecté, le Ga est présent sur toute l'épaisseur, avec néanmoins un fort gradient vers l'arrière (de façon comparable à ce qui a été présenté en 4.2.2).

Les hétérogénéités d'épaisseur après sélénisation sont liés à la morphologie nodulaire des précurseurs Cu-In-Ga (Figure 4.1.16).

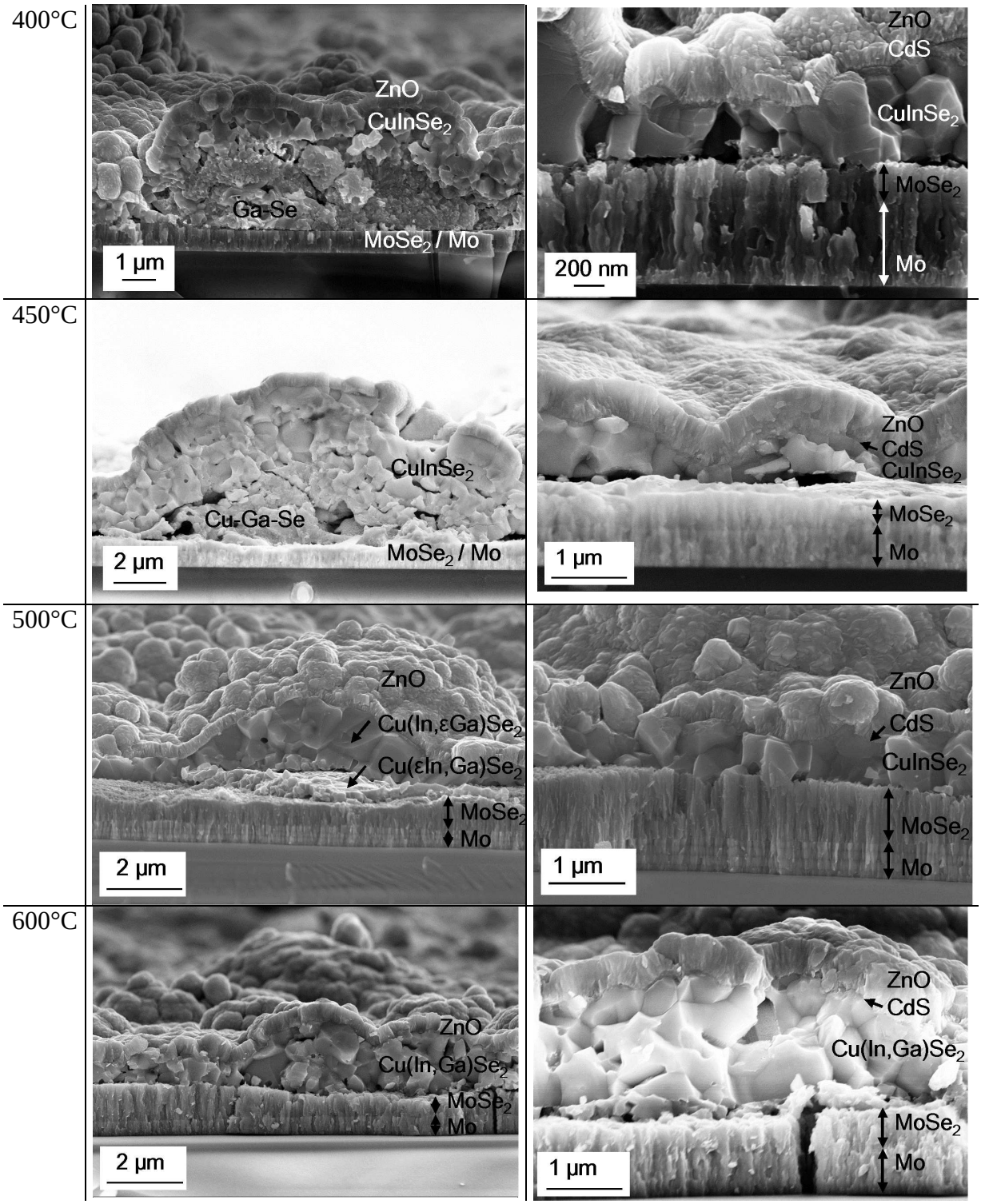


Figure 4.2.12. Micrographies MEB en coupe des cellules à base de précurseurs Cu-In-Ga sélénisés à différentes températures. Les phases/compositions indiquées sont déterminées par analyse EDS.

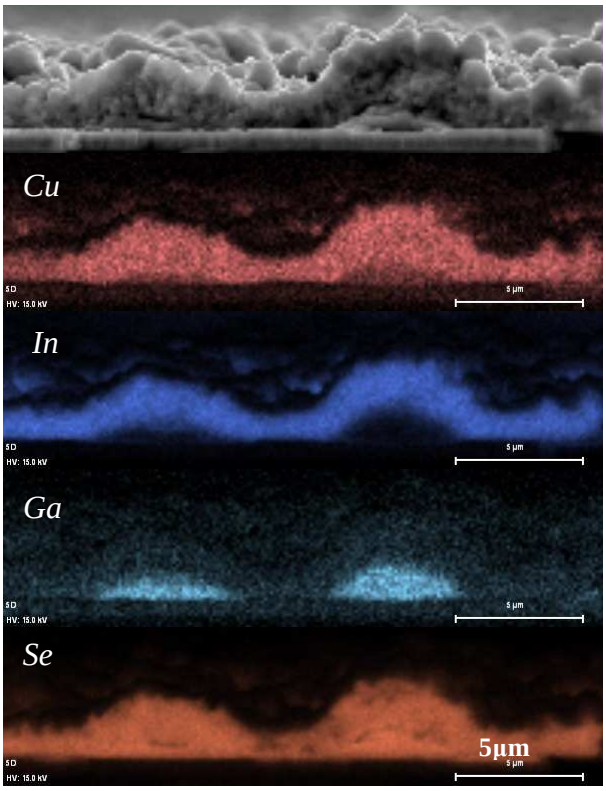


Figure 4.2.13. Observation MEB/EDS en coupe d'une cellule complète ZnO/CdS/CIGSe/$MoSe_2$/Mo: en haut: micrographie; en dessous, cartographies EDS correspondantes des différents éléments constituant l'absorbeur. La sélénisation du $Cu(In,Ga)Se_2$ est effectuée à 450°C pendant 5 min.

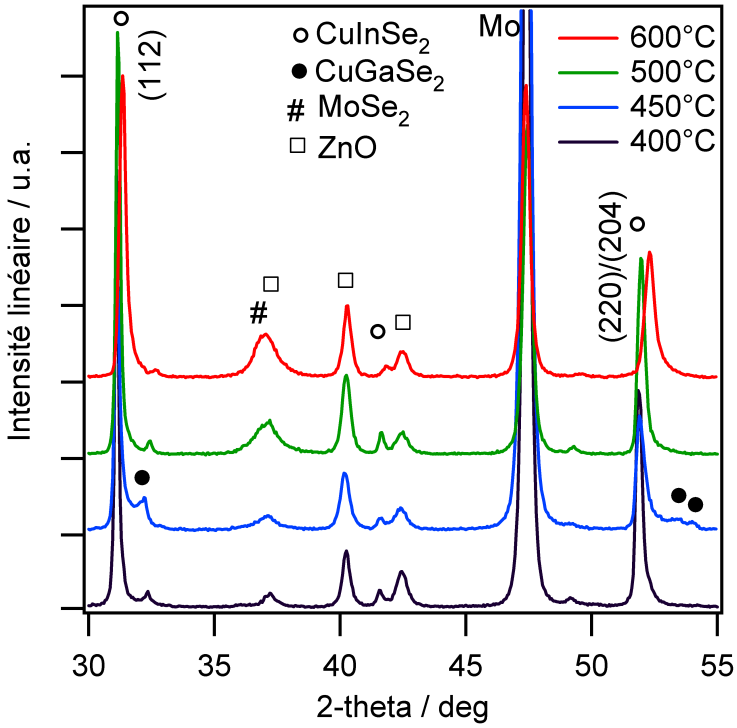


Figure 4.2.14. Diffractogrammes de cellules complètes Mo/$MoSe_2$/$Cu(In,Ga)Se_2$/CdS/ZnO. Absorbeurs sélénisés 5 min, avec 8 mg de Se dans le four à recuit rapide, échantillon 2,5 x 2,5 cm^2.

La figure 4.2.14 présente les diffractogrammes des cellules solaires constituées d'absorbeurs séléniés à différentes températures.

Dans tous les cas, la structure chalcopyrite est mise en évidence. Néanmoins, l'incorporation du Ga dans la phase $CuInSe_2$ varie fortement avec la température de sélénisation. A 400°C, seule la phase $CuInSe_2$ est présente. A 450°C, des pics distincts sont présents, pour les orientations (112) et (220/204), indiquant la ségrégation complète du Ga dans la phase $CuGaSe_2$. A 500°C, un léger décalage des pics relatifs à la chalcopyrite montre une insertion faible du Ga dans la chalcopyrite $CuInSe_2$. Après un recuit sélénisant à 600°C, l'analyse montre à ces orientations un seul pic, à une position intermédiaire entre celui du $CuInSe_2$ et ceux du $CuGaSe_2$, ce qui traduit une insertion complète du Ga correspondant à la composition $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$. Une légère asymétrie des pics est visible, ce qui s'explique par les hétérogénéités de composition dans l'absorbeur. A 500 et 600°C, le pic (100) de la phase $MoSe_2$ est présent. Ces résultats confirment les observations MEB.

Des recuits ont été effectués avec des paliers de température plus longs, en particulier à 450 et 500 °C, dans le four tubulaire. Les diffractogrammes restent similaires. De même un second palier à 550°C pendant 30 min ne modifie pas les diffractogrammes. Une fois les phases $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ ségrégées, l'interdiffusion entre les phases semble très difficile.

Le composé $Cu(In,Ga)Se_2$ peut donc être obtenu en une couche dense, mais à haute température, avec une épaisse couche de $MoSe_2$ et un gradient important de Ga vers le contact arrière.

4.2.4. Sélénisation en plusieurs étapes

Comme mentionné au chapitre 1, les meilleurs absorbeurs présentent un gradient de Ga contrôlé vers le contact arrière, mais également un gradient de Ga vers l'interface supérieure (la jonction avec le CdS). Dans le cas d'une sélénisation en une étape, telle que présentée précédemment, un gradient de Ga vers l'arrière est bien obtenu, mais il est nécessaire d'en insérer plus vers la surface de l'absorbeur, qui va former la jonction de la cellule solaire.

Une première idée peut être d'électrodéposer à nouveau une couche de Cu-Ga à la suite de la synthèse de l'absorbeur, et d'effectuer une deuxième sélénisation. L'électrodépôt est possible, mais les expériences effectuées ont montré que cette deuxième couche n'est pas adhérente après la deuxième sélénisation à 550°C : elle se décolle lors du dépôt de la couche tampon. Un tel procédé multiplie les étapes (deux électrodépôts, deux recuits), et n'a donc pas été étudiée plus en détail.

Ce gradient de Ga vers la surface est difficile à obtenir dans le cas de la sélénisation de précurseurs métalliques et à notre connaissance aucune étude détaillée n'est publiée sur le sujet. Par contre, des études ont montré la possibilité d'homogénéiser la présence de Ga dans l'épaisseur. Hergert et al. [17] et Alberts [19] ont suggéré d'effectuer un recuit en deux étapes pour avoir une distribution plus homogène du Ga (cf. chapitre 1) : d'abord une sélénisation partielle à 400°C puis un recuit vers 550°C pour terminer la sélénisation et former le composé quaternaire.

Expérimentalement, les fours utilisés ne permettent pas de contrôler avec précision un flux de Se : tout le Se est introduit initialement. Néanmoins, le flux de Se peut être contrôlé par la température (équilibre de pression partielle de Se), et par la quantité de Se introduite. Précédemment, il a été montré qu'un recuit à 400°C suffit pour avoir une sélénisation totale ($2\ Se/(Cu+3(In+Ga)) = 1,25 > 1$). Il faut donc un recuit à une température plus faible pour obtenir une sélénisation partielle.

Les expériences présentées dans ce paragraphe sont une étude préliminaire d'une sélénisation en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les conditions de sélénisation partielle seront étudiées. Puis des recuits proches de ceux proposés par Hergert et Alberts seront étudiés (dans les limites imposées par nos fours), enfin un recuit avec dépôt de Se en bain chimique sera étudié.

A. Sélénisation partielle

La sélénisation est réalisée dans le four tubulaire, qui permet un meilleur contrôle de la température. Les compositions relatives en Cu, In et Ga avant et après sélénisation ne varient pas. Les conditions de sélénisation et les compositions obtenues sont indiquées dans le tableau 4.2.6.

Echantillon	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	2Se/(Cu+3(In+Ga))	$T_{sél}$ (°C)	Surface (cm^2)	Masse Se (mg)
SP1	0,74	0,23	0,46	335	5 x 5	24
SP2	0,70	0,24	0,83	335	2,5 x 2,5	24
SP3	0,58	0,29	0,88	385	5 x 5	24
SP4	0,90	0,34	1,08	385	5 x 5	24

Tableau 4.2.6. Composition obtenue suivant les conditions de sélénisation. $T_{sél}$ indique la température de sélénisation. La surface est celle de l'échantillon précurseur Cu-In-Ga/Mo/verre.

La sélénisation est partielle pour une température de 335°C (échantillons SP1 et 2). Elle augmente avec la quantité de poudre de Se (échantillon SP2, 24 mg pour une surface réactive plus faible que SP1). A 385°C, pour un échantillon avec Cu/(In+Ga) proche de 1, la sélénisation est complète (SP4). Pour un échantillon de teneur plus faible en cuivre (SP3, Cu/(In+Ga) ~ 0,6), l'écart à la stœchiométrie en Se est plus important.

Une sélénisation partielle peut donc être effectuée vers 335-380°C, contrôlée par la masse de poudre de Se introduite.

B. Recuit avec deux paliers de température ou deux recuits successifs

Pour obtenir des recuits proches de ceux proposés par Hergert [17] et Alberts [19], sans contrôle du flux de Se, deux options sont possibles :

- Un recuit avec deux paliers peut être effectué ; dans ce cas, la sélénisation est uniquement contrôlée par la température (échantillon SP5).
- Deux recuits successifs peuvent être effectués : ceci permet de réinsérer du Se lors de la deuxième étape. Pour la seconde sélénisation, une montée rapide en température est utilisée, pour limiter la réaction du Se lors de la montée en température (échantillon SP6).

Les profils de température utilisés pour la sélénisation sont indiqués en figure 4.2.15.

Figure 4.2.15. Profils de température pour la sélénisation des précurseurs Cu-In-Ga :
Echantillon SP5 : *2 paliers* : 340-380°C 13 min puis 530°C 50 min.
Echantillon SP6 : *2 recuits* : 1ere sélénisation dans le four tubulaire à 335°C (24 mg Se pour 5 x 5 cm^2), 2e sélénisation dans le four à recuit rapide à environ 530°C (8 mg Se pour 2,5 x 2,5 cm^2)

Le tableau 4.2.7 présente les compositions obtenues.

Echantillon	Epaisseur (µm)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	2Se/(Cu+3(In+Ga))
SP5	2,5	0,95	0,24	1,5
SP6	1,0	0,65	0,32	1,3

Tableau 4.2.7. Composition finale des précurseurs séléniés.

La sélénisation est totale pour les deux échantillons, la présence de $MoSe_2$ peut être supposée comme cause de l'excès mesuré de Se. Il est à noter que l'échantillon SP6 a une teneur en cuivre plus faible. La figure 4.2.16 présente les diffractogrammes des cellules solaires obtenues.

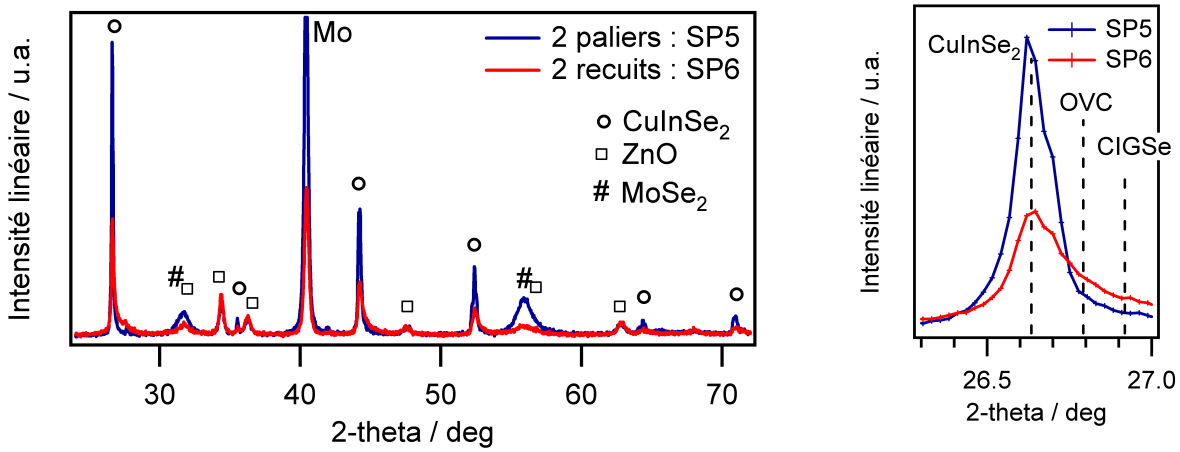


Figure 4.2.16. (a) Diffractogrammes des échantillons de Cu-In-Ga séléniés en deux étapes et recouverts de CdS et ZnO. (b) élargissement autour du pic (112). En pointillés est représentée la position du pic pour différentes phases d'après les fiches JCPDS. OVC = $CuIn_3Se_5$. CIGSe = $CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se_2$. Anode en cuivre : $\lambda_{K\alpha1}$ = 0,15406 nm.

Dans les deux cas, la présence de la chalcopyrite $CuInSe_2$ est constatée (pic à 26,6°). Le pic est fortement asymétrique vers les grands angles, ce qui dénote une insertion partielle inhomogène du Ga, dans des proportions Ga/(In+Ga) = 0,1 (pic à 26,7°). Pour l'échantillon SP6, cette asymétrie est certainement causée en partie par la présence d'une phase OVC (pic à 26,8°), étant donnée la teneur en cuivre très faible de l'échantillon.

Dans ces conditions, une phase $Cu(In,Ga)Se_2$ homogène (avec Ga/(In+Ga) ~ 0,3, pic à 26,9°) n'a donc pas été synthétisée. Ces types de recuit conduisent néanmoins à la formation d'une phase chalcopyrite. Botha et al. [12] ont caractérisé des précurseurs séléniés en deux étapes. Il s'avère que la seconde étape doit être réalisée sans Se initialement à une température supérieure ou égale à 500°C, pour permettre l'homogénéisation complète de la teneur en gallium. Dans notre cas, comme tout le Se est introduit initialement, cela nécessiterait d'effectuer un recuit en trois étapes : premièrement une sélénisation partielle vers 350°C, puis un recuit sans Se vers 550°C, et enfin une sélénisation finale pour avoir du Se en excès dans le matériau. Une autre option est de contrôler le flux de Se et la température de l'échantillon indépendamment, en utilisant un four avec deux zones de chauffe (pour le Se et pour l'échantillon).

C. Recuit avec dépôt de Se par dépôt en bain chimique

Le Se peut également être déposé de façon homogène directement sur l'échantillon, par dépôt de Se en bain chimique (CBD : « *chemical bath deposition* »). Pour des précurseurs Cu-In-Ga pulvérisés, recouverts de Se élementaire par évaporation, un recuit rapide est ensuite effectué [20]. Dans ce paragraphe, un recuit simple dans le four tubulaire, avec une montée lente en température, a été testé en parallèle d'un recuit rapide avec une montée de 10°C/s.

Le dépôt en bain chimique a permis de déposer 2 mg de Se sur les échantillons de 2,5 x 2,5 cm^2 après 20 min de dépôt. De la poudre de sélénium complémentaire est ajoutée lors du recuit (quantité usuelle moins 2 mg) pour assurer un excès de sélénium.

Deux échantillons sont testés, l'un avec une sélénisation « standard » avec 8 mg de Se, à 450°C pendant 50 min dans le four tubulaire (SP7), l'autre avec une sélénisation rapide à 620°C (SP8) avec 6 mg de Se dans le four à lampes. Le profil de température pour la sélénisation rapide est présenté en figure 4.2.17. L'échantillon SP7 est complété pour former une cellule (par dépôts de CdS et de ZnO). L'échantillon SP8 est analysé en tant qu'absorbeur seul (sans CdS/ZnO).

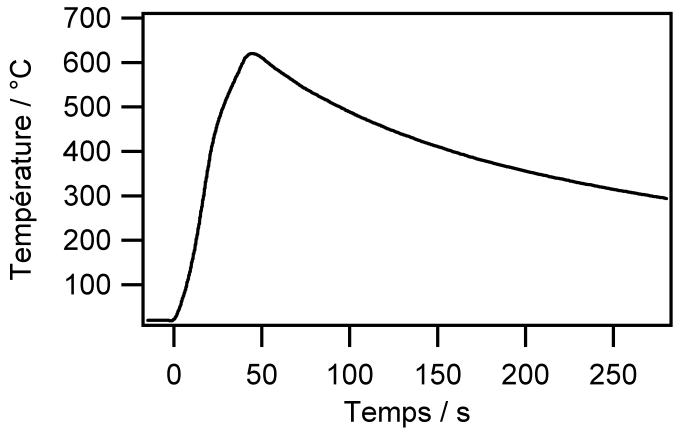


Figure 4.2.17. Profil de température pour un recuit rapide à 620°C.

La composition des échantillons obtenus est présentée dans le tableau 4.2.8. Les échantillons testés ont des teneurs faibles en Cu. La sélénisation en excès, que l'on a relié à la formation de $MoSe_2$, est très importante dans le cas du recuit rapide à plus haute température (SP8).

Echantillon	Epaisseur (µm)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	2Se/(Cu+3(In+Ga))
SP7	1,2	0,67	0,38	1,3
SP8	2,6	0,51	0,27	2,4

Tableau 4.2.8. Composition des échantillons avec les deux types de sélénisation.

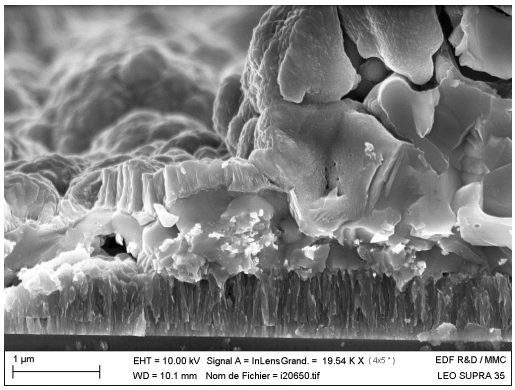
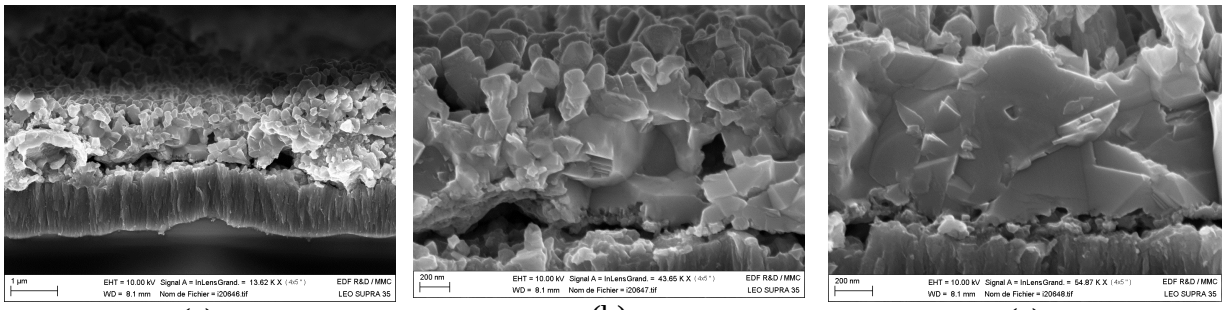


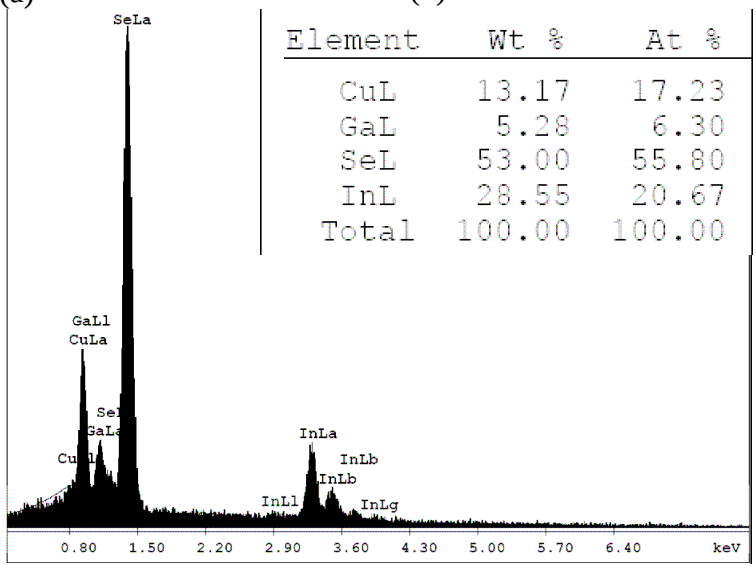
Figure 4.2.18. Micrographie d'un précurseur Cu-In-Ga avec dépôt en bain chimique de Se et recuit « standard » à 450°C pendant 50 min (échantillon SP7).

La morphologie de l'échantillon SP7 après recuit « lent » à 450°C est présentée en figure 4.2.18. Elle est assez comparable à celle sans dépôt CBD. L'analyse EDX montre de même un enrichissement en Ga vers le centre des nodules, mais sans ségrégation marquée In/Ga. Des porosités sont présentes.

La morphologie de l'échantillon SP8 après recuit rapide à plus de 620°C est présentée en figure 4.2.19. La coupe montre que tout le substrat Mo a été sélénié en $MoSe_2$ qui s'est déformé. Le précurseur sélénié forme de gros cristaux de plusieurs microns, sans ségrégations de phases. L'analyse EDS confirme la formation d'un composé $Cu(In,Ga)Se_2$, de teneur faible en cuivre (Cu/(In+Ga) = 0,63 ; Ga/(In+Ga) = 0,27), homogène en épaisseur, sans présence d'oxygène.



(a) (b) (c)

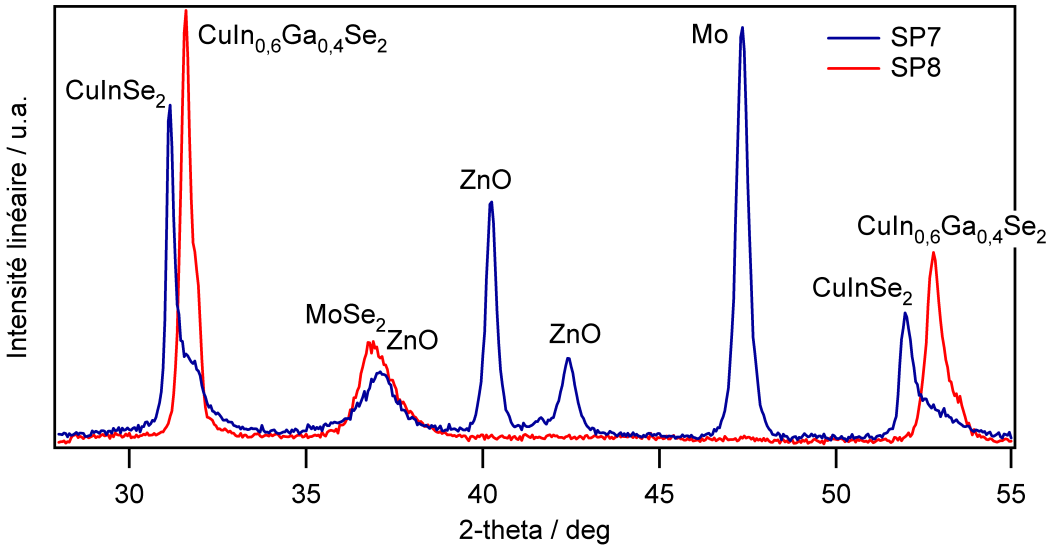


(d)

Figure 4.2.19. (a)(b)(c) Micrographies en coupe d'un précurseur Cu-In-Ga (SP8) sélénié par suite d'un dépôt en bain chimique et d'un recuit rapide à 620°C et (d) résultats de l'analyse EDS correspondant à l'image (c).

Les diffractogrammes obtenus sont présentés en figure 4.2.20. Le diffractogramme général (a) confirme la présence plus importante de $MoSe_2$ couplée à l'absence du pic relatif au Mo pour l'échantillon SP8, ainsi qu'à un décalage prononcé des pics relatifs au composé quaternaire Cu-In-Ga-Se par rapport aux pics du $CuInSe_2$. L'échantillon SP7 présente une orientation principale assez proche du $CuInSe_2$, avec une asymétrie marquée montrant une insertion partielle du Ga. Un élargissement d'échelle du pic (112) est nécessaire pour bien déterminer les phases, il est présenté en (b).

L'échantillon SP7 présente un pic à 31,15°, et possède une composition Cu/(In+Ga) ~ 0,7. Le décalage du pic principal observé peut être dû en partie à la présence d'un composé pauvre en cuivre (par exemple $CuIn_3Se_5$), et peut-être à une faible insertion de Ga. L'asymétrie marquée vers la droite, par contre, ne peut être attribuée uniquement à un appauvrissement en cuivre d'un composé chalcopyrite, mais à une forte insertion de Ga pour former un composé quaternaire. L'échantillon SP8 présente un pic principal à 31,6°, lui aussi à relier avec un composé pauvre en Cu, mais qui intègre du Ga, ce qui est en accord avec les observations MEB. Une asymétrie est également présente, qui traduit des hétérogénéités de composition.



(a)

(b)

Fig. 4.2.20. Diffractogrammes des échantillons SP8 (Mo/CIGS) et SP7 (Mo/CIGS/CdS/ZnO). Anode en cobalt : $\lambda_{K\alpha 1}$ = 0,17889 nm. (a) vue générale, (b) zoom sur le pic (112)

Pour confirmer ces analyses, et quantifier plus précisément la présence du Ga en surface de l'absorbeur, une analyse Raman est effectuée sur l'échantillon SP8. Deux spectres mesurés pour deux positions distantes d'environ 20 µm sont présentés en figure 4.2.21. Ces deux spectres sont représentatifs de la surface, des spectres similaires ont été obtenus pour d'autres positions.

Le mode A1 de la chalcopyrite est présent. Il est mesuré à 178 cm^{-1}, ce qui correspond à un composé de composition $CuIn_{0,6}Ga_{0,4}Se_2$: la teneur en Ga en surface est importante, de l'ordre de la teneur en Ga mesurée par fluorescence X. Le Ga est donc également présent dans la chalcopyrite en surface de l'absorbeur. Cela confirme une répartition homogène du Ga dans l'échantillon. Les modes B2/E de la chalcopyrite sont visibles à des déplacements de 220-250 cm^{-1} comme cela a déjà été observé [21]. Le mode d'un composé OVC (de type $CuIn_3Se_5$ ou $CuIn_2Se_{3,5}$) peut être associé aux pics à 153-160 cm^{-1} [18]. Sa présence est hétérogène dans l'échantillon, mais néanmoins importante. Le pic de faible intensité à 258 cm^{-1} peut être lié à la présence de Cu_xSe [21].

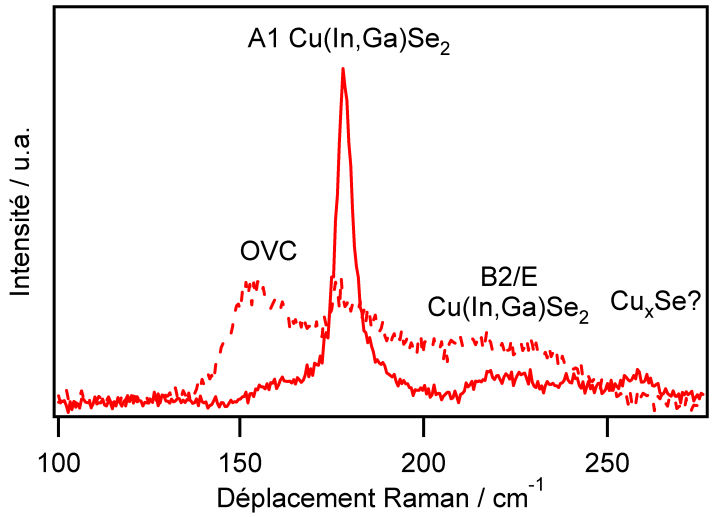


Fig. 4.2.21. Spectres Micro-Raman de l'échantillon SP8 après sélénisation rapide à 620°C à deux positions distantes d'environ 20 µm.

Avec un recuit à 450°C, le dépôt de Se par bain chimique semble permettre une plus grande formation de $Cu(In,Ga)Se_2$, bien que de façon hétérogène et partielle, que dans le cas d'un apport de Se en poudre à côté de l'échantillon. Avec le dépôt CBD, le Se, liquide à 220°C, est directement en présence du précurseur Cu-In-Ga, ce qui favorise peut-être la sélénisation rapide du précurseur et l'homogénéisation des phases.

Après un recuit rapide à une température supérieure à 620°C, la phase $Cu(In,Ga)Se_2$ semble être formée, de façon relativement homogène dans l'épaisseur du matériau. Néanmoins, à cette température, le substrat Mo est totalement sélénié. Un substrat Mo plus résistant à la sélénisation et/ou des températures plus basses doivent être étudiés. Il faut également confirmer l'influence du dépôt en bain chimique par rapport à l'apport par poudre de Se à côté de l'échantillon.

Les derniers échantillons étudiés montrent également l'effet d'un appauvrissement en Cu sur les phases présentes, et la difficulté de décorréler cet effet d'une insertion du Ga dans la phase chalcopyrite. Ceci justifie une étude plus précise en fonction de la teneur en Cu.

4.2.5. Influence de la teneur en Cu

Comme cité précédemment, le rapport Cu/(In+Ga) peut se situer entre 0,69 et 0,98 pour obtenir des absorbeurs CIGS conduisant à des cellules solaires de rendement supérieur à 18% [5]. Dans le cas d'un rapport Cu/(In+Ga) inférieur à 0,9, le composé $Cu(In,Ga)_3(Se,S)_5$ (OVC) peut se former, comme le montre l'étude du pseudo-diagramme de phase Cu_2Se-In_2Se_3 (cf. figure 1.21). Une fine couche en surface pourrait être bénéfique pour les propriétés de la jonction p-n (cf. paragraphe 1.1.3.D).

Dans ce paragraphe, l'influence de la composition sur les phases présentes, et en particulier sur la phase OVC, est étudiée par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman.

A. Conditions expérimentales

L'étude du système électrochimique en électrolyte mixte a montré que le rapport In/Cu dans la couche électrodéposée est contrôlé par le rapport In(III)/Cu(II) en solution, et la teneur en Ga dans le dépôt est contrôlée par le potentiel. En variant les concentrations relatives en $CuSO_4$ et $In_2(SO_4)_3$ dans l'électrolyte, des dépôts d'alliages Cu-In-Ga avec des teneurs différentes en cuivre sont obtenus.

Le recuit intermédiaire est effectué de façon « standard ». La sélénisation est réalisée dans le four tubulaire, sous atmosphère d'Ar, pendant 45 min, avec 25 mg de Se pour un échantillon de surface 5 x 5 cm^2.

B. Caractérisation chimique

La composition des précurseurs séléniés et la température de sélénisation sont précisées dans le tableau 4.2.9.

Echantillon	Epaisseur (µm)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	2Se/(Cu+3(In+Ga))	$T_{sél}$
S1	2,1	0,09	**0,93**	1,4	440
S2	1,7	0,05	**0,71**	1,1	540
S3	1,7	0,22	**0,65**	1,5	440
S4	1,6	0,25	**0,54**	1,3	440
S5	1,8	0,03	**0,47**	1,3	540

Tableau 4.2.9. Composition de précurseurs Cu-In-Ga séléniés avec différentes teneurs en cuivre et température de sélénisation.

Une partie des précurseurs utilisés présentent de très faibles teneurs en Ga (Ga/(In+Ga) < 0,1), mis à part les échantillons S3 et S4.

Pour tous les échantillons, le rapport 2Se/(Cu+3(In+Ga)) est proche de 1,3. Si l'on compare les échantillons S2 et S5 de même teneur en Ga et séléniés à la même température, nous constatons que, dans cette gamme, la teneur en cuivre n'a pas d'influence marquée sur la teneur en sélénium (et donc sur la formation de $MoSe_2$).

La température de sélénisation est 440°C, sauf pour les échantillons S2 et S5 (540°C). Nous avons observé précédemment que la température peut avoir une forte influence sur la teneur en Se et la présence de $MoSe_2$. Cependant, avec la sélénisation lente au four tubulaire utilisée, une augmentation de la température de sélénisation de 440°C à 540°C n'augmente pas la teneur en Se.

C. Caractérisations structurales

La figure 4.2.22 présente les diffractogrammes associés aux cellules à base de précurseurs avec diverses teneurs en cuivre.

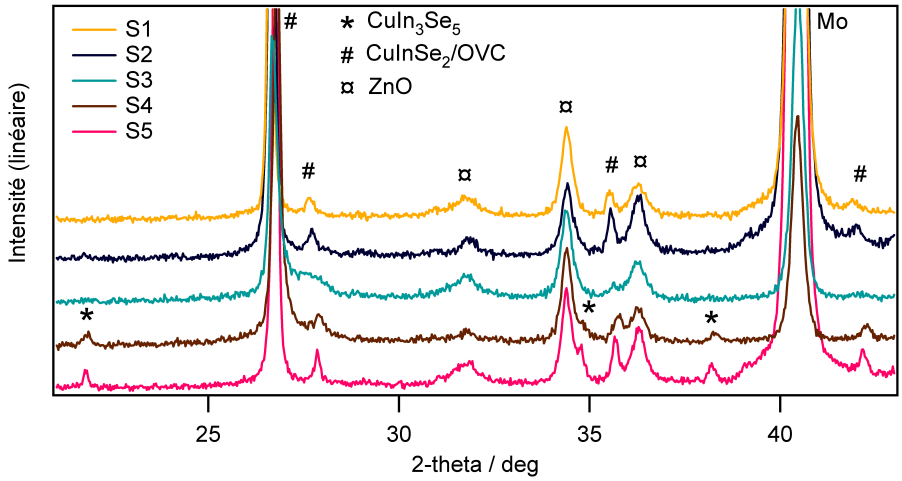


Figure 4.2.22. Diffractogrammes des différentes cellules (S1-S5) aux angles 2θ variant de 21 à 43°. Anode en cuivre ($\lambda_{K\alpha1}$ = 0,15406 nm).

Les diffractogrammes présentent globalement les caractéristiques déjà décrites : présence de ZnO, et de ce qui semble être une phase chalcopyrite $CuInSe_2$ avec peu d'insertion de Ga à 450°C. Avec l'appauvrissement en Cu, trois nouveaux pics apparaissent : un pic à 21,8°, un pic à 34,8° et un pic à 38,2° (angles 2θ). Ces pics sont caractéristiques de la phase $CuIn_3Se_5$ (OVC).

La figure 4.2.23 présente un élargissement sur le pic d'orientation (112). La figure met en évidence le décalage entre les pics correspondant au $CuInSe_2$ et ceux correspondant à l'OVC. Il ne semble pas y avoir deux phases distinctes, mais au contraire une seule phase, avec une évolution progressive entre la phase $CuInSe_2$ et la phase OVC. Comme l'échantillon S5 contient très peu de Ga, le déplacement de son pic de diffraction ne peut être attribué à l'insertion de Ga. Par contre, le léger déplacement des pics pour les échantillons S3 et S4 par rapport à la position des pics $CuInSe_2$ et OVC peut être attribué à une faible insertion du Ga.

Figure 4.2.23. Diffractogramme présentant le pic d'orientation (112). Les lignes pointillées précisent la position des pics selon les fiches JCPDS.

La figure 4.2.24 présente les spectres Raman mesurés en surface de cellule solaire. Etant données les hétérogénéités, les spectres présentés sont moyennés sur plusieurs points.

Le mode A1 de la chalcopyrite est mis en évidence pour les quatre échantillons les plus riches en cuivre. La littérature donne une valeur de 173 cm^{-1} pour le pic du $CuInSe_2$. Ici, une valeur de 174 cm^{-1} est mesurée. Un décalage de 174 cm^{-1} à 175 cm^{-1} survient pour le mode A1 du $CuInSe_2$ dans le cas d'un recuit à 540°C, ce qui semble traduire une légère insertion du Ga.

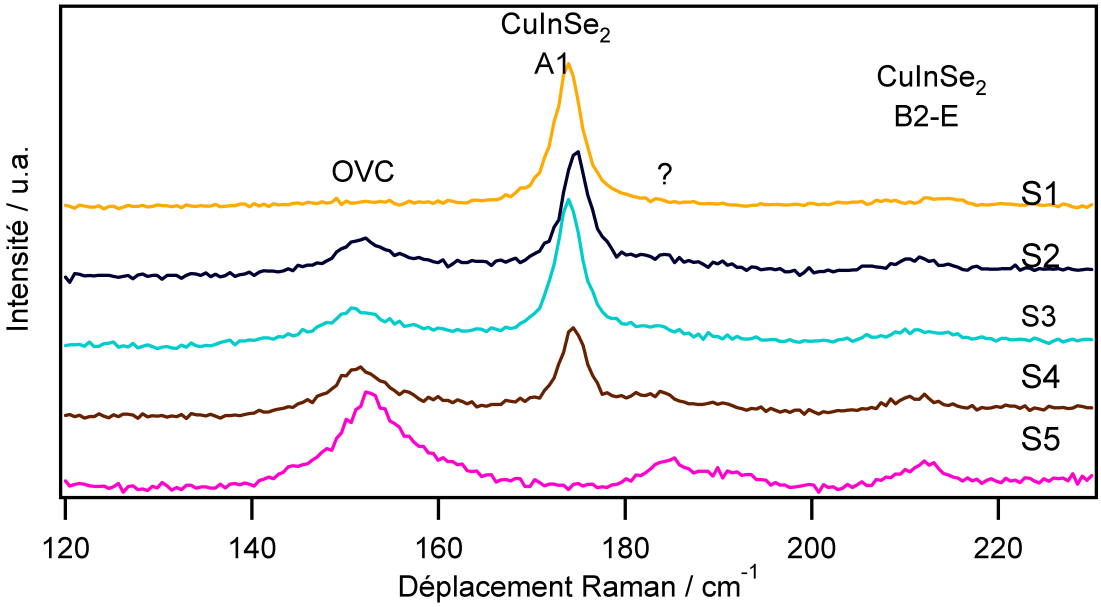
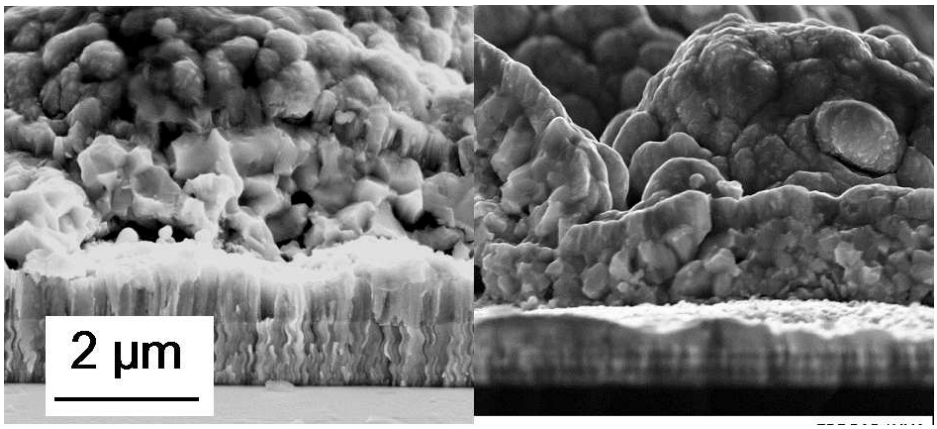


Figure 4.2.24. Spectres Raman mesurés en surface de cellule solaire.

Le mode relatif à l'OVC n'est pas clairement mis en évidence pour l'échantillon le plus riche en Cu (Cu/(In+Ga) = 0,93). Par contre, le mode est présent, en quantité relative de plus en plus importante (cf. tableau 4.2.10) lorsque la teneur en cuivre diminue, pour les échantillons avec un rapport Cu/(In+Ga) compris entre 0,54 et 0,71. Il devient même seul présent pour l'échantillon avec un rapport Cu/(In+Ga) = 0,47. Ces résultats sont en accord avec le diagramme de phase présenté en figure 4.2.22. Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution, car les techniques de mesure utilisées sont plus sensibles aux phases et à la composition vers la surface de l'absorbeur (la profondeur sondée par l'analyse Raman est d'environ 200 nm).

Echantillon	**Cu/(In+Ga)**	OVC/CISe (intensité des pics)
S1	0,93	0,02
S2	0,71	0,27
S3	0,65	0,30
S4	0,54	0,60
S5	0,47	15 (en comparaison bruit)

Tableau 4.2.10. Rapports de l'intensité des pics OVC/CISe mesurée en surface de cellule solaire.



(a) (b)

Figure 4.2.25. Micrographies en coupe des échantillons (a) S5 et (b) S1.

La figure 4.2.25 présente la morphologie de deux échantillons correspondant aux teneurs extrêmes en cuivre, l'un correspondant à une phase OVC, (a) S5, l'autre à une phase $CuInSe_2$, (b) S1. La morphologie est similaire dans les deux cas, avec des grains sub-microniques. La porosité semble plus importante dans le cas du composé OVC.

Conclusion

L'étude microscopique d'alliages Cu-In-Ga électrodéposés recuits en absence de Se a permis de mettre en évidence le passage d'une morphologie dendritique à une morphologie dense, plus ou moins nodulaire, pour certaines conditions de température et de temps de recuit. Un recuit intermédiaire « standard » a été choisi avec une température de 550°C pendant 6 min, sous atmosphère réductrice, qui permet cette transformation. Celle-ci s'accompagne de changements de phases analysés par diffraction de rayons X. La formation des phases $Cu_{16}(In,Ga)_9$, $Cu_9(In,Ga)_4$ et In a été mise en évidence.

Le recuit intermédiaire réducteur à 550°C permet d'obtenir après sélénisation des absorbeurs denses, mais avec de grandes hétérogénéités d'épaisseur. Des nodules de 4 µm sont présents, alors qu'à certains endroits, la couche d'absorbeur est très fine, ce qui peut entraîner des risques de courts circuits pour la cellule solaire. Cela est lié au caractère nodulaire du précurseur. En l'absence de recuit intermédiaire à plus de 300°C, la morphologie dendritique persiste après sélénisation.

L'étude par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman met en évidence la formation de composés chalcopyrites. Pour des températures de sélénisation inférieures à 550°C, les composés $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ sont formés séparément et interdiffusent peu. La phase $CuGaSe_2$ se situe en général au centre des nodules. A 600°C, la phase $Cu(In,Ga)Se_2$ est formée, avec néanmoins un gradient de Ga important vers le contact arrière. Un recuit en deux étapes n'a pas permis pour l'instant d'améliorer l'homogénéité en Ga dans l'absorbeur. Un recuit rapide (montée 10°C/s) et/ou un dépôt préalable du Se sur l'échantillon par bain chimique semblent améliorer la distribution du Ga. Des études complémentaires sont nécessaires pour décorréler les effets. Un recuit à plus de 600°C semble favorable pour former un composé $Cu(In,Ga)Se_2$ plus homogène, ce qui nécessite un substrat Mo plus résistant à la sélénisation. Une étape de recuit sans Se à 550°C après une sélénisation partielle pourrait être introduite pour permettre l'homogénéisation en profondeur du Ga, et permettrait d'éviter un recuit à températures de 600°C ou supérieures.

L'influence de la teneur en Cu est plus précisément étudiée. Pour un rapport Cu/(In+Ga) entre 0,5 et 0,9, la phase OVC est mise en évidence par spectroscopie Raman, elle peut être également mise en évidence par diffraction de rayons X lorsque le rapport Cu/(In+Ga) est inférieur à 0,6. La proportion d'OVC croît lorsque la teneur en Cu diminue. La phase chalcopyrite est seule présente pour un rapport Cu/(In+Ga) entre 0,9 et 1,0.

Bibliographie

1. Neisser, A., *Gallium as an isovalent substitution in $CuInS_2$ Absorber layers for photovoltaic applications.* Hahn-Meitner-Institut, Thèse de Freien Universität Ph. D., 2001.
2. Verma, S., N. Orbey, R.W. Birkmire, and T.W.F. Russell, *Chemical reaction analysis of copper indium selenization.* Progress in Photovoltaics, 1996. **4**(5): p. 341-353.
3. Huang, Q., K. Reuter, S. Amhed, L. Deligianni, L.T. Romankiw, S. Jaime, P.P. Grand, and V. Charrier, *Electrodeposition of Indium on Copper for CIS and CIGS Solar Cell Applications.* Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(2): p. D57-D61.
4. Purwins, M., R. Enderle, M. Schmid, P. Berwian, G. Muller, F. Hergert, S. Jost, and R. Hock, *Phase relations in the ternary Cu-Ga-In system.* Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 5895-5898.

5. Jackson, P., R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger, and J.H. Werner, *High quality baseline for high efficiency, $Cu(In_{1-x},Ga_x)Se_2$ solar cells.* Progress in Photovoltaics, 2007. **15**(6): p. 507-519.
6. Kim, W.K., E.A. Payzant, S.S. Li, O.D. Crisalle, and T.J. Anderson. *In-situ observation of selenization of Cu-Ga-In metallic precursors*. in *4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. 2006. Waikoloa, Hawaï: IEEE.
7. Metzger, W.K., I.L. Repins, M. Romero, P. Dippo, M. Contreras, R. Noufi, and D. Levi, *Recombination kinetics and stability in polycrystalline $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells.* Thin Solid Films, 2009. **517**(7): p. 2360-2364.
8. Naghavi, N., D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bucheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Bjorkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, and T. Torndahl, *Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ based thin film photovoltaics: present status and current developments.* Progress in Photovoltaics, 2010. **18**(6): p. 411-433.
9. Hanket, G.M., W.N. Shafarman, B.E. McCandless, and R.W. Birkmire, *Incongruent reaction of Cu-(InGa) intermetallic precursors in H_2Se and H_2S.* Journal of Applied Physics, 2007. **102**.
10. Kemell, M., M. Ritala, and M. Leskela, *Thin film deposition methods for $CuInSe_2$ solar cells.* Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2005. **30**(1): p. 1-31.
11. Dirnstorfer, I., W. Burkhardt, W. Kriegseis, I. Osterreicher, H. Alves, D.M. Hofmann, O. Ka, A. Polity, B.K. Meyer, and D. Braunger, *Annealing studies on $CuIn(Ga)Se_2$: the influence of gallium.* Thin Solid Films, 2000. **361**: p. 400-405.
12. Botha, J.R., S.A. Schumacher, A.W.R. Leitch, and V. Alberts, *Homogeneity of single phase Cu(In,Ga)Se-2 produced by selenisation of metal precursors: An optical investigation.* Thin Solid Films, 2006. **511**: p. 316-319.
13. *Material Safety Data Sheet : Hydrogen Selenide*, 1998, Linde Gas.
14. Vedel, J., L. Thouin, and D. Lincot, *Relation between physical properties and deposition conditions of electrodeposited $CuInSe_2$.* Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(7): p. 2173-2180.
15. Abou-Ras, D., G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kalin, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, and M. Dobeli, *Formation and characterisation of $MoSe_2$ for $Cu(In,Ga)Se_2$ based solar cells.* Thin Solid Films, 2005. **480**: p. 433-438.
16. Brummer, A., V. Honkimaki, P. Berwian, V. Probst, J. Palm, and R. Hock, *Formation of $CuInSe_2$ by the annealing of stacked elemental layers - analysis by in situ high-energy powder diffraction.* Thin Solid Films, 2003. **437**(1-2): p. 297-307.
17. Hergert, F., S. Jost, R. Hock, and M. Purwins, *A crystallographic description of experimentally identified formation reactions of $Cu(In,Ga)Se_2$.* Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2394-2415.
18. Scheer, R., A. Perez-Rodriguez, and W.K. Metzger, *Advanced diagnostic and control methods of processes and layers in CIGS solar cells and modules.* Progress in Photovoltaics, 2010. **18**(6): p. 467-480.
19. Alberts, V., *Band gap optimization in $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)_2$ by controlled Ga and S incorporation during reaction of Cu-(In,Ga) intermetallics in H_2Se and H_2S.* Thin Solid Films, 2009. **517**(7): p. 2115-2120.
20. Palm, J., V. Probst, and F.H. Karg, *Second generation CIS solar modules.* Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 757-765.
21. Witte, W., R. Kniese, and M. Powalla, *Raman investigations of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films with various copper contents.* Thin Solid Films, 2008. **517**(2): p. 867-869.

Chapitre 5

Caractérisations optoélectroniques et photovoltaïques des cellules solaires

Introduction

Des absorbeurs Cu(In,Ga)Se_2 couvrant un large domaine de compositions et de morphologies ont été synthétisés. Ils ont été complétés en cellules solaires et leurs propriétés photovoltaïques ont été testées.

Les caractéristiques J-V ont été mesurées, elles permettent de déterminer le rendement de conversion, la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF). Des caractérisations complémentaires ont été effectuées : réponse spectrale et mesure du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde. Par ailleurs, quelques échantillons ont été analysés par la technique de photoluminescence.

Dans ce chapitre, les rendements des cellules solaires sont présentés suivant leur méthode de préparation et leur composition. L'influence de l'hétérogénéité des propriétés sur les rendements est examinée.

5.1. Effet du recuit intermédiaire

Ce paragraphe met l'accent sur l'influence du recuit intermédiaire sur les propriétés des cellules solaires. Comme au chapitre 4, les comportements de cellules préparées à partir d'un précurseur riche en Ga, ayant subi ou non un recuit intermédiaire à 150°C, ou un recuit réducteur à 550°C, sont comparés. La composition est la suivante : Ga/(In+Ga) = 0,42 ± 0,05; Cu/(In+Ga) = 0,85 ± 0,05. La sélénisation est rapide à 600°C et conduit à un absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 avec gradient de Ga vers l'arrière (cf. chapitre 4, 4.2.2).

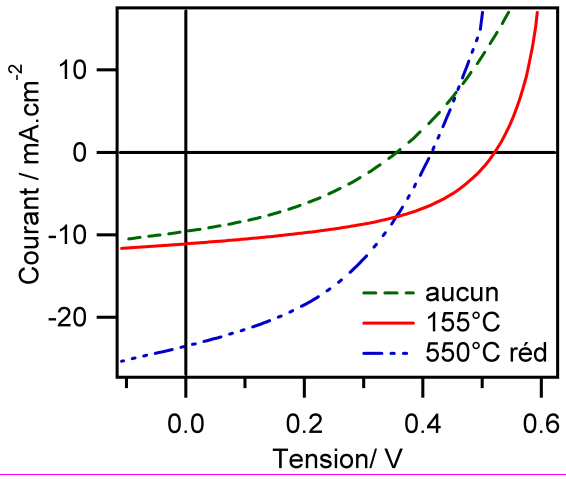


Figure 5.1. Caractéristiques courant-tension des cellules solaires formées à partir de précurseurs Cu-In-Ga ayant subi trois recuits intermédiaires différents, avec une même composition (Ga/(In+Ga) = 0,42) et une même sélénisation rapide à 600°C.

Recuit intermédiaire	**Rendement η maximum (%)**	**V_{oc} (mV)**	**J_{sc} (mA.cm^{-2})**	**FF (%)**	**Rendement η moyen (%)**
aucun	1,3	361	10	36	0,7
155°C, 30 min, N_2	2,8	526	11	48	1,2
550°C, 20 s, Ar/EtOH	4,1	415	23	42	2,7

Tableau 5.1. Caractéristiques photovoltaïques des cellules selon le recuit intermédiaire utilisé. Cas d'une sélénisation à 600°C.

La figure 5.1 présente les courbes J-V des cellules solaires obtenues après les trois prétraitements thermiques différents et le tableau 5.1 précise les valeurs des caractéristiques photovoltaïques déduites de ces courbes. En comparaison de l'échantillon sans recuit intermédiaire, les rendements de conversion photovoltaïques augmentent lorsqu'on effectue un recuit intermédiaire à 155°C, et de façon encore plus prononcée lorsqu'on effectue un recuit intermédiaire à 550°C en atmosphère réductrice. Cependant, les effets sont nettement différents suivant le recuit intermédiaire. Avec un recuit à 155°C, la V_{oc} et le FF augmentent, alors qu'avec un recuit à 550°C c'est la J_{sc} qui augmente.

Le précurseur après le recuit à 550°C est plus compact, il en est de même pour l'absorbeur formé après sélénisation, qui présente des cristaux de taille plus importante (cf. observations MEB au chapitre 4). L'augmentation de la J_{sc} traduit soit une meilleure absorption du rayonnement dans le semi-conducteur formé ou des recombinaisons électrons-trous moins importantes. Ceci peut être lié à la plus grande qualité cristalline du matériau. Par contre, l'effet du traitement thermique sur la V_{oc} est assez surprenant.

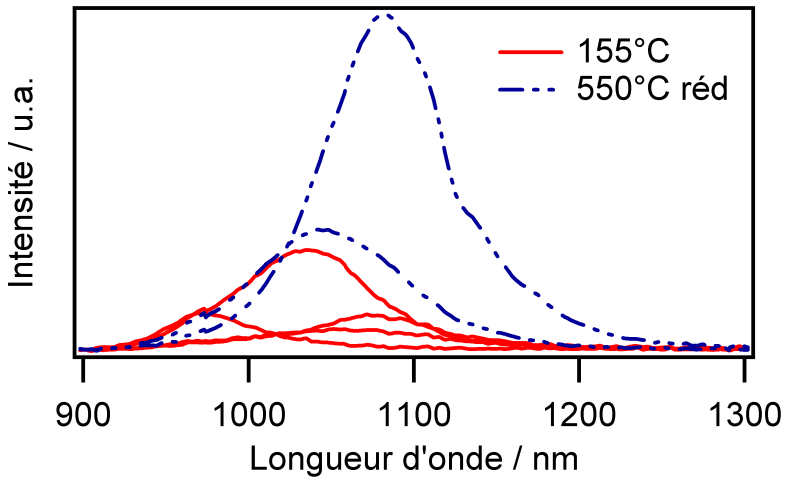


Figure 5.2. Spectres de photoluminescence des cellules solaires, suivant le recuit intermédiaire du précurseur Cu-In-Ga, en différentes positions distantes de quelques µm.

La figure 5.2 présente les spectres de photoluminescence obtenus avec les deux recuits intermédiaires différents. Globalement, avec un recuit à 155°C, le pic de photoluminescence est peu intense, et se situe à des longueurs d'onde plus faibles qu'avec un recuit à 550°C. Dans les deux cas, le spectre de photoluminescence varie fortement suivant la position du faisceau (en variant cette position de quelques dizaines de µm).

Recuit intermédiaire	Longueur d'onde max / nm	Energie max / eV
155°C, N_2	969	1,28
	1035	1,20
	1058	1,17
	1072	1,16
550°C, 20 s, Ar/EtOH	1048	1,18
	1082	1,15

Tableau 5.2. Longueurs d'onde correspondant à l'intensité maximale du pic pour chaque spectre présenté en figure 5.2 et énergie correspondante en eV.

Le tableau 5.2 présente les longueurs d'onde à intensité maximale, et les énergies correspondantes. Ces valeurs permettent d'estimer la valeur de la bande interdite du matériau, avec une légère surestimation (cf. chapitre 2).

Les valeurs mesurées, variant de 1,15 eV à 1,28 eV, sont caractéristiques d'un composé $Cu(In,Ga)Se_2$ avec un rapport Ga/(In+Ga) de l'ordre de 0,2 à 0,45, ce qui est en accord avec la composition moyenne en Ga de l'absorbeur (Ga/(In+Ga)=0,42). La photoluminescence détecte l'émission de la partie supérieure de l'absorbeur, sur une profondeur de moins d'un µm. Ainsi les variations constatées illustrent un appauvrissement ou enrichissement plus ou moins important en Ga dans la partie supérieure de l'absorbeur.

L'intensité du spectre PL dépend de la V_{oc}, mais également de l'absorption du composé, donc indirectement de la J_{sc}. Ceci explique le spectre plus intense détecté dans le cas d'un recuit intermédiaire à plus haute température.

Discussion

Bien que l'effet du recuit intermédiaire à 155°C sur la morphologie ne soit pas marqué, on constate un fort effet sur la performance des cellules solaires, en particulier sur la V_{oc}. Ce comportement se reproduit sur plusieurs cellules. Le comportement observé avec et sans recuit intermédiaire réducteur est reproductible également.

La figure 5.3 présente un schéma des cellules avec et sans recuit intermédiaire à haute température. Il est possible que le caractère « nanostructuré » conservé en l'absence de recuit intermédiaire à haute température (a) limite la diffusion du Ga vers le contact arrière, et favorise la formation de $Cu(In,Ga)Se_2$ intégrant du Ga. Dans le cas d'un recuit intermédiaire à 550°C (b), la diffusion du Ga vers l'arrière lors de la sélénisation est facilitée par la compacité du matériau : l'absorbeur en surface est donc plus pauvre en Ga, et présente donc des V_{oc} plus faibles.

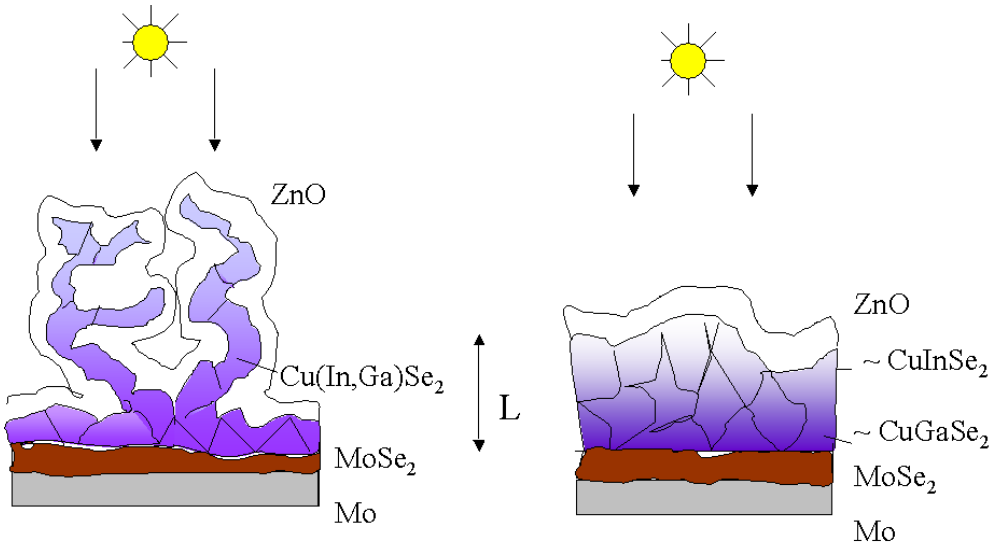


Figure 5.3. Schéma des cellules solaires obtenues dans le cas d'un précurseur Cu-In-Ga (a) sans recuit intermédiaire ou avec un recuit intermédiaire à 155°C ; (b) avec un recuit intermédiaire réducteur à 550°C. La couleur de l'absorbeur est modulée en fonction de la teneur en Ga (plus foncée pour une teneur en Ga plus élevée). L représente la longueur de diffusion des électrons. La fine couche de CdS (50 nm) entre l'absorbeur et le ZnO n'est pas représentée.

Des études précédentes dans le laboratoire [1] ont montré que l'amincissement d'un absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$ (réalisé par co-évaporation) de 2,5 µm à 0,5 µm provoque une diminution du rendement et de la J_{sc}, due à une absorption plus faible, mais avec une V_{oc} et un FF maintenus constants. Ainsi dans notre cas, l'absorbeur « nanostructuré » obtenu pourrait être assimilé à un absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$ d'épaisseur très fine. En effet, les chemins de collection des porteurs sont plus longs avec plus de joints de grains (a), ce qui implique que toute zone absorbante (en particulier les extrémités des dendrites) ne génère pas forcément un photocourant, mais ce sont majoritairement les zones les plus denses proches du contact arrière de Mo qui génèrent ce photocourant.

La spectroscopie Raman réalisée sur ces échantillons (cf. figure 4.2.5) a montré un léger gradient de Ga vers l'arrière. Ainsi des zones de composition différente, entre le haut et le bas de l'absorbeur, se retrouvent en contact avec le CdS pour former la jonction. Ces hétérogénéités de composition provoquent, au contraire de l'insertion du Ga, une limitation de la V_{oc} [2]. La V_{oc} effectivement n'atteint pas 660 mV comme c'est le cas pour une cellule à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ co-évaporé de composition moyenne comparable.

5.2. Effet du recuit sélénisant

Dans ce paragraphe les propriétés photovoltaïques des meilleures cellules synthétisées à base de précurseurs Cu-In et Cu-Ga (dans le four à recuit lent) sont examinées. Ensuite, l'influence de la température de sélénisation des précurseurs Cu-In-Ga et du type de recuit (montée lente ou rapide) sur les caractéristiques J-V et les réponses spectrales sont mises en évidence. Dans tous les cas présentés dans ce paragraphe, un recuit intermédiaire à 550°C pendant 6 min sous atmosphère Ar/EtOH est effectué.

5.2.1. Cellules solaires à base de précurseur Cu-In

Les propriétés photovoltaïques des cellules à base de $CuInSe_2$ dont la formation est décrite dans le chapitre 4 (4.2.3A) ont été mesurées. Une sélénisation à 430°C pendant 45 min du précurseur Cu-In a été effectuée. Cet échantillon (1,25 x 2,5 cm^2) a été complété, et gravé en 12 cellules solaires de 0,1 cm^2. Le rendement mesuré à partir de la caractéristique J-V (figure 5.4), corrigé avec le calcul de la J_{sc} à partir de l'intégrale de la réponse spectrale, est de 7,7%.

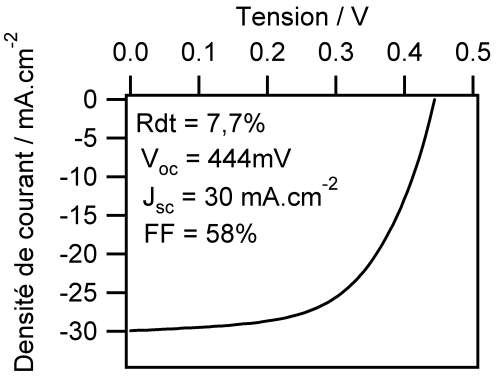


Figure 5.4. Caractéristique J-V d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$ (J_{sc} corrigé avec la réponse spectrale).

Le tableau 5.3 permet de comparer ces résultats avec les caractéristiques photovoltaïques de cellules record. Les résultats obtenus dans ce travail sont comparables à ceux déjà obtenus dans le laboratoire avec un absorbeur $CuInSe_2$ synthétisé par électrodépôt de $CuInSe_2$ et recuit (8,8% de rendement). La V_{oc} est proche de la V_{oc} maximale atteinte avec cet absorbeur, préparé par co-évaporation (491 mV), alors que la J_{sc} et le FF sont encore significativement plus faibles, ce qui est en partie dû à l'absence de couche anti-reflet.

Référence	Surface / cm^2	Rendement (aire totale) / %	V_{oc} / mV	J_{sc} / $mA.cm^{-2}$	FF / %	Méthode de synthèse de l'absorbeur et remarques
Ce travail	0,1	7,7	444	30	58	Electrodépôt et recuit
Guimard (2004) [3]	0,08	8,8	416	33	66	Electrodépôt et recuit
AbuShama et al. (2004) [4]	0,49	14,5	491	41	72	Co-évaporation Couche anti-reflets (MgF_2)

Tableau 5.3. Caractéristiques photovoltaïques de la meilleure cellule formée à partir d'un absorbeur $CuInSe_2$ et comparaison avec les données de la littérature.

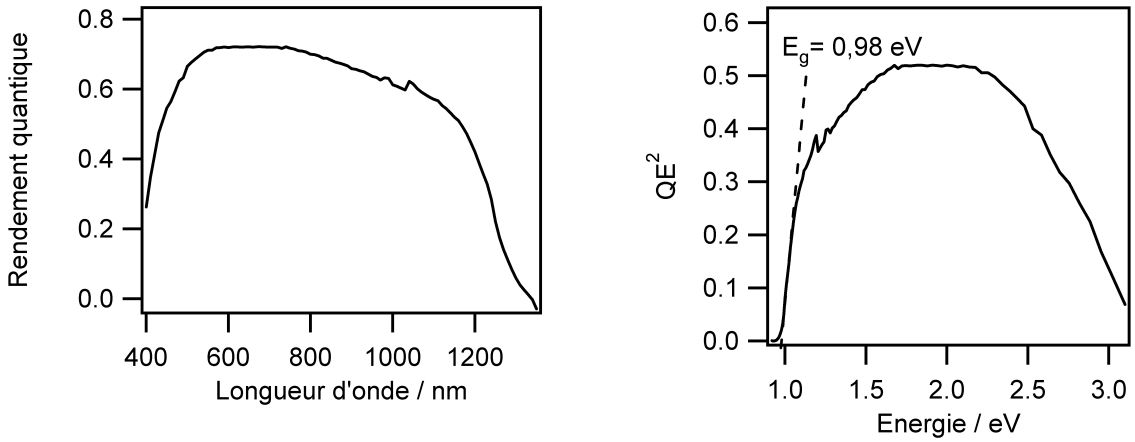


Figure 5.5. (a) Réponse spectrale (QE) d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$;
(b) Détermination de la largeur de bande interdite par le tracé $QE^2=f(E)$.

La figure 5.5 présente la réponse spectrale obtenue, montrant un rendement quantique atteignant 72%. Une largeur de bande interdite de 0,98 +/- 0,01 eV peut être obtenue par extrapolation linéaire de la courbe $QE^2 = f(E)$ proche de l'énergie de coupure. Cette valeur correspond à celle de la littérature [4].

5.2.2. Cellules solaires à base de précurseur Cu-Ga

Les propriétés photovoltaïques des cellules à base de $CuGaSe_2$ formées dans le chapitre 4 (4.2.3A) ont été mesurées. Un seul échantillon (1,25 x 2,5 cm^2) a été gravé en 12 cellules de 0,1 cm^2. Il est à noter que l'électrodépôt a été effectué avec un électrolyte support chlorure. Les quelques cellules synthétisées à partir d'un électrolyte sulfate présentent un simple caractère résistif, sans effet photovoltaïque, ce qui peut être lié à la présence d'oxydes dans le précurseur, non réduits lors des traitements thermiques.

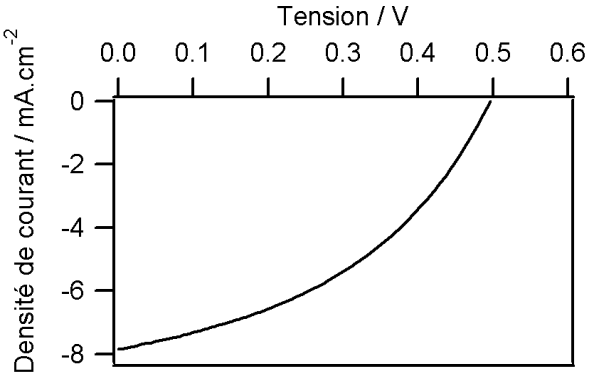


Figure 5.6. Caractéristique J-V d'une cellule solaire à base de $CuGaSe_2$.

La figure 5.6 présente la courbe J-V de la meilleure cellule solaire obtenue et le tableau 5.4 permet de comparer ce résultat avec les caractéristiques photovoltaïques de cellules record.

Référence	**Surface / cm^2**	**Rendement (aire totale) / %**	**V_{oc} / mV**	**J_{sc} / $mA.cm^{-2}$**	**FF / %**	**Méthode de synthèse de l'absorbeur et remarques**
Ce travail	0,1	1,6	504	7,8	41	Electrodépôt et recuit
Steichen et al. (2011) [5]	0,49	4,1	546	14,9	51	Electrodépôt et recuit Mesure lampe halogène non certifiée
Young et al. (2003) [6]	0,44	9,5	905	14,9	71	Co-évaporation Couche anti-reflets (MgF_2)

Tableau 5.4. Caractéristiques photovoltaïques de la meilleure cellule formée à partir d'un absorbeur $CuGaSe_2$ et comparaison avec les données de la littérature.

La V_{oc} obtenue est comparable à celle obtenue pour la meilleure cellule électrodéposée, mais la J_{sc} est presque deux fois plus faible. Si l'on compare à la V_{oc} de la cellule record, réalisée avec un absorbeur $CuGaSe_2$ co-évaporé, on constate que la V_{oc} peut être fortement améliorée.

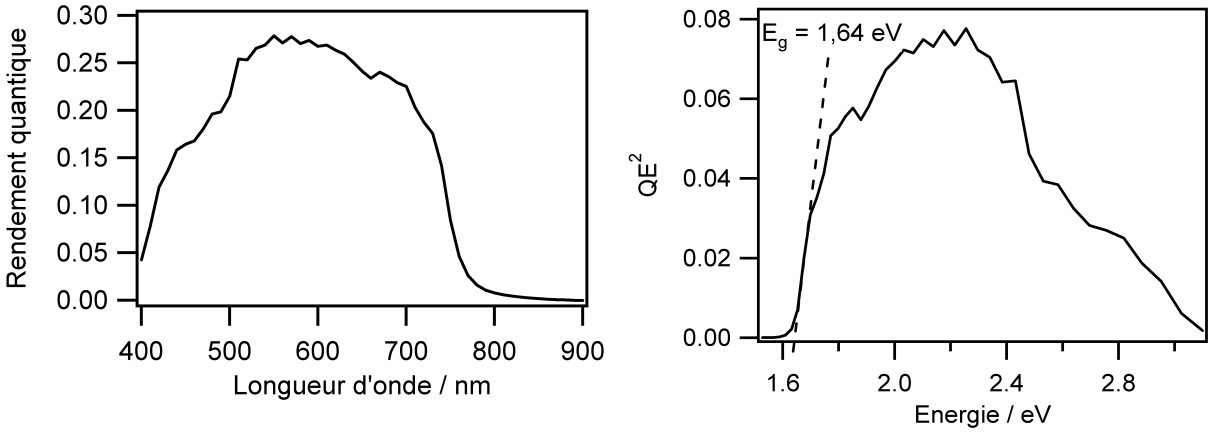


Figure 5.7. (a) Réponse spectrale (QE) d'une cellule solaire à base de $CuGaSe_2$;
(b) Détermination de la largeur de bande interdite par le tracé $QE^2 = f(E)$.

La figure 5.7 présente la réponse spectrale obtenue, montrant un rendement quantique atteignant 28%. Une largeur de bande interdite de 1,64 +/- 0,02 eV peut être obtenue par extrapolation linéaire de la courbe $QE^2 = f(E)$ proche de l'énergie de coupure. Cette valeur est comparable à la valeur de 1,7 eV mentionnée dans la littérature [6].

5.2.3. Cellules solaires à base de précurseurs Cu-In-Ga séléniés : effet du profil de température lors de la sélénisation

Deux séries de cellules solaires à base de précurseurs séléniés avec une montée en température de 5 min (four à recuit rapide), ou une montée plus lente de 20 min et un palier long de 45 min (four tubulaire) sont considérés.

A. Four à recuit rapide

La composition des absorbeurs est la suivante :
Cu/(In+Ga) = 0,88 ± 0,07; Ga/(In+Ga) = 0,19 ± 0,04.

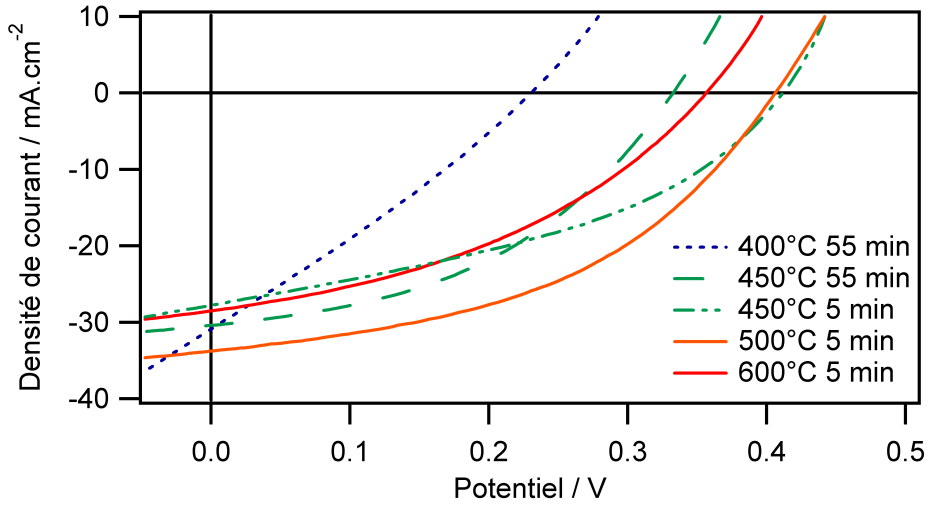


Figure 5.8. Caractéristiques J-V des cellules solaires à base de précurseurs Cu-In-Ga séléniés à des températures différentes dans le four à recuit rapide.

La figure 5.8 présente les courbes J-V obtenues, et le tableau 5.5 les grandeurs photovoltaïques correspondantes.

Température de sélénisation (°C)	**Temps de palier (min)**	**Rendement η maximum (%)**	**V_{oc} (mV)**	**J_{sc} (mA.cm^{-2})**	**FF (%)**	**Rendement η moyen (%)**
400	55	2,0	230	31	28	0,7
450	55	4,4	332	30	43	2,6
450	5	4,6	412	28	40	2,4
500	5	6,2	398	33	48	3,5
600	5	4,0	357	28	39	0,9

Tableau 5.5. Caractéristiques photovoltaïques des cellules selon le recuit utilisé, correspondant aux courbes de la figure 5.8.

Les rendements augmentent avec la température jusqu'à une température de sélénisation de 500°C (η = 6,2%). A 600°C, le rendement diminue à 4,0%. Les densités de

courant de court-circuit varient peu avec la température, à 30 +/- 2 mA.cm^{-2}. Par contre, la V_{oc} augmente au dessus de 390°C pour des températures de recuit de 450 et 500°C. L'homogénéité des échantillons est également plus importante à 450 et 500°C (le rendement moyen est plus important).

La figure 5.9 permet de comparer les réponses spectrales obtenues pour les cellules solaires avec précurseurs recuits à 500°C et à 600°C.

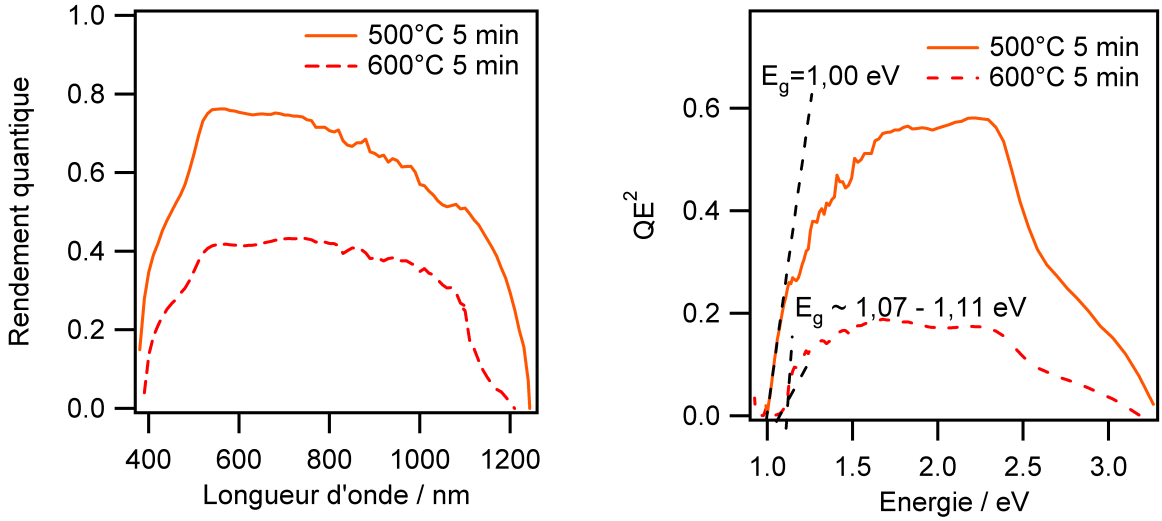


Figure 5.9. (a) Réponse spectrale (QE) des cellules solaires réalisées avec des précurseurs Cu-In-Ga séléniés à 500°C et 600°C ; (b) Détermination de la largeur de bande interdite par le tracé $QE^2 = f(E)$. Cas d'une sélénisation avec une montée en température en 5 min, palier de 5 min.

Remarque : la mesure de la réponse spectrale pour une sélénisation à 600°C n'a pas été effectuée sur la cellule de 4% présentée précédemment, mais sur une cellule voisine, de rendement 2%.

Le rendement quantique atteint 76% dans le cas d'une cellule à base de précurseur sélénié à 500°C. Une largeur de bande interdite de 1,00 eV peut être obtenue à partir de la réponse spectrale, caractéristique d'un composé $CuInSe_2$ sans ou avec très peu de Ga (rapport $Ga/(In+Ga) < 0,05$). L'absorbeur principal est donc le $CuInSe_2$. Néanmoins le rendement quantique maximal augmente par rapport à une cellule à base de $CuInSe_2$ sans Ga (76% au lieu de 70%). La sous-couche de $CuGaSe_2$ détectée en dessous (proche du contact arrière Mo) a peut-être une influence sur le photocourant, pour des longueurs d'onde entre 500 et 800 nm en particulier.

Dans le cas d'un précurseur sélénié à 600°C, une valeur précise de la largeur de bande interdite ne peut être obtenue à partir de la réponse spectrale, car la pente de la courbe diminue au niveau du seuil d'absorption. Cela peut être caractéristique d'un gradient de Ga proche de la surface de l'absorbeur. La valeur de la bande interdite varie autour de 1,09 eV, ce qui est caractéristique d'un composé $Cu(In,Ga)Se_2$ avec un rapport $Ga/(In+Ga)$ proche de 0,2.

De façon reproductible, les rendements sont inférieurs à 7% dans le cas d'une sélénisation rapide.

B. Four à recuit lent

La variation de morphologie ou de structure en fonction du type de sélénisation (montée lente ou rapide) n'a pas été traitée dans le chapitre 4, car très peu de différences sont mises en évidence. Par contre un effet sur les rendements est constaté, pour une même composition que dans le four à recuit rapide. Des précurseurs Cu-In-Ga comparables sont utilisés. Leur composition est : Cu/(In+Ga) = 0,80 ± 0,07 et Ga/(In+Ga) = 0,22 ± 0,07. Le temps de palier de sélénisation est de 45 min.

Température de sélénisation (°C)	**Rendement η maximum (%)**	**V_{oc} (mV)**	**J_{sc} (mA.cm^{-2})**	**FF (%)**	**R_{sh} (Ω.cm^2)**	**r_s (Ω.cm^2)**
430	8,6	455	32	59	540	2,0
450	8,5	456	30	62	310	3,4
525	6,6*	423	33	47	130	2,5
550	8,0	459	31	57	250	2,1

Tableau 5.6. Caractéristiques photovoltaïques des meilleures cellules selon la température de sélénisation utilisée. La J_{sc} et les rendements sont corrigés grâce à la mesure de réponse spectrale. * : précurseur avec Cu/(In+Ga) = 0,64.

Le tableau 5.6 présente les rendements des cellules solaires en fonction de la température de sélénisation des précurseurs Cu-In-Ga. Dans un intervalle de température de 430 à 550°C, des rendements de conversion de plus de 8% sont obtenus. Une V_{oc} supérieure à 450 mV peut être obtenue, avec des J_{sc} de l'ordre de 32 mA cm^{-2} et des facteurs de forme proches de 60%. Ces valeurs sont très légèrement supérieures à celles obtenues pour un absorbeur $CuInSe_2$ en l'absence de Ga (figure 5.4). Les valeurs des résistances parallèles R_{sh} et de série r_s sont également présentées. La résistance série est de l'ordre de 2 Ω.cm^2 pour les meilleures cellules. Des résistances séries de 0,7 Ω.cm^2 sont obtenues pour des cellules de 15% à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ co-évaporé dans notre laboratoire, avec les mêmes procédés pour les dépôts de CdS/ZnO, et la mesure I-V, ce qui montre qu'au moins 1,3 Ω cm^2 sont spécifiques à notre méthode de synthèse de l'absorbeur. Ce sont donc des résistances liées à la couche de $CuIn(Ga)Se_2$ synthétisée, ou à l'épaisse couche de $MoSe_2$ présente. La résistance parallèle (mesurée à 500 Ω cm^2 sous illumination) est comparable à celle de cellules de 15% de rendement à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ co-évaporé [7].

Le tableau 5.7 présente les valeurs moyennes des grandeurs photovoltaïques obtenues pour les mêmes échantillons. La moyenne de rendement diminue avec la température de sélénisation. En examinant l'écart avec le rendement maximum, on peut estimer l'hétérogénéité des rendements au sein de l'échantillon. Cette hétérogénéité est plus importante pour une température de 600°C. Les différences les plus importantes sont observées sur la V_{oc} (chute de 459 mV à 165 mV), mais surtout sur la résistance parallèle (chute de 250 Ω cm^2 à 34 Ω cm^2).

Température de sélénisation (°C)	**η_{moyen} / *écart avec* η_{max} (%)**	**V_{oc} (mV)**	**J_{sc} (mA.cm^{-2})**	**FF (%)**	**R_{sh} (Ω.cm^2)**	**r_s (Ω.cm^2)**
430	5,5 / *-3,1*	390	30	45	90	3,3
450	5,4 / *-3,1*	368	29	48	93	3,5
525	3,6 / *-3*	330	27	37	43	5,4
550	2,2 / *-5,8*	165	20	33	34	2,6

Tableau 5.7. Caractéristiques photovoltaïques moyennes des cellules selon la température de sélénisation utilisée. La J_{sc} est corrigée en soustrayant 10% de la valeur mesurée (différence de courant mesurée pour les meilleures cellules grâce à la réponse spectrale). Les valeurs des résistances parallèles R_{sh} et série r_s sont dérivées des pentes de la courbe J-V à V = 0 et J = 0 respectivement.

Il semble donc que ce soit l'existence de court-circuits qui détériore de façon importante les rendements des cellules (par rapport à la meilleure cellule). Cela peut s'expliquer par une morphologie nodulaire plus marquée, avec présence de contacts entre le CdS/ZnO et le Mo.

Les quelques expériences réalisées avec un deuxième palier à plus haute température ne montrent pas d'amélioration des rendements.

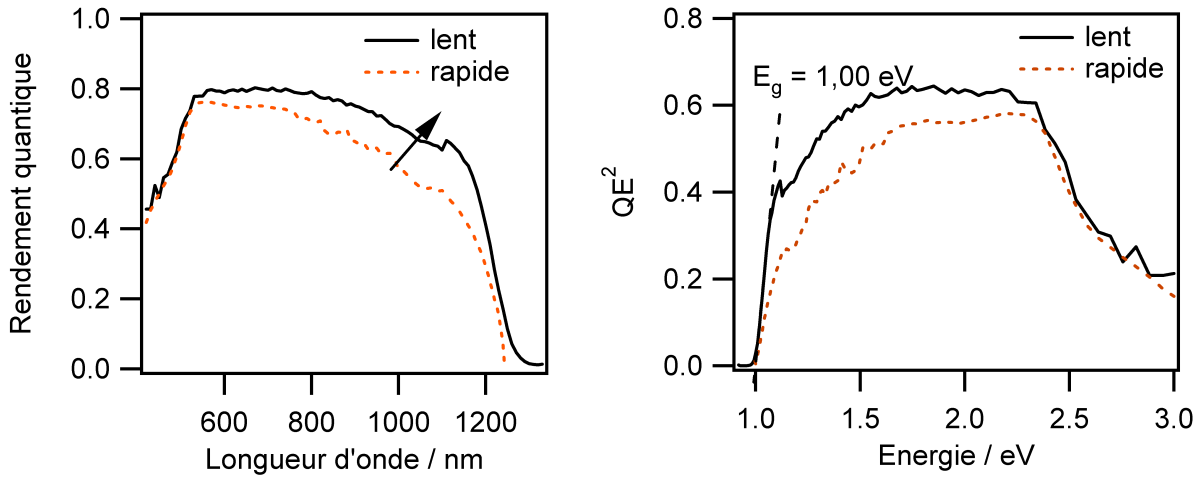


Figure 5.10. (a) Réponse spectrale (trait plein) d'une cellule solaire réalisée avec un précurseur Cu-In-Ga sélénié à 550°C et comparaison avec celle réalisée avec un précurseur sélénié dans le four à recuit rapide (courbe pointillée, présentée dans la figure 5.9, recuit à 500°C, 5 min); (b) Détermination de la largeur de bande interdite par le tracé QE^2=f(E). Cas d'une sélénisation avec une montée en température en 20 min.

La figure 5.10 présente la réponse spectrale de l'échantillon sélénié à la température la plus élevée (550°C, atteint en 20 min). Le rendement quantique atteint 80%, et est supérieur à 70% pour des longueurs d'onde entre 500 et 1000 nm. Cette réponse spectrale est comparée à celle de la meilleure cellule à base d'un précurseur sélénié dans le four à recuit rapide (à 500°C environ, atteint en 5 min, palier de 5 min). Le rendement quantique est supérieur, en particulier pour des longueurs d'onde entre 800 et 1200 nm, ce qui indique une meilleure absorption dans le $CuInSe_2$ ou une meilleure collection des porteurs de charge. Cela peut être lié à une meilleure cristallinité du matériau.

La bande interdite est de 1,00 eV, de même que pour la sélénisation à 500°C dans le four à recuit rapide, ce qui caractérise un absorbeur $CuInSe_2$. Une température de 550°C avec un tel recuit n'est pas suffisante pour insérer du Ga dans la partie absorbante, en surface, dont est issu le photocourant.

Cartographie de photoluminescence

La figure 5.11 présente une cartographie de photoluminescence effectuée sur l'échantillon recuit dans le four tubulaire à 500°C, dans une zone dont le rendement de conversion est d'environ 7%. Les variations de plusieurs grandeurs sont représentées : la variation de l'intensité totale (a), la variation de la position du maximum de photoluminescence (b) et la variation de l'écart entre quasi-niveaux de Fermi (c). La dernière grandeur est calculée en chaque point par modélisation du spectre, en utilisant l'équation Y_{PL}=f(E) présentée dans le chapitre 2, simplifiée dans la partie haute énergie (*Eq. 2.44*).

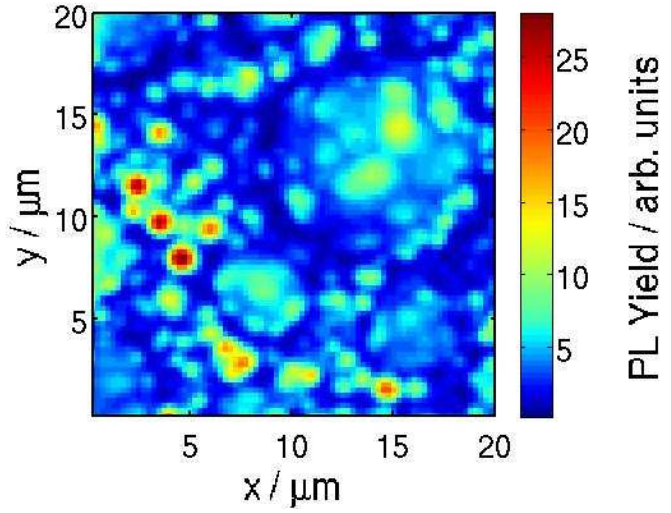
L'intensité totale (a) présente des variations d'un ordre de grandeur suivant la position, au sein d'une même zone de 20 µm par 20 µm. Ces variations peuvent être à la fois des inhomogénéités liées à la valeur du V_{oc}, mais également de l'absorption.

La position du maximum de photoluminescence (b) varie de 0,98 eV à 1,04 eV. Cette énergie reflète la valeur de la bande interdite (en surface). Une énergie de 0,98 eV correspond à un composé $CuInSe_2$ sans Ga, alors qu'une valeur de 1,04 eV peut correspondre à l'insertion de Ga (avec un rapport de l'ordre de Ga/(In+Ga) = 0,1). La composition chimique du matériau est donc différente en surface. La zone circulaire sur cette cartographie correspond à un nodule du matériau. Aux endroits plus épais, le matériau est donc du $CuInSe_2$, alors qu'à certains endroits dans la zone plus fine, le matériau semble être du $Cu(In,Ga)Se_2$, de composition proche de la composition moyenne dans le matériau.

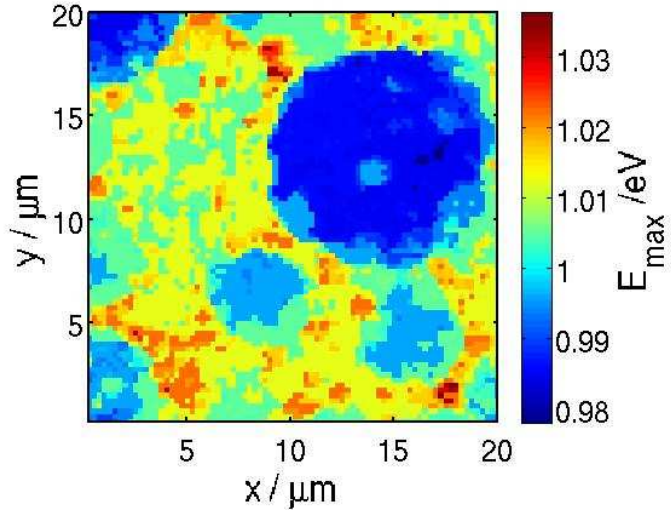
L'écart entre les quasi-niveaux de Fermi (environ égal à qV_{oc}) varie de 0,9 eV à 1,04 eV (variations de 140 meV). Les variations spatiales reflètent celles de l'intensité totale. Aux endroits où le spectre de photoluminescence est plus intense, la V_{oc} est plus grande. La V_{oc} est plus élevée dans les zones fines. Des variations de 40 meV sont typiquement mises en évidence sur des absorbeurs co-évaporés [8]. Dans notre cas, ces variations sont bien plus importantes. Elles s'expliquent en partie par les hétérogénéités de composition.

L'effet d'hétérogénéités électriques (donc de la valeur de la V_{oc}) sur les performances des cellules solaires a été mis en évidence par les simulations de Rau et Werner [2, 9]. Il en résulte que les variations de V_{oc} locale ont une forte influence sur la V_{oc} de la cellule solaire. Ainsi, une distribution de V_{oc} locale avec un écart-type de 80 mV peut provoquer une diminution de la V_{oc} globale de 0,7 V à 0,58 V. Cette diminution peut toutefois être limitée à 0,65 V par une valeur optimale de résistance série, avec en contrepartie une détérioration du facteur de forme de la cellule.

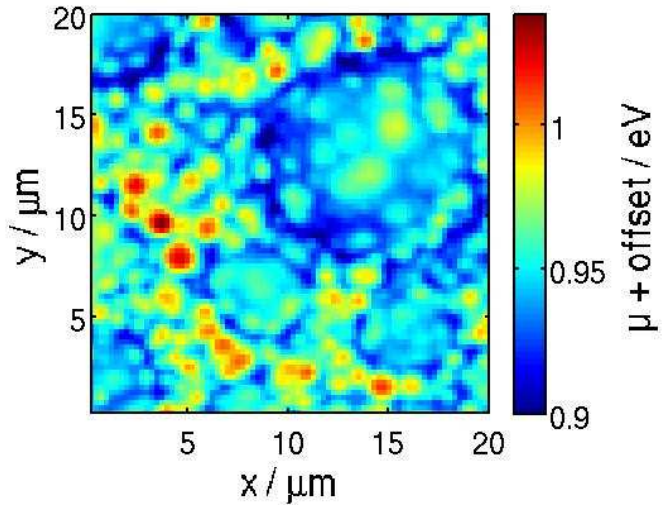
Dans notre cas, ces variations limitent la valeur de la V_{oc}. Les zones plus riches en Ga en surface ne participent donc pas à une augmentation de la V_{oc}, qui reste limitée à une valeur caractéristique d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.11. Cartographies de photoluminescence :
(a) intensité totale du spectre ;
(b) position en énergie du maximum de photoluminescence ;
(c) écart des quasi-niveaux de Fermi (Δµ).

5.2.4. Effet du Ga

La figure 5.12 permet de comparer les courbes J-V des meilleures cellules avec et sans Ga, dans les mêmes conditions de recuit, pour le même rapport Cu/(In+Ga).

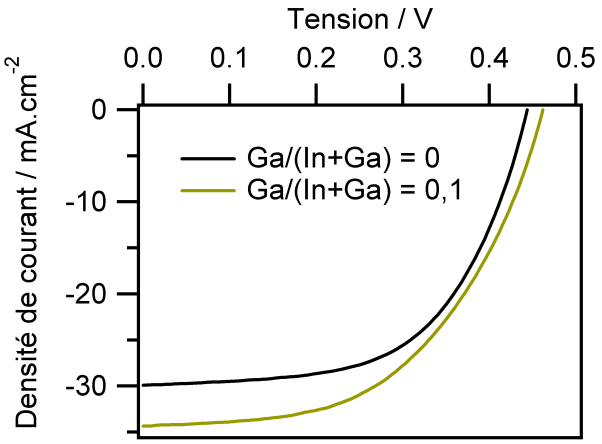


Figure 5.12. Caractéristiques J-V de cellules solaires avec des absorbeurs avec une teneur différente en Ga. La sélénisation des précurseurs Cu-In-(Ga) est effectuée à 430°C, 45 min. Le rapport Cu/(In+Ga) est égal à 0,94 +/- 0,03.

Le tableau 5.8 permet de comparer les grandeurs photovoltaïques associées.

Echantillon	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	Rendement (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)
S0	0	0,95	7,7	444	30	58
S1	0,09	0,93	8,4	463	34	52

Tableau 5.8. Grandeurs photovoltaïques correspondant aux courbes présentées en figure 5.12.

Dans les deux cas, la sélénisation est effectuée à 430°C, ce qui signifie que le matériau absorbeur dans la partie supérieure est $CuInSe_2$ (avec, dans le cas de l'échantillon S1, présence de phase riche en Ga, proche de $CuGaSe_2$ vers le contact arrière). Cependant, les rendements augmentent de 7,7 % à 8,4 % avec la présence de Ga. L'effet de la présence de Ga est notable sur le photocourant et léger sur la tension de circuit ouvert.

Plusieurs paramètres peuvent avoir un rôle.

Pendant la croissance, avec présence de Ga, les éléments les plus réactifs (cuivre et indium) vont se séléniser préférentiellement. Le rapport Cu/In est plus élevé dans le cas de la présence de Ga, ce qui favorise la croissance de cristaux plus volumineux. Par la suite, le Ga réagit également, ce qui équilibre la composition globale du précurseur sélénié avec un rapport Cu/(In+Ga) < 1 ce qui est plus favorable pour de bonnes propriétés optoélectroniques de l'absorbeur. La présence de Ga, même ségrégé à l'arrière, peut donc améliorer la qualité cristalline du $CuInSe_2$, donc améliorer les performances de cellules, dont la tension de circuit ouvert.

De plus, la présence d'une phase de plus grande bande interdite à l'arrière (par exemple $CuGaSe_2$) modifie le profil de bande (cf. exemple dans le chapitre 1, figure 1.9) au niveau du contact arrière avec le Mo, ce qui limite les recombinaisons au niveau de ce contact, et donc favorise un meilleur photocourant.

Bien que ségrégé dans l'absorbeur, le Ga a néanmoins une influence importante sur les propriétés de la cellule solaire, car il permet d'obtenir un absorbeur $CuInSe_2$ de comportement plus idéal (meilleure qualité cristalline et moins de recombinaisons).

5.3. Influence de la teneur en cuivre

Le chapitre 4 a permis de mettre en évidence la présence d'une phase OVC (~ $CuIn_3Se_5$) croissante avec la diminution de la teneur en cuivre dans le matériau absorbeur. Ce paragraphe met en évidence l'influence de cette phase sur les propriétés optoélectroniques.

5.3.1. Etude des meilleures cellules

Les cellules avec différentes teneurs en cuivre dans l'absorbeur, indiquées dans le tableau 4.2.9 (S1 à S5 avec Cu/(In+Ga) variant de 0,93 à 0,47), sont mesurées.

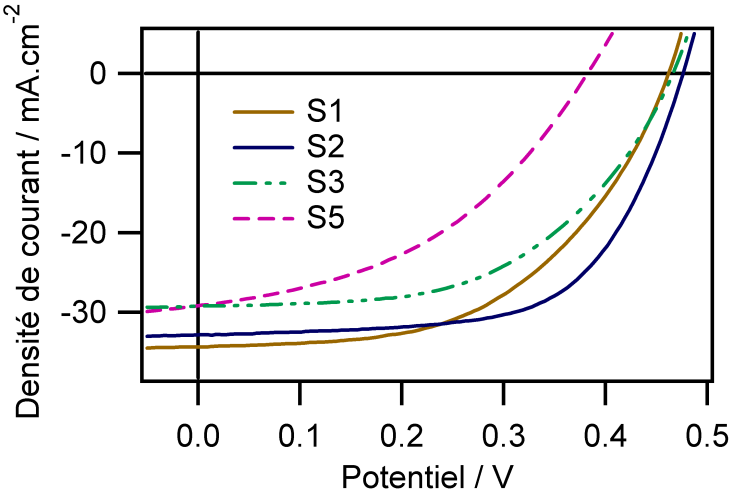


Figure 5.12. Caractéristiques J-V en fonction de la teneur en cuivre.

La figure 5.12 présente les caractéristiques J-V obtenues et le tableau 5.11 précise les valeurs des grandeurs photovoltaïques, pour les meilleures cellules obtenues. L'échantillon S2 présente le rendement le plus élevé, 9,8 %, rendement record au niveau du laboratoire pour une cellule à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ électrodéposé. Seules les cellules de l'entreprise Solopower présentent des rendements plus élevés, jusqu'à 14,2 %, pour une technologie brevetée dont on n'a que peu d'informations. Cette cellule à 9,8 % se démarque par son facteur de forme atteignant 63%, valeur plus élevée que dans le cas des autres cellules réalisées.

Echantillon	Cu/(In+Ga)	Rendement (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)
S1	0,93	8,4	0,463	34	52
S2	0,71	9,8	0,476	33	63
S3	0,65	7,3	0,466	29	54
S5	0,47	4,7	0,382	29	43

Tableau 5.11. Grandeurs photovoltaïques des cellules selon la teneur en cuivre. La J_{sc} et le rendement sont corrigés grâce à la mesure de réponse spectrale. La zone grisée met en évidence les résultats de la meilleure cellule.

Des rendements supérieurs à 7% peuvent être obtenus pour des compositions très variables (pour des rapports Cu/(In+Ga) entre 0,65 et 0,93). La flexibilité du matériau Cu(In,Ga)Se_2 en fonction de la composition a déjà observée pour des cellules à base de Cu(In,Ga)Se_2 co-évaporé [10]. On la retrouve avec notre procédé de synthèse de l'absorbeur par électrodépôt et recuit.

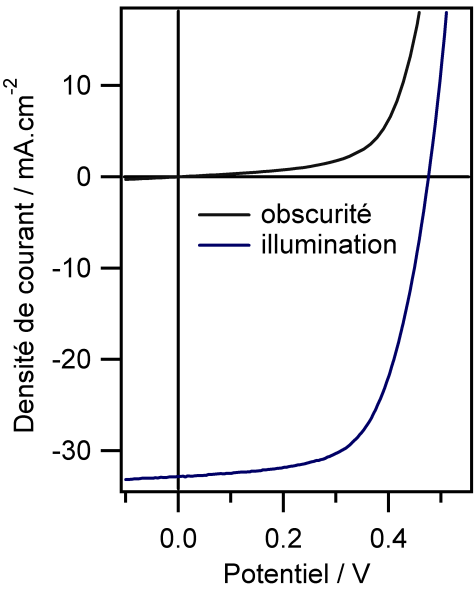


Figure 5.13. Caractéristiques J-V de la meilleure cellule de l'échantillon S2, à l'obscurité et sous illumination.

Les caractéristiques J-V à l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule sont représentées dans la figure 5.13. La caractéristique à l'obscurité de la meilleure cellule a été modélisée, en utilisant un circuit comprenant deux diodes selon l'équation (dérivée de l'équation *2.27*) :

$$J = J_{01}(\exp(\frac{q(V - r_s J)}{n_1 kT}) - 1) + J_{02}(\exp(\frac{q(V - r_s J)}{n_2 kT}) - 1) + \frac{V - r_s J}{R_{sh}} \qquad \textit{Eq. 5.1}$$

Les valeurs des courants de saturation, ainsi que les facteurs d'idéalité et les résistances sont indiqués dans le tableau 5.12.

Echantillon	**Cu/(In+Ga)**	**J_{01} (mA.cm^{-2})**	**J_{02} (mA.cm^{-2})**	**R_{sh} (Ω.cm^2)**	**r_s (Ω.cm^2)**
S2	0,71	$3{,}5.10^{-8}$	$1{,}8.10^{-4}$	1200	0,9

Tableau 5.12. Paramètres de la cellule solaire S2 de rendement le plus élevé (9,8 %) après modélisation par un circuit à deux diodes, avec $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$.

La résistance shunt obtenue (1200 Ω.cm^2) est beaucoup plus importante que celles obtenues précédemment. Une étude de Virtuani et al. [11] a montré une augmentation de la résistance shunt pour des absorbeurs pauvres en Cu (pour une teneur en Cu de l'ordre de 18 at. %, c'est-à-dire un rapport Cu/(In+Ga) de l'ordre de 0,65). La modélisation effectuée montre la prédominance d'une diode avec un facteur d'idéalité égal à 2, ce qui signifie que ce

n'est pas une diode idéale, mais que cela se rapproche d'une diode avec des recombinaisons via un niveau au milieu de la bande interdite.

Les réponses spectrales correspondant aux cellules précédentes sont présentées en figure 5.14.

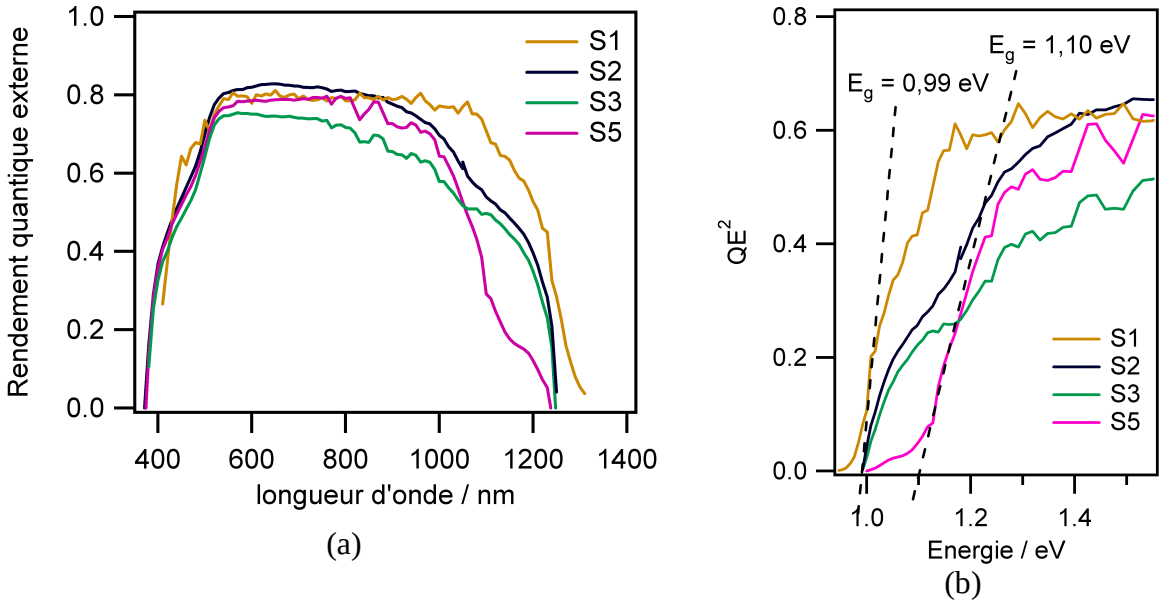


Figure 5.14. (a) Réponses spectrales des meilleures cellules réalisées avec des précurseurs contenant différentes teneurs en cuivre ; (b) Détermination des largeurs de bande interdite par le tracé $QE^2 = f(E)$.

La figure (a) montre un comportement différent des réponses spectrales aux longueurs d'onde de 1000 à 1250 nm. A ces longueurs d'onde, plus la teneur en Cu est faible (de S1 à S5), plus le rendement quantique est faible. En fait, pour les échantillons S2, S3 et S5, deux valeurs de bande interdite peuvent être déterminées (b) : une bande interdite de 0,99 eV, correspondant au composé $CuInSe_2$, et une bande interdite de 1,10 eV. Le fait de déterminer deux bandes interdites permet de supposer que deux matériaux différents participent à la génération du photocourant. Les deux échantillons S2 et S5 ont des rapports Ga/(In+Ga) inférieurs à 0,05, ce qui exclut la présence d'une phase $Cu(In,Ga)Se_2$ de bande interdite 1,1 eV en quantité significative. Dans ces composés à faible teneur en cuivre, la présence d'une phase OVC a été mise en évidence dans le chapitre précédent par spectroscopie Raman. La présence de cette phase n'est pas détectée pour l'échantillon S1, ce qui est en accord avec la réponse spectrale, et une seule bande interdite à 0,99 eV. Cette phase coexiste en surface pour les échantillons S2 et S3, avec des rapports $OVC/CuInSe_2$ de 0,3, ce qui est en accord avec la réponse spectrale présentant deux bandes interdites. Cette phase devient prédominante pour l'échantillon S5, qui présente une bande interdite plus élevée. Des bandes interdites de 1,3 eV ont déjà été mesurées pour un composé OVC en surface [12]. Ici la présence de composés intermédiaires entre $CuInSe_2$ et $CuIn_3Se_5$ peut expliquer la valeur de bande interdite mesurée à 1,10 eV.

5.3.2. Etude des hétérogénéités au sein d'un même échantillon

L'échantillon S2 contenant la cellule solaire de meilleur rendement est analysé en différents points pour mettre en évidence les paramètres à l'origine des hétérogénéités de performance.

A. Analyse Raman

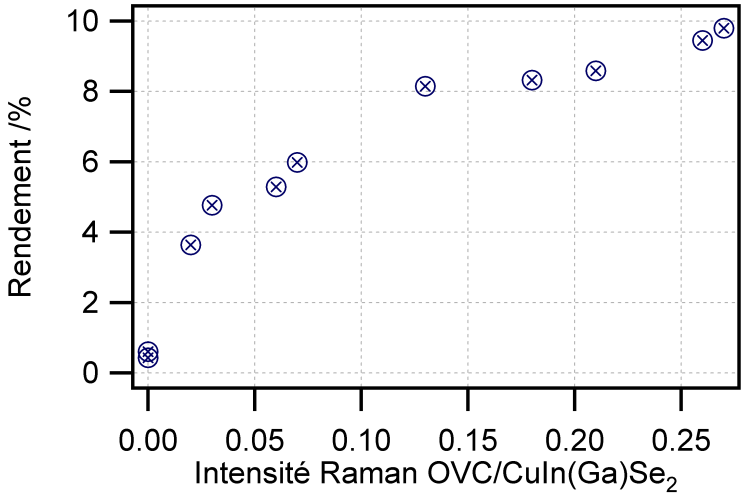


Figure 5.15. Evolution du rendement en fonction de la teneur en OVC (rapport de l'intensité des pics OVC et $CuIn(Ga)Se_2$), mesurée par spectroscopie Raman. L'analyse est effectuée sur différentes cellules de l'échantillon S2 (échantillon 5 x 5 cm^2).

La figure 5.15 présente l'évolution du rendement en fonction de la teneur en OVC au sein de l'échantillon, mesurée par spectroscopie Raman.

On constate que dans ces échantillons, les valeurs des rapports $OVC/Cu(In,Ga)Se_2$ varient de 0 à 0,27, ce qui peut être corrélé d'après les études précédentes à des variations de composition de Cu/(In+Ga) de 0,95 à 0,70. Les cellules (S2) présentent un meilleur rendement pour une teneur en OVC plus importante.

Des études précédentes ont montré qu'une fine couche d'OVC de l'ordre de 100 nm pouvait améliorer le rendement des cellules mais que des épaisseurs supérieures limitaient les performances en induisant des valeurs de résistance série plus élevées [13]. On s'attend donc à avoir un optimum pour une teneur en OVC de 0,27, qui a également été constaté par l'analyse des meilleures cellules. Par contre, la diminution forte des rendements pour les cellules contenant moins d'OVC est surprenante.

La différence peut être due à une différence de morphologie (cf. chapitre 4, 4.1). Pour les précurseurs électrodéposés, suite au recuit intermédiaire à haute température, cette morphologie dépend de la composition (donc indirectement de la teneur en OVC). Il a été observé précédemment que pour un dépôt avec une teneur plus faible en cuivre, la morphologie de surface était plus lisse. Ceci peut donc induire après sélénisation moins d'hétérogénéités d'épaisseur et moins de points de contact directs entre le Mo et les couches fenêtres, qui sont les raisons principales des chutes de rendement de conversion. C'est donc un effet indirect de la composition sur la morphologie qui peut expliquer les différences de rendement constatées entre les cellules.

B. Analyse au profilomètre

Les hétérogénéités d'épaisseur au sein d'un même échantillon peuvent être mesurées avec un profilomètre. La figure 5.16 présente les profils de rugosité obtenus, en surface de la cellule solaire. Les dépôts de CdS et de ZnO sont uniformes, cela reflète donc la rugosité de l'absorbeur. Deux cellules sont analysées, au sein d'un même échantillon : une cellule de rendement proche de 0, et une cellule avec le rendement record de 9,8%. Les irrégularités sont visiblement plus importantes sur l'échantillon de rendement proche de 0. Ces observations sont reproductibles en différentes positions au sein d'une même cellule.

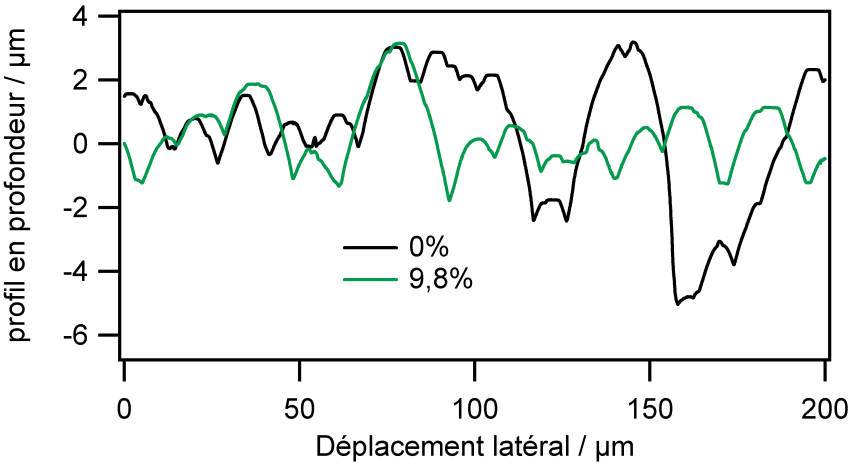


Figure 5.16. Profil de rugosité en surface, sur 200 µm, pour des cellules solaires de rendements 0 et 9,8 %.

La valeur RMS ("root mean square") est la racine de la moyenne des carrés des valeurs. Elle représente une indication de la rugosité moyenne en surface de cellule solaire. Les valeurs RMS calculées, ainsi que les valeurs de la différence entre les pics et les vallées, sont présentées dans le tableau 5.11.

Rendement	**RMS (µm)**	**Différence Pic/Vallée (µm)**
0 %	2,0 +/- 0,2	9 +/- 2
9,8 %	1,0 +/- 0,1	5 +/- 2

Tableau 5.13. Valeur RMS et différence entre la valeur maximale et la valeur minimale obtenue (pic/vallée) selon le rendement.

La rugosité est deux fois plus importante sur l'échantillon avec un rendement proche de 0 que pour la cellule record. Pour indication, la RMS d'une cellule à base de CIGS co-évaporé de l'ordre de 200 nm, et la différence pic/vallée de l'ordre de 1 µm [1]. Dans notre cas, les valeurs plus importantes (de 1 à 2 µm) rendent la rugosité un facteur qui influe sur le comportement des cellules solaires, et est indicatif de la présence de courts-circuits. Un paramètre encore plus significatif, mais non statistique, est la différence maximale entre pic et vallée, qui est ici de 9 µm pour la cellule de rendement proche de 0 avec des creux en deçà de la moyenne, ce qui indique la présence très probable de courts-circuits.

Conclusions

Les cellules formées, du type Mo/Cu(In,Ga)Se_2/CdS/ZnO, ont été analysées électriquement (courbes I-V, réponse spectrale), optiquement (photoluminescence) et les caractéristiques obtenues ont été reliées aux propriétés du matériau chalcopyrite formé (morphologie, composition chimique, phases présentes).

Le recuit intermédiaire a un effet important sur les performances. Sans aucun recuit à haute température, les rendements maxima atteints sont de l'ordre de 3%. Par contre, les V_{oc} obtenues peuvent atteindre 530 mV. En effet, la morphologie dendritique de l'absorbeur permet d'éviter les conséquences d'un gradient de Ga vers l'arrière, qui provoque une diminution de la V_{oc}. Avec un recuit réducteur à 550°C, le matériau est dense, mais comme le matériau en surface ne contient que peu de Ga, la V_{oc} reste limitée à des valeurs caractéristiques d'un absorbeur $CuInSe_2$ à moins de 500 mV.

Des cellules à base de $CuInSe_2$ et de $CuGaSe_2$ avec des rendements respectifs de 7,7 % et 1,5 % sont obtenues, avec une sélénisation lente des précurseurs.

Les cellules à base de Cu(In,Ga)Se_2 ont été étudiées. L'étude dans le four à recuit rapide montre un comportement optimal à 500°C, avec des rendements de 6% obtenus, avec une ségrégation importante du Ga vers l'arrière. Bien qu'une température de sélénisation de 600°C favorise la formation de Cu(In,Ga)Se_2 avec une meilleure insertion du Ga, les rendements obtenus sont plus faibles (4%). La sélénisation lente dans le four tubulaire, bien qu'ayant peu d'effet sur la morphologie ou l'insertion du Ga, permet une amélioration des performances à plus de 8%, dans une gamme de température entre 430 et 550°C. Ceci est certainement lié à une meilleure cristallinité de l'absorbeur. Une cartographie par photoluminescence montre néanmoins une forte hétérogénéité des propriétés de l'absorbeur, qui est liée à la présence de nodules plus épais et de zones plus fines. Ceci limite directement la V_{oc} maximale de la cellule. Le Ga, bien que ségrégé à l'arrière de l'absorbeur, a un effet positif sur les performances de la cellule, on suppose qu'il favorise une meilleure cristallinité de l'absorbeur et limite les recombinaisons, ce qui a un effet à la fois sur la tension et le photocourant de la cellule solaire.

L'étude menée en fonction de la teneur en cuivre, montre qu'une composition Cu/(In+Ga) de l'ordre de 0,7 est optimale pour nos dispositifs électrodéposés. Dans ces conditions, une cellule de 9,8% a été obtenue, avec une tension de 476 mV, un courant de court-circuit de 33 $mA.cm^{-2}$ et un facteur de forme de 63%. La présence de phases secondaires OVC en petite quantité (Cu/(In+Ga) de l'ordre de 0,85) est bénéfique pour une cellule solaire à base de CIGS : cela augmente la résistance de court-circuit, et améliore la jonction. Dans notre cas, comme les précurseurs plus riches en In sont également plus lisses, l'optimum se situe pour une teneur en cuivre plus faible.

Bibliographie

1. Jehl, Z., F. Erfurth, N. Naghavi, L. Lombez, I. Gerard, M. Bouttemy, P. Tran-Van, A. Etcheberry, G. Voorwinden, B. Dimmler, W. Wischmann, M. Powalla, J.F. Guillemoles, and D. Lincot, *Thinning of CIGS solar cells: Part II: Cell characterizations.* Thin Solid Films, 2011. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.224.
2. Rau, U., P.O. Grabitz, and J.H. Werner, *Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells.* Applied Physics Letters, 2004. 85(24): p. 6010-6012.
3. Guimard, D., *Elaboration de cellules photovoltaïques à base de diséléniure de cuivre et d'indium électrodéposé.* Physique et Chimie des matériaux, Thèse de UPMC (Université Paris VI-Pierre et Marie Curie): 2004.
4. AbuShama, J.A.M., S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan, and R. Noufi, *Properties of ZnO/CdS/$CuInSe_2$ solar cells with improved performance*. Progress in Photovoltaics, 2004. 12(1): p. 39-45.
5. Steichen, M., M. Thomassey, S. Siebentritt, and P.J. Dale, *Controlled electrodeposition of Cu-Ga from a deep eutectic solvent for low cost fabrication of $CuGaSe_2$ thin film solar cells.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. 13(10): p. 4292-4302.
6. Young, D.L., J. Keane, A. Duda, J.A.M. AbuShama, C.L. Perkins, M. Romero, and R. Noufi, *Improved performance in ZnO/CdS/$CuGaSe_2$ thin-film solar cells*. Progress in Photovoltaics, 2003. 11(8): p. 535-541.
7. Hegedus, S.S. and W.N. Shafarman, *Thin-film solar cells: Device measurements and analysis.* Progress in Photovoltaics, 2004. 12(2-3): p. 155-176.
8. Unold, T. and L. Gütay, *Photoluminescence Analysis of Thin-Film Solar Cells, in Advanced characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, Editors. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim, Germany. p. 151-175.
9. Werner, J.H., J. Mattheis, and U. Rau, *Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se_2.* Thin Solid Films, 2005. 480: p. 399-409.
10. Jackson, P., R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger, and J.H. Werner, *High quality baseline for high efficiency, Cu(In_{1-x},Ga_x)Se_2 solar cells.* Progress in Photovoltaics, 2007. 15(6): p. 507-519.
11. Virtuani, A., E. Lotter, M. Powalla, U. Rau, J.H. Werner, and M. Acciarri, *Influence of Cu content on electronic transport and shunting behavior of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells*. Journal of Applied Physics, 2006. 99(1).
12. Dullweber, T., G. Hanna, U. Rau, and H.W. Schock, *A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se_2 chalcopyrite semiconductors.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. 67(1-4): p. 145-150.
13. Kwon, S.H., S.C. Park, B.T. Ahn, K.H. Yoon, and J.S. Song, *Effect of $CuIn_3Se_5$ layer thickness on $CuInSe_2$ thin films and devices*. Solar Energy, 1998. 64(1-3): p. 55-60.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont permis de mettre en avant les possibilités offertes par un nouveau procédé de synthèse du composé $Cu(In,Ga)Se_2$, par co-électrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga. Ce composé peut servir d'absorbeur efficace dans les cellules solaires. Des rendements de conversion photovoltaïque proches de 10% ont été obtenus.

Dans un premier temps, l'électrodépôt d'alliages Cu-In-Ga a été étudié en milieu aqueux acide. L'analyse de la chimie des solutions montre que l'électrolyte à base de sels de Cu(II), In(III) et Ga(III) est stable en deçà d'un pH de 2,2, pour une concentration limitée en Ga(III) en présence d'ions chlorure ou sulfate. Suivant l'électrolyte, différents complexes prédominent. Le Ga(III) est complexé par les ions citrate dans les domaines de pH considérés.

L'étude voltammétrique des électrolytes ne contenant qu'un seul ion métallique actif montre des traits caractéristiques de chaque couple rédox ion/métal. Le dépôt est effectué en mode potentiostatique. Dans le cas du cuivre, le dépôt est dendritique lorsqu'il est réalisé en deçà d'un potentiel de –1,2 V/MSE, car il est sous contrôle de transport de matière. Dans le cas de l'indium et du gallium, les couches déposées à –1,6 V/MSE sont denses.

L'étude voltammétrique des électrolytes contenant deux ions métalliques, Cu(II) et M(III) (M = In ou Ga), montre également la présence de pics de réoxydation caractéristiques de la phase déposée, ce qui est validé par étude par diffraction de rayons X des électrodépôts. Dans le cas du système Cu-In, la phase In ou les composés définis CuIn/Cu_2In sont mis en évidence. Le composé $CuGa_2$ est détecté dans le cas du système Cu-Ga. La morphologie de ces différents alliages est dendritique. Une morphologie plus dense et un rendement faradique de 20% peuvent être obtenus pour un dépôt de $CuGa_2$ en milieu chlorure.

L'étude des électrolytes ternaires Cu(II)-In(III)-Ga(III) montre qu'ils présentent un comportement similaire à celui de l'électrolyte Cu(II)-In(III). Aucune phase Cu-Ga ou Cu-In-Ga n'est clairement mise en évidence dans le dépôt ternaire. Le Ga se dépose sous forme métallique. Les ions citrate ont une forte influence sur les phases présentes. La formation des composés binaires CuIn et $CuGa_2$ est défavorisée en leur présence. Une forte diminution de la quantité d'oxydes/hydroxydes a été mise en évidence dans un électrolyte chlorure en présence d'ions citrate : il est supposé que le citrate agit en tant que tampon pH à l'interface. La composition du dépôt peut être contrôlée : la teneur en Ga, dont le dépôt est sous contrôle de transfert de charge, est modulée en fonction du potentiel, alors que le rapport In/Cu dans le dépôt est ajusté grâce au rapport In(III)/Cu(II) en solution. La morphologie du substrat peut avoir une influence sur la morphologie. Néanmoins, le principal facteur qui influe sur la morphologie est la teneur en cuivre : les dépôts avec un rapport Cu/(In+Ga) plus faible (et inférieur à 1) sont plus denses.

Dans un deuxième temps, les recuits ont été étudiés pour former un matériau $Cu(In,Ga)Se_2$ fonctionnel.

Un recuit intermédiaire à 155°C en atmosphère inerte modifie peu la structure dendritique mais densifie la base de l'électrodépôt de Cu-In-Ga. Au contraire, un recuit réducteur à 550°C modifie la morphologie : des nodules d'alliages $Cu_9(In,Ga)_4$, $Cu_{16}(In,Ga)_9$ et In sont formés. La morphologie est plus irrégulière en présence d'une plus grande teneur en Ga, ce qui indique des transformations plus lentes. La morphologie est plus lisse lorsque la teneur en In augmente ou lorsque la température du recuit augmente.

La sélénisation rapide à 600°C pendant cinq minutes des précurseurs Cu-In-Ga, recuits préalablement ou non, permet d'obtenir un composé chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$ présentant un gradient de Ga marqué vers l'arrière, détecté par spectroscopie Raman. Avec un précurseur nodulaire, le matériau est dense, mais de fortes hétérogénéités d'épaisseur sont observées au microscope à balayage (entre 200 nm et 6 µm). Ces hétérogénéités sont également mesurées

avec un profilomètre. Pour des températures inférieures (430-550°C), avec une sélénisation lente ou rapide, un composé chalcopyrite $CuGaSe_2$ est ségrégé vers l'arrière de la cellule (le Mo), en dessous d'un composé chalcopyrite $CuInSe_2$. Une couche assez épaisse de $MoSe_2$ est formée à l'interface Mo/CIGS, dont l'épaisseur varie de quelques nm à 400°C à 1 µm à 600°C. L'analyse structurale des composés obtenus montre la présence croissante d'une phase dite OVC (« ordered vacancy compound », proche d'un composé $CuIn_3Se_5$) lorsque la teneur en cuivre diminue (pour un rapport Cu/(In+Ga) entre 0,5 et 0,95).

Dans un troisième temps, les cellules solaires complètes ont été élaborées et leurs caractéristiques photovoltaïques ont été étudiées.

Les analyses électriques (I-V, réponse spectrale) mettent en évidence l'effet bénéfique d'un recuit intermédiaire réducteur à 550°C sur le rendement de conversion des cellules solaires, grâce à une amélioration du photocourant. Néanmoins, le recuit réducteur limite la tension atteinte par les cellules, par suite d'un gradient de Ga vers le contact arrière plus prononcé. Les meilleures cellules résultent d'une sélénisation lente du précurseur Cu-In-Ga, entre 430°C et 550°C pendant 45 minutes. Des rendements supérieurs à 8% sont obtenus. Le Ga, bien que ségrégé à l'arrière de l'absorbeur, améliore les performances de la cellule solaire. Une teneur en cuivre assez faible (Cu/(In+Ga) ~ 0,7) semble plus favorable. En effet, pour cette composition, le précurseur initial est plus lisse, ce qui génère un absorbeur plus homogène, et ainsi augmente la résistance de court-circuit de la cellule solaire. La présence d'un composé de type OVC peut également jouer un rôle. La phase appauvrie en cuivre, détectée précédemment en Raman, a un effet sur le photocourant : sur les réponses spectrales, une pseudo-bande interdite de 1,1 eV caractéristique de cette phase est mise en évidence. La meilleure cellule atteint un rendement de 9,8%, avec une tension de 476 mV, un courant de court-circuit de 33 $mA.cm^{-2}$ et un facteur de forme de 63%, pour un semi-conducteur absorbeur de bande interdite 1,0 eV, correspondant à $Cu(In,\varepsilon Ga)Se_2$.

Les prochaines études devraient rechercher une plus grande homogénéité locale pour éviter les pertes électriques liées aux hétérogénéités de composition au niveau de la cellule solaire. Ces hétérogénéités sont liées à la morphologie du précurseur Cu-In-Ga. Un alliage électrodéposé moins dendritique est nécessaire, ou un recuit intermédiaire plus adapté. Au niveau de l'électrodépôt, une optimisation des conditions en milieu chlorure peut être effectuée. Des dépôts de bicouches (notamment en adaptant le potentiel pour le dépôt de Cu-In et le dépôt de Cu-Ga) peuvent être envisagés, ainsi que des potentiels pulsés ou des additifs bien choisis (complexant préférentiellement les ions cupriques ou cupreux) pour limiter le contrôle du dépôt de Cu par transport de matière. Au niveau du recuit intermédiaire, des recuits plus longs peuvent être envisagés pour obtenir une morphologie plus lisse. Une augmentation de cette homogénéité devrait permettre d'augmenter les rendements de quelques pourcents.

Le composé $Cu(In,Ga)Se_2$ homogène ou de gradient contrôlé n'a pas été formé dans cette étude (mis à part avec un recuit rapide à plus de 650°C qui détériore le contact arrière de molybdène). Ceci est une nécessité pour obtenir des tensions de cellules solaires supérieures à 0,53 V, et donc des rendements de conversion de plus de 13%, garants de la viabilité d'un procédé de synthèse de CIGS à faible coût. Pour cela, la sélénisation doit être fondamentalement modifiée. Des études préliminaires montrent qu'un dépôt CBD de Se et un recuit rapide pourraient améliorer la répartition du Ga, mais un recuit en deux ou trois étapes avec un contrôle du flux de Se peut être également envisagé.

Annexes

Annexe A
Diagrammes de phases Cu-Se, In-Se et Ga-Se

Cu-Se

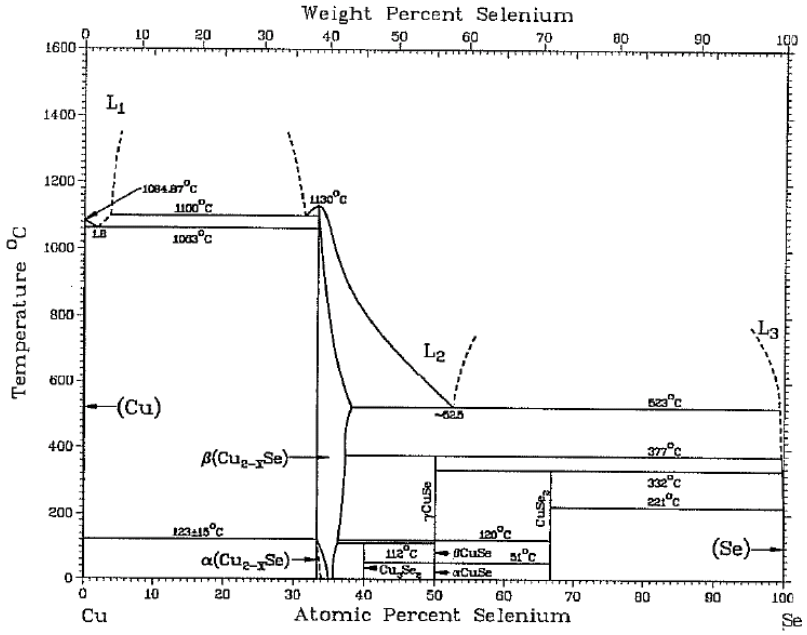


Figure A.1. Diagramme de phase du système Cu-Se d'après [1].

In-Se

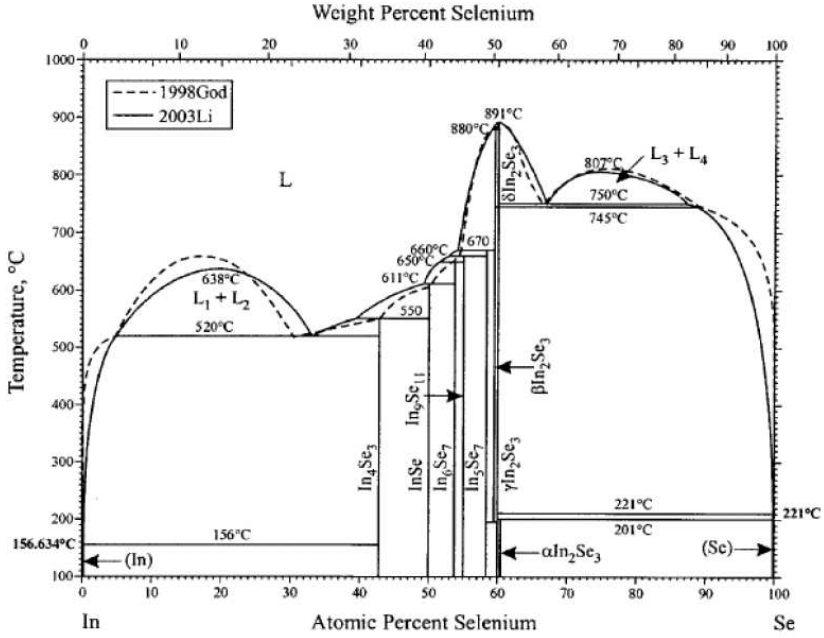


Figure A.2. Diagramme de phase du système In-Se d'après [2].

Ga-Se

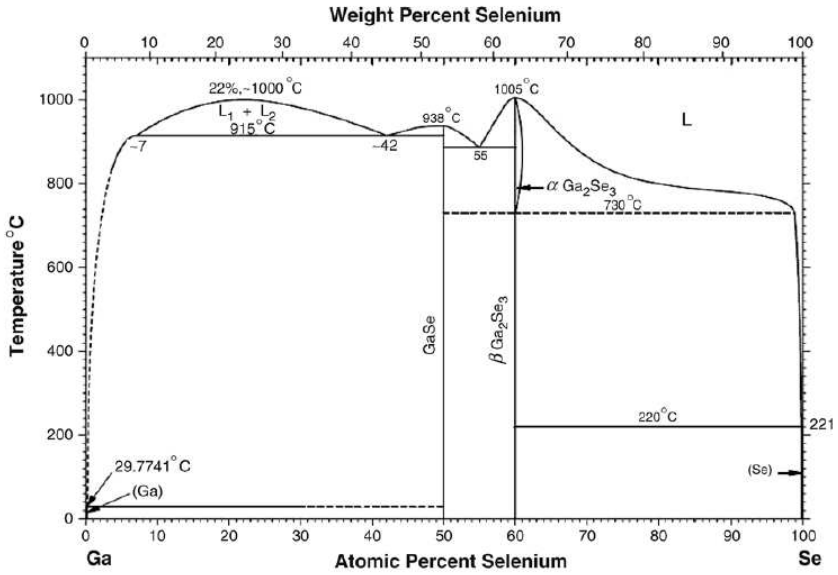


Figure A.3. Diagramme de phase du système Ga-Se d'après [3].

Bibliographie

1. Okamoto, H., *Cu-Se*, in *Binary Alloy Phase Diagrams*, T.B. Massalski, Editor 1990, ASM International: Materials Park.
2. Okamoto, H., *In-Se (Indium-Selenium)*, in *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2004. p. 201.
3. Massalski, T.B., *Binary Alloy Phase Diagram* 1990, Materials Park: ASM International.

Annexe B
Homogénéité et reproductibilité de l'électrodépôt

Le fait d'obtenir pour une cellule de 0,5 cm^2 un précurseur assez dense de composition et d'épaisseur adéquate n'est pas suffisant pour envisager une application industrielle. Parmi les paramètres à prendre en compte, le rendement faradique de l'électrodépôt a déjà été calculé précédemment. Il est d'environ 5%, ce qui est faible, en utilisant un électrolyte à prédominance sulfate tel qu'utilisé dans les conditions les plus adéquates. Les questions d'homogénéité et de reproductibilité sont elles aussi cruciales.

B.1. Généralités sur l'homogénéité de l'électrodépôt

Le flux des espèces peut se décrire par la somme de trois termes :

- un terme de diffusion,
- un terme de migration électrique pour les espèces chargées,
- un terme de convection.

Dans notre cas, la présence d'un électrolyte support concentré permet de négliger le terme issu de la migration ionique. Nous avons constaté précédemment que le dépôt (en particulier celui de Cu et d'In) est en grande partie sous contrôle de transfert de matière, c'est-à-dire qu'une zone d'appauvrissement des espèces est présente à la surface de l'électrode. La convection dans ce cas devient très importante pour assurer le réapprovisionnement des espèces.

D'après Ibl [1], trois distributions de courant sont distinguées, qui vont contrôler l'homogénéité de l'électrodépôt :

- La distribution primaire définit les lignes de courant en fonction de la géométrie du montage (en particulier la taille des électrodes et la distance entre elles).
- La distribution secondaire résulte de la cinétique de la réaction (surtensions imposées), ainsi que des conductivités de l'électrode et de l'électrolyte.
- La distribution tertiaire résulte de la surtension de concentration ou du contrôle par transfert de matière. Elle dépend notamment de la variation de l'épaisseur de la couche de diffusion, qui dépend de l'hydrodynamique.

B.2. Densité de courant en fonction du temps

Les densités de courant considérées sont élevées (en valeur absolue) : elles varient de -5 $mA.cm^{-2}$ dans le cas d'un électrolyte chlorure non tamponné, et atteignent -12 $mA.cm^{-2}$ à forte polarisation dans le cas d'un électrolyte sulfate. Les effets de chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte et de l'électrode ne seront donc pas négligeables.

Stabilité du courant

Des chronoampérogrammes sont présentés ci-dessous avec et sans espèces Ga(III) (Figure B.1.). La densité de courant est très bruitée pour un dépôt seul de Cu, par contre le dépôt de Cu-Ga permet de stabiliser cette densité de courant. Comme il a été présenté en figure 3.2.5 (chapitre 3), la densité de courant d'échange pour la réaction de dégagement

d'hydrogène est plus importante sur le Cu, puis sur le Mo, et moindre sur le Ga et l'In. Les fluctuations engendrées sont donc moins importantes dans le cas d'un dépôt simultané de Cu et de Ga que dans le cas d'un dépôt de cuivre seul. Les bulles d'hydrogène formées sont évacuées grâce à l'agitation et à la gravité avant d'être trop volumineuses et de perturber la circulation du courant.

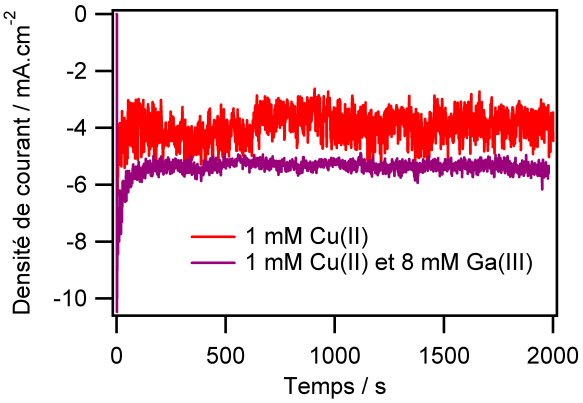


Figure B.1. Chronoampérogrammes à –1,4 V/MSE avec et sans espèces Ga(III) dans l'électrolyte. Electrolyte 0,4 M NaCl à pH 2,2.

Reproductibilité d'expérience en expérience

La figure B.2 présente des chronoampérogrammes enregistrés dans les conditions d'électrodépôt « standard » définies précédemment à partir d'un électrolyte mixte. De façon générale, le courant est stable les dix premières minutes, puis diminue (en valeur absolue) jusque 30 min de dépôt, puis augmente légèrement.

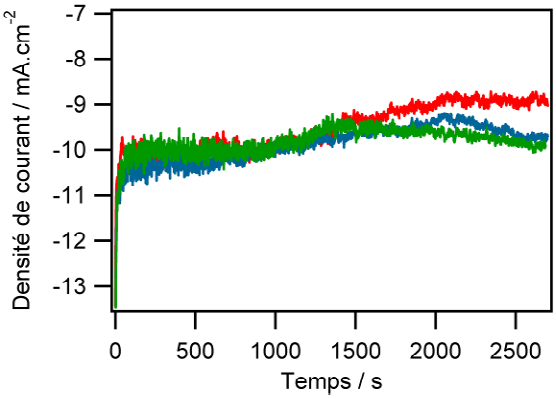


Figure B.2. Chronoampérogrammes pour trois expériences distinctes dans des conditions identiques. Electrodépôt à –1,6 V/MSE, pH 2,15, électrolyte mixte sulfate/chlorure avec 1 mM $CuSO_4$, 0,9 mM $In_2(SO_4)_3$ et 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$ et agitation peigne.

Un courant décroissant (en valeur absolue) peut s'expliquer par une inhibition de la réaction de réduction des protons grâce au dépôt d'In et de Ga, ou par une passivation partielle due au dépôt d'hydroxydes/oxydes (le dépôt contient en effet 3 à 5 %at d'oxygène).

Un courant croissant (en valeur absolue) peut s'expliquer par la croissance amplifiée de dendrites, ce qui fait que la surface active augmente. Il a été observé pour des temps plus longs de dépôts le développement d'amas de dendrites superficiels non adhérents, qui sont enlevés au rinçage, ce qui limite l'épaisseur de dépôt possible.

Reproductibilité sur plus grande surface

La figure B.3 présente un chronoampérogramme enregistré dans des conditions similaires aux précédentes. Les trois phases de dépôt (courant stable, décroissant puis croissant) sont retrouvées ici.

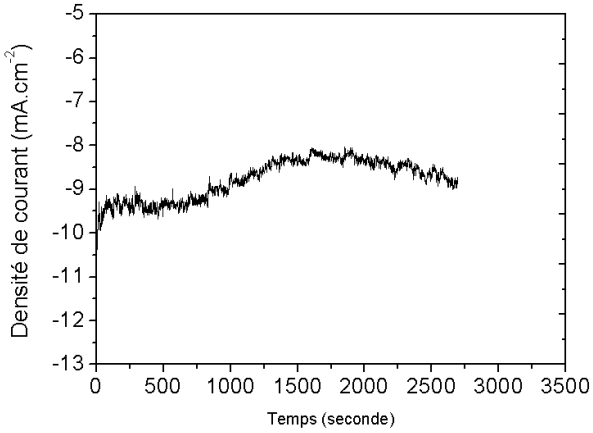


Figure B.3. Chronoampérogramme sur substrat 5 x 5 cm^2. Electrodépôt à –1,45 V/MSE, pH 2,15, électrolyte mixte sulfate/chlorure avec 1 mM $CuSO_4$, 0,9 mM $In_2(SO_4)_3$ et 8 mM $Ga_2(SO_4)_3$ et agitation peigne 220 $min^{-1.}$

B.3. Homogénéité et reproductibilité de composition

Echantillons 2,5 x 2,5 cm^2, réacteur 600 mL

Le contact électrique est placé horizontalement en haut de l'échantillon, il est réalisé avec un scotch de cuivre protégé par du scotch électrochimique. Les hétérogénéités de composition sont analysées par fluorescence de rayons X. Cinq mesures sont prises : au centre, et à 5 mm de chaque coin, tel que représenté ci-dessous (Figure B.4.), avec un diamètre d'analyse de 3 mm.

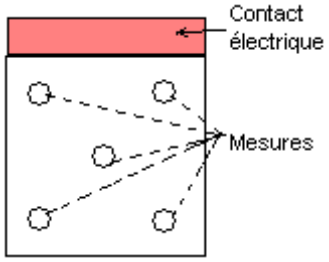


Figure B.4. Position des points de mesures pour l'analyse par fluorescence X sur substrat 2,5 x 2,5 cm^2 et position du contact électrique.

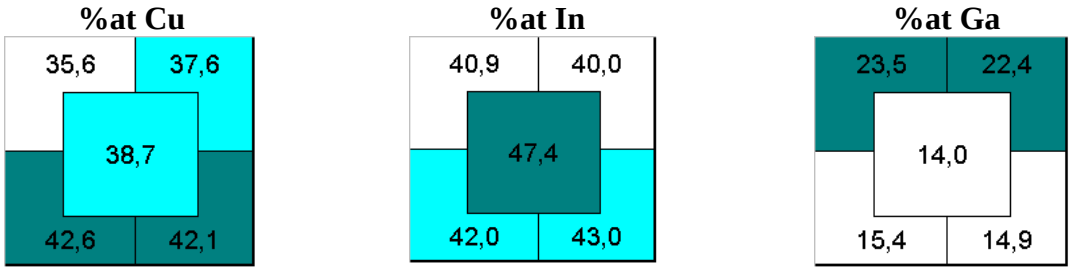


Figure B.5. Cartographie de composition d'un échantillon. Electrodépôt 45 min à –1,6 V/MSE, avec agitation peigne. La composition moyenne est : %at Cu = 39,3; %at In = 42,6; %at Ga = 18,0. Contact électrique en haut de l'échantillon.

La figure B.5 présente les hétérogénéités de composition dans le dépôt. Les teneurs en Cu, en In et en Ga varient autour de 39,3 %at (+/-3 %at), 42,6 %at (+/-4 %at), et 18 %at (+/-4 %at) respectivement. La variation de composition est assez faible en relatif pour l'In et le Cu (<10% en relatif). Par contre, cela représente plus de 20% en relatif pour le Ga. L'échantillon est plus riche en Cu vers le bas de l'échantillon, plus riche en In au centre, et plus riche en Ga vers le haut de l'échantillon. Les mêmes tendances sont retrouvées pour les rapports In/Cu, Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) (Figure B.6).

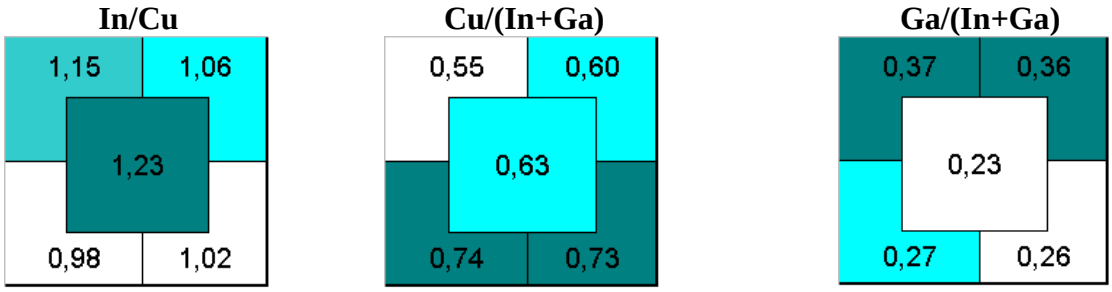


Figure B.6. Cartographie des rapports de composition. Les rapports moyens sont : In/Cu = 1,09 ; Cu/(In+Ga) = 0,65; Ga/(In+Ga) = 0,30.

Un plus grand contrôle de l'hydrodynamique est nécessaire pour améliorer l'homogénéité en Cu (sous contrôle de transport de matière). Pour ce qui est du dépôt d'In, son évolution est globalement l'inverse de celle du dépôt de Ga, étant donné l'affinité des deux métaux pour former des composés binaires avec le cuivre. Etant donné le contrôle mixte du dépôt, l'hydrodynamique doit également jouer un rôle. Par contre, comme le dépôt de Ga (sous contrôle cinétique) est très sensible aux variations de potentiel, les inhomogénéités du Ga sont certainement dues aux chutes ohmiques. Celles-ci peuvent avoir lieu :

- au sein de l'échantillon. En effet, le potentiel est maximal (en valeur absolue) au niveau du contact électrique, puis une chute ohmique survient à cause de la résistance du substrat, et le potentiel diminuera de façon significative avec l'éloignement au contact électrique (il y a un seul contact horizontal en haut de l'échantillon). En première approximation, on peut considérer la densité de courant moyenne (j = -10 mA.cm^{-2}), et la résistance carrée mesurée en surface du substrat ($R_{\square}$ = 0,22 Ω). Ce qui résulte en une chute ohmique de $\Delta U = R_{\square} jS$ en bas de l'échantillon (S étant la surface du substrat). En considérant, S = 6,25 cm^2 et $R_{\square}$ = 0,22 Ω, on obtient ΔU = -14 mV. Une telle chute ohmique dans le substrat ne peut expliquer à elle seule une variation de plus de 5 %at de la teneur en Ga (cf. Figure 3.4.9).

- au sein de l'électrolyte. La chute ohmique a déjà été prise en compte pour l'estimation du potentiel réel : ΔU_e (j) = R_ejS avec R_e la résistance de l'électrolyte. Cette chute ohmique atteint 200 mV à –1,6 V. Cela ne peut néanmoins expliquer les différences entre le haut et le bas de l'échantillon.

Des phénomènes de gravito-convection peuvent également intervenir. Un échantillon a été électrodéposé avec un contact en bas de l'échantillon. La figure B.7. présente les cartographies de composition. La distribution de Cu et d'In est peu affectée par le changement, par contre la distribution de Ga est maintenant homogène, à part une teneur plus faible au centre. Il y a donc bien un effet de chute ohmique, car maintenant la teneur en Ga est plus élevée en bas par rapport à la teneur indiquée dans la figure B.6. Cependant, un phénomène de gravito-convection d'effet opposé se confirme également, étant donné l'absence de gradient de composition du bas en haut. Cela peut être relié à la remontée des bulles d'hydrogène produites. Une étude plus détaillée est nécessaire pour préciser les phénomènes mis en cause.

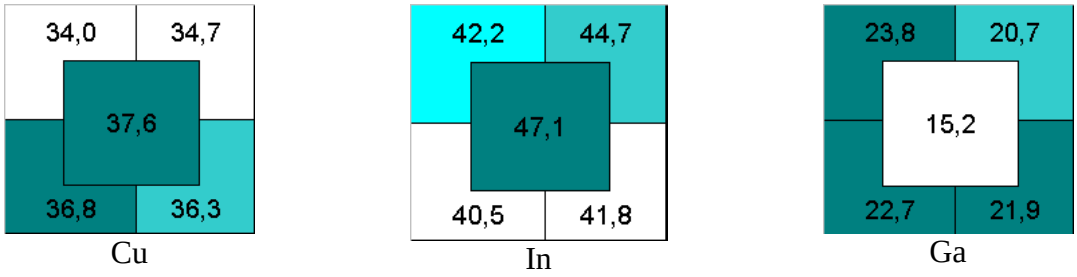


Figure B.7. Cartographie de composition d'un échantillon. Electrodépôt 45 min à –1,6 V/MSE, avec agitation peigne. La composition moyenne est : %at Cu = 35,9; %at In = 43,2; %at Ga = 20,8. Contact électrique en bas de l'échantillon.

Echantillons 5 x 5 cm^2, réacteur 5L

Cet aspect a été traité plus spécifiquement en collaboration avec l'équipe procédé sur des substrats 5*5 dans un réacteur de 1L et de 5L (pour électrodéposer à terme sur des substrats 10 x 10 cm^2). Dans ces réacteurs, l'agitation peigne s'effectue à 2 cm de l'échantillon sur une amplitude de 7,5 cm. Le contact électrique est effectué tout autour de l'échantillon (carré de cuivre). Pour les analyses d'épaisseur et de composition, 49 points de mesures sont effectués (grille de 7x7 points) avec un diamètre d'analyse de 3 mm.

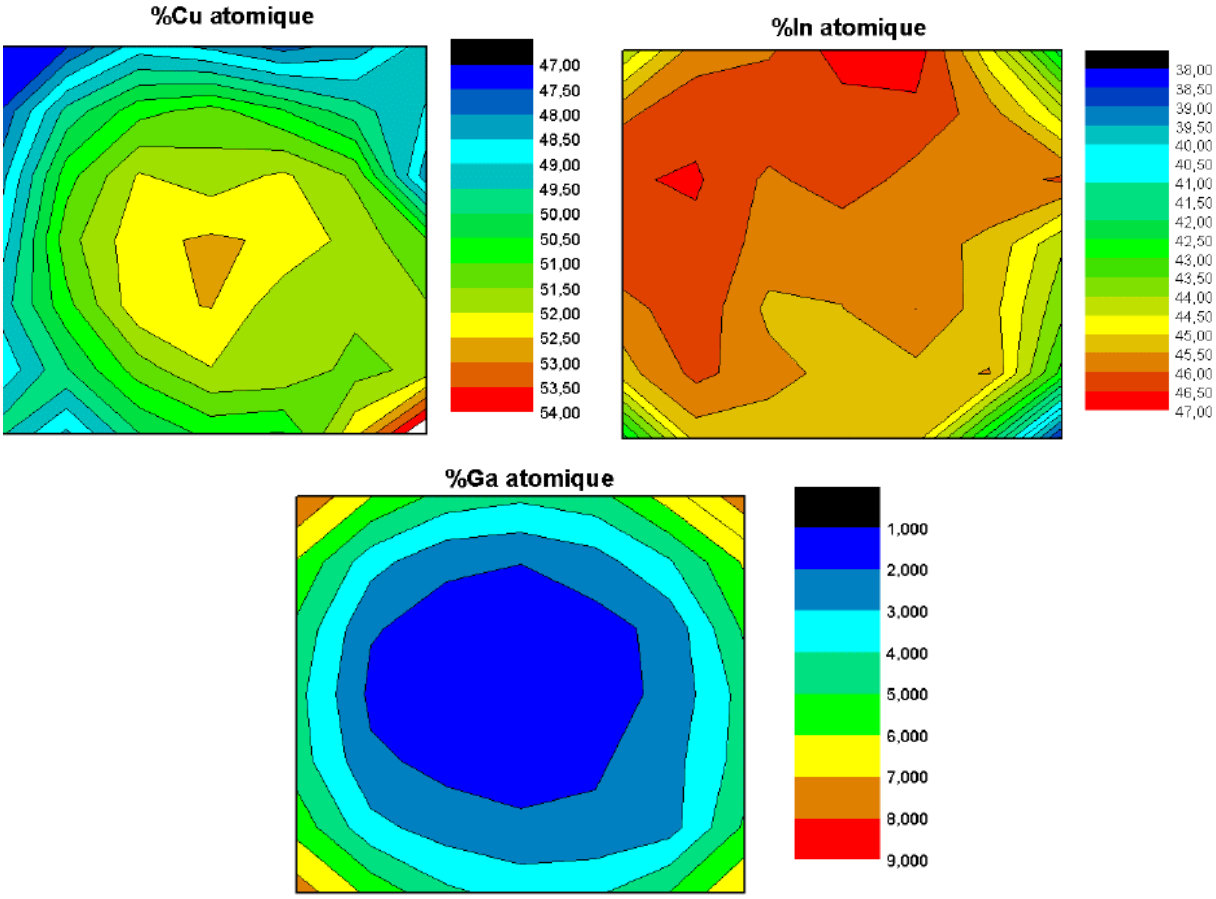


Figure B.8. Cartographies de composition d'un échantillon. Electrodépôt 45 min à –1,45 V/MSE, avec agitation peigne. Contact électrique tout autour de l'échantillon. La composition moyenne est : %at Cu = 50,7; %at In = 45,5; %at Ga = 3,8.

La figure B.8 présente les cartographies de composition obtenues et le tableau B.1 les écarts types de composition. Un coefficient de variation de 2% est attendu suite à l'incertitude de mesure. Les échantillons sont relativement homogènes pour le dépôt de Cu et d'In, mais très hétérogène pour le dépôt de Ga, avec très peu de Ga au centre de l'échantillon. L'hétérogénéité en Ga peut s'expliquer par la chute ohmique au sein de l'échantillon. Aucun effet de gravito-convection n'est constaté ici, ce qui peut s'expliquer soit par le potentiel moins négatif, soit par la géométrie différente du réacteur électrochimique.

	Cu (%m)	**In (%m)**	**Ga (%m)**
Moyenne	36,8	59,7	3,0
Ecart type	1,5	1,6	1,6
Coefficient de variation (%)	3,9	2,6	53

Tableau B.1. Ecarts types sur les mesures de composition par fluorescence X.

Les rapports de composition (In/Cu = 0,9 ; Cu/(In+Ga) = 1,03 ; Ga/(In+Ga) = 0,08) sont proches de ce qui est visé, le teneur en Ga pouvant être augmentée par l'application d'un potentiel plus négatif. Une bonne reproductibilité est atteinte, dans la gamme 0,8-1 pour In/Cu, dans la gamme 0,90-1,1 pour Cu/(In+Ga) et 0,05-0,15 pour Ga/(In+Ga).

B.4. Homogénéité et reproductibilité d'épaisseur

Le caractère dendritique s'amplifie au cours du dépôt. Vers la fin d'un dépôt de 45 min, des amas de dendrites se forment. Ces amas superficiels sont peu adhérents et sont décollés lors du rinçage de l'échantillon à l'eau ultrapure après électrodépôt. La mesure de Fluorescence X donne une évaluation de l'épaisseur en considérant le film dense (mesure de la quantité de matière, et évaluation de l'épaisseur via la densité des métaux). L'épaisseur réelle de la structure poreuse est bien plus élevée, de l'ordre de 3 à 6 µm (cf. Figure B.9).

Echantillons 2,5 x 2,5 cm^2, réacteur 600 mL

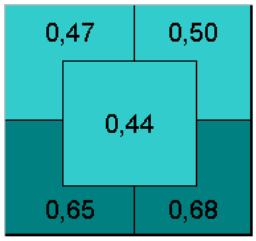


Figure B.9. Cartographie d'épaisseur d'un échantillon (en microns). Electrodépôt 45 min à –1,6 V/MSE, avec agitation peigne. L'épaisseur moyenne est 0,55 µm.

La figure B.9 présente les hétérogénéités d'épaisseur. Le dépôt est plus épais vers le bas de l'échantillon, c'est-à-dire dans les zones plus riches en cuivre. Une amélioration de la distribution de courant primaire devrait permettre d'améliorer l'homogénéité.

Echantillons 5 x 5 cm^2, réacteur 5L

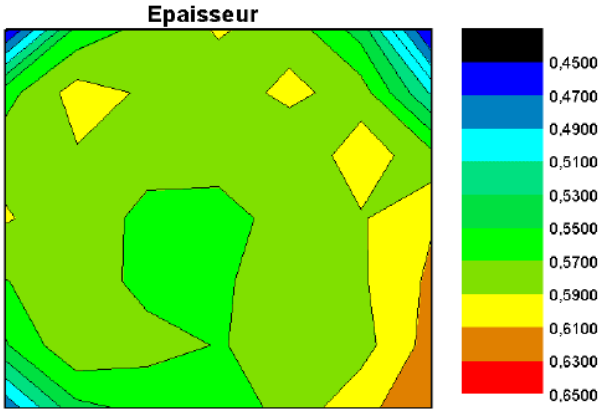


Figure B.10. Cartographie d'épaisseur en microns. Electrodépôt 45 min à –1,6 V/MSE, avec agitation peigne. L'épaisseur moyenne est 0,57 µm avec un écart-type de 0,04 et un coefficient de variation de 6,7%

La figure B.10 représente la cartographie en épaisseur d'un échantillon 5 x 5 cm^2. L'épaisseur est plus homogène, entre 0,55 et 0,61 µm, sauf pour les coins. La distribution primaire semble plus homogène dans le grand réacteur. L'épaisseur varie de dépôts en dépôts entre 0,45 et 0,65 µm.

Bibliographie

1. Ibl, N., *Distribution du courant dans les systèmes électrochimiques.* Techniques de l'ingénieur, 1976: p. D 902 57-78.

Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga
en vue de la synthèse de couches minces de $Cu(In,Ga)Se_2$ pour cellules solaires

Résumé de thèse :
Les cellules solaires à base de couches minces de $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS), préparées par co-évaporation, atteignent des rendements de conversion jusqu'à 20%. Le développement de méthodes de synthèse telles que l'électrodépôt devrait permettre d'abaisser les coûts de production. Ce travail présente une étude de l'électrodépôt d'alliages Cu-In-Ga en milieu acide aqueux sur substrat de verre recouvert de molybdène. La sélénisation thermique entre 400°C et 600°C permet de former le CIGS.
Après une étude bibliographique sur les méthodes de synthèse de CIGS (chapitre 1), les techniques expérimentales utilisées sont décrites dans le chapitre 2. Le chapitre 3 est consacré à l'étude des conditions d'électrodépôt des alliages Cu-In-Ga, à partir d'une analyse de chimie des solutions, puis d'études dédiées dans les électrolytes élémentaires, binaires et ternaires par voltampérométrie. L'analyse chimique et structurale des dépôts permet de corréler le comportement électrochimique avec la présence de phases particulières, notamment Cu_2In, CuIn, In ou $CuGa_2$. Les paramètres contrôlant la composition, la teneur en oxygène, ainsi que la structure des alliages Cu-In-Ga sont déterminés. Le chapitre 4 décrit les traitements thermiques mis au point permettant d'obtenir des absorbeurs compacts de composition souhaitée. La spectroscopie Raman est utilisée pour distinguer les phases : la ségrégation du Ga vers la couche de molybdène est ainsi mise en évidence. Des cellules solaires du type Mo/CIGS/CdS/ZnO sont réalisées, et des rendements de conversion photovoltaïque de 9,8 % sont obtenus, avec présence de phases secondaires appauvries en cuivre dans le matériau.

Mots clés : électrodépôt, sélénisation, photovoltaïque, couches minces, voltampérométrie, $Cu(In,Ga)Se_2$, chalcogénures, cellules solaires

Electrodeposition and selenisation of Cu-In-Ga alloys
in order to form $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films for solar cells

Summary :
Thin film solar cells based on co-evaporated $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) layers reach conversion efficiencies up to 20%. The development of synthesis methods such as electrodeposition should enable to lower the production costs. This work presents a study of Cu-In-Ga alloy electrodeposition in acid aqueous media, on a glass substrate covered with molybdenum. Thermal selenisation between 400 and 600°C leads to CIGS formation.
Following a literature study of CIGS synthesis methods (chapter 1), the experimental techniques are described in chapter 2. Chapter 3 deals with the study of electrodeposition conditions for Cu-In-Ga alloys, thanks to solution chemistry analysis and dedicated studies in elementary, binary and ternary electrolytes, using voltammetry. The electrochemical behaviour is correlated with the presence of specific phases, among them Cu_2In, CuIn, In and $CuGa_2$ phases, thanks to chemical and structural analysis of the deposits. Composition controlling parameters and oxygen content are highlighted. The structures of the Cu-In-Ga alloys are analysed with X-Ray diffraction. Chapter 4 describes the thermal treatments developed in order to achieve compact absorbers with controlled composition. Raman spectroscopy is used to differentiate the phases, in particular Ga segregation towards the molybdenum layer. Mo/CIGS/CdS/ZnO solar cells are made and photovoltaic conversion efficiencies of 9.8 % are achieved. The best absorber contains copper-poor secondary phases.

Keywords : electrodeposition, selenisation, photovoltaics, thin films, voltammetry, $Cu(In,Ga)Se_2$, chalcogenides, solar cells