



HAL
open science

Cellules solaires de hautes performances à base de couches minces de diséléniure de cuivre de gallium et d'indium (CIGS) préparées par voie électrochimique simplifiée et structures innovantes

Tarik Sidali

► To cite this version:

Tarik Sidali. Cellules solaires de hautes performances à base de couches minces de diséléniure de cuivre de gallium et d'indium (CIGS) préparées par voie électrochimique simplifiée et structures innovantes. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066748 . tel-03609618

HAL Id: tel-03609618

<https://theses.hal.science/tel-03609618>

Submitted on 15 Mar 2022

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale ED 388 Chimie Physique et Chimie Analytique

Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque / EDF-CNRS-ENSCP

Cellules solaires de hautes performances à base de couches minces de diséléniure de cuivre de gallium et d'indium (CIGS) préparées par voie électrochimique simplifiée et structures innovantes

Présentée par :

Tarik SIDALI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité Electrochimie et Matière Condensée

Soutenu le 10.09.2015

devant le jury composé de :

Mme. Anne-Marie GONCALVES	Maître de conférences	Rapporteur
M. Nicolas BARREAU	Maître de conférences	Rapporteur
M. Laurence PETER	Professeur	Examineur
M. Laurent THOUIN	Directeur de recherche	Examineur
M. Didier DEVILLIERS	Professeur	Examineur
M. Michel CASSIR	Professeur	Invité
M. Daniel LINCOT	Directeur de recherche	Directeur de thèse
Mme. Elisabeth CHASSAING	Co-directeur de thèse	Invité
M. Aurélien DUCHATELET	Encadrant EDF	Invité

A ma mère

A ma petite sœur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP). Ce laboratoire est une unité mixte de recherche (UMR 7174) entre EDF, le CNRS et Chimie ParisTech, localisé sur le site d'EDF Lab au 6 quai Watier, 78400 Chatou.

Tout d'abord, je tiens à remercier Daniel LINCOT, directeur de l'IRDEP et directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir donné les moyens nécessaires à mener ce travail de recherche. Daniel a été d'un grand soutien durant ces trois années de recherche. Merci pour toutes les discussions scientifiques que nous avons eues, pour sa présence et pour les connaissances qu'il m'a transmises. Daniel est un exemple, un grand Homme auquel je m'efforcerai plus tard de lui ressembler.

Je tiens également à remercier Elisabeth CHASSAING, co-directrice de thèse, pour son encadrement, sa patience et les discussions constructives que nous avons eues durant ces trois années. Elisabeth m'a permis d'approfondir mes connaissances en électrochimie notamment sur l'utilisation d'une électrode disque-anneau où son expertise a été d'une grande importance pour l'interprétation des résultats. Merci pour les différentes relectures d'abstracts, de rapports, de présentations et du manuscrit de thèse, ses remarques m'ont permis d'avancer dans mon travail.

Je remercie également Aurélien DUCHATELET, encadrant EDF. Aurélien m'a accompagné tous les jours durant ces trois années. Son aide a été très précieuse sur l'interprétation des résultats et des expériences à réaliser pour répondre à toutes nos interrogations. Je tiens à le remercier du fond du cœur pour son aide, ses encouragements et les discussions que nous avons eues sur l'électrochimie, les recuits... Je le remercie également pour tous les moments qu'il a consacrés à la relecture des différents rapports et du manuscrit de thèse. Ses remarques pertinentes m'ont aidé à avancer.

Je tiens à remercier Grégory SAVIDAND et Myriam PAIRE, co-encadrants EDF, pour leur confiance, leur encadrement, les discussions scientifiques et leur aide pour la réalisation de ce travail. Je ne remercierais jamais assez Myriam pour son aide sur l'électrodépôt localisé d'oxyde/hydroxyde de cuivre, d'indium et de gallium. Myriam n'est pas spécialisée en électrochimie, mais elle a tout de même pris le temps de m'accompagner dans mes réflexions sur les lois électrochimiques de dépôt sur microélectrodes. Je la remercie également pour la transmission de ses connaissances sur les caractérisations optoélectroniques des cellules (macro et microcellules), en particulier pour la modélisation des courbes J-V à l'obscurité.

Je remercie également Yves SCHLUMBERGER, ancien directeur adjoint, et Matthieu VERSAVEL, directeur adjoint de l'IRDEP, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les différents dispositifs de synthèse et de caractérisation pour réaliser ce travail de recherche. Merci de m'avoir fait confiance en me permettant de participer au bon fonctionnement du laboratoire à travers la responsabilité de l'évacuation des déchets et

produits chimiques qui m'a été confiée. Je remercie également l'ANRT pour avoir financé ces travaux de recherche.

Je tiens à remercier Anne-Marie GONCALVES et Nicolas BARREAU d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que les membres du jury, Laurence PETER, Laurent THOUIN, Michel CASSIR et Didier DEVILLIERS.

Je remercie Nicolas LOONES, technicien au sein du laboratoire, pour son enthousiasme, son réconfort et ses conseils très précieux. Je le remercie également pour m'avoir formé à l'utilisation de la chromatographie ionique ainsi que pour avoir réalisé les couches tampons de CdS. Je remercie Marie JUBAULT, Alain PORTESSE qui ont fourni tous les substrats de verre/Mo utilisés dans ce travail, ainsi que Valérie BOCKELEEE-MORVAN et Laurent MICHELY pour les dépôts de CdS et Benoit ROMAN pour les dépôts de la fenêtre-avant de ZnO. Un grand merci à Romain BODEUX et Benoit FLEUTOT pour m'avoir formé à la DRX et au logiciel de traitement de données. Je n'oublie pas Stephan BORENSZTAJN pour les longues heures passées à analyser par MEB et EDX l'ensemble des échantillons du manuscrit. Un grand merci à Enrique LEITE pour avoir caractérisé l'ensemble des cellules photovoltaïques synthétisées durant ces trois années.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire, permanents, doctorants et stagiaires pour les nombreux échanges et discussions que nous avons eus, ainsi que pour leur contribution à la bonne ambiance de travail au sein du laboratoire.

Je tiens également à remercier Benoit Piro, maître de conférences à l'Université Paris Diderot, ainsi qu'à mes différents maîtres de stage, Daniel BELANGER de l'Université du Québec à Montréal, Jean-Michel KAUFFMANN de l'Université Libre de Bruxelles, et Bertrand BARET et Mickaël BOINET de Saint-Gobain Recherche pour m'avoir transmis leur passion sur l'électrochimie.

Je tiens à remercier mes amis d'enfance, en particulier Lionel RIBEIRO, Romain ROTHE, Pauline PALMAS, Pierre BENAYOUN, Chahine HAMDAR, Yannick RODRIGUES, Malik KABACHE, Farid KERTOUS... pour leur soutien et les bons moments passés depuis tout petit et surtout durant ces trois années.

Enfin, je tiens à remercier ma mère, Djouher ARBADJI, et ma petite sœur, Sonia SIDALI, pour leur confiance, encouragements et affection. Elles ont toujours su trouver les mots pour m'encourager et me motiver durant toute ma scolarité. Leur soutien a été un moteur durant mon parcours professionnel. Si j'en suis arrivé là aujourd'hui c'est en particulier grâce à elles,... et uniquement pour elles.

Table des matières

Remerciements	5
Introduction générale.....	11
Chapitre I. Contexte général du domaine du photovoltaïque et positionnement de la filière CIGS	17
1. Introduction	18
2. Contexte	18
2.1. La production énergétique mondiale et les prévisions d'évolution	18
2.2. L'énergie photovoltaïque	21
2.3. Question de la ressource en indium	25
3. Les cellules solaires à base de CIGS	28
3.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	28
3.2. Structure d'une cellule à base de CIGS	30
3.3. Caractéristique du matériau CIGS	34
3.4. Synthèse du CIGS	37
4. Conclusion et présentation du sujet de thèse.....	42
Chapitre II. Généralités sur les techniques de synthèse et d'analyse.....	43
1. Introduction	44
2. Techniques d'analyse et de synthèse par voie électrochimique	44
2.1. Rappels sur l'électrochimie.....	44
2.2. Méthode de synthèse électrochimique	49
2.3. Méthodes d'analyses électrochimique	49
2.4. Montages électrochimiques.....	53
3. Dispositifs de recuits	56
3.1. Recuit réducteur	56
3.2. Recuit sélénisant	57
4. Caractérisation des matériaux	59
4.1. Spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	59
4.2. MEB/EDX.....	60
4.3. Diffraction de Rayons X (DRX)	61
4.4. Glow Discharge – Optical Emission Spectroscopy (GD-OES).....	64
4.5. Chromatographie ionique en phase liquide.....	64
5. Caractérisation des cellules solaires	65
5.1. Caractéristiques J-V	65

5.2.	Caractéristiques $\log(J) = f(V)$: modélisation par un circuit à deux diodes	68
5.3.	Réponse spectrale.....	69
6.	Conclusion.....	70
Chapitre III.	Electrodépôt d'oxydes/hydroxydes de Cu-In-Ga	73
1.	Introduction	74
2.	Contexte de l'étude et bibliographie	74
2.1.	Dépôt électrochimique d'oxyde et d'hydroxyde métallique.....	74
2.2.	Dépôt d'oxydes de Cu, In et Ga par voie électrochimique	75
2.3.	Etude bibliographique de la réduction électrochimique des ions nitrates.....	78
3.	Etude électrochimique du mécanisme réactionnel	85
3.1.	Etude préliminaire à l'aide d'une électrode disque-anneau	85
3.2.	Etude en milieu nitrate et nitrite de sodium	92
3.3.	Etude en milieu nitrate de cuivre (C).....	102
3.4.	Etude en milieu nitrate de cuivre et d'indium (CI), nitrate de cuivre et de gallium (CG) et nitrate de cuivre, d'indium et de gallium (CIG).....	110
3.5.	Etude de la réduction des nitrates en absence de cuivre	120
4.	Conclusion.....	127
Chapitre IV.	Traitements thermiques et propriétés photovoltaïques	129
1.	Introduction	130
2.	Recuit réducteur	130
2.1.	Etude bibliographique	130
2.2.	Réduction de la couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, indium et gallium sous atmosphère de Noxal	136
2.3.	Réduction de la couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, indium et gallium sous atmosphère d'hydrogène pur	142
2.4.	Conclusion sur la réduction du précurseur d'oxyde/hydroxyde de CIG.....	153
3.	Sélénisation du précurseur métallique de Cu-In-Ga	153
3.1.	Etude bibliographique	153
3.2.	Comportement du gallium dans l'absorbeur après recuit sélénisant	160
3.3.	Effet de la température de sélénisation	166
3.4.	Effet du taux de gallium dans le précurseur.....	176
3.5.	Analyse de la meilleure cellule	184
3.6.	Influence de l'addition de sodium par une source extérieure	191
4.	Conclusion.....	203

Chapitre V. Electrodepôt localisé d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules.....	205
1. Introduction	206
2. Etude bibliographique	206
2.1. Microcellules CIGS sous concentration lumineuse	206
2.2. Electrodepôt localisé de métaux et semi-conducteur	208
3. Partie expérimentale	218
3.1. Préparation de l'électrode	218
3.2. Conditions de dépôts électrochimiques	220
4. Etude électrochimique en milieu nitrate de CIG	220
4.1. Etude voltammétrique	220
4.2. Dépôt électrochimique de CIG-Ox	222
4.3. Recuits.....	226
4.4. Conclusion intermédiaire	227
5. Etude électrochimique en milieu nitrate de CIG dilué	227
5.1. Influence de la concentration de l'électrolyte	227
5.2. Influence de la taille des microélectrodes	232
5.3. Traitements thermiques et réalisation de dispositifs photovoltaïques	236
6. Conclusion.....	242
Conclusion générale et perspectives.....	245
Références	250
ANNEXE A. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)	264
ANNEXE B. MEB/EDX	265
ANNEXE C. Diffraction des rayons X (DRX)	266
ANNEXE D. Glow Discharge – Optical Emission Spectroscopy (GD-OES).....	269
ANNEXE E. Chromatographie ionique en phase liquide	270
ANNEXE F. Etude de nucléation et croissance	271
ANNEXE G. Electrodepôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique.....	293
ANNEXE H. Electrodepôt localisé de CIG en deux étapes	307

Introduction générale

La production énergétique par des énergies fossiles carbonées est la principale responsable du réchauffement climatique causé par les fortes émissions de gaz à effet de serre (CO₂). Elle représente près de 82% de la production énergétique mondiale en 2012 [1]. De plus, l'épuisement progressif des ressources fossiles, dont les réserves sont limitées dans le temps, engendre une tendance inéluctable à l'augmentation de leur prix. Même si la consommation énergétique tend à se stabiliser dans les pays développés, une augmentation de la demande est prévue dans les années à venir de la part des pays en voie de développement [2]. Les énergies renouvelables, telles que l'hydroélectricité, le solaire, l'éolien, la géothermie, les énergies marines et la biomasse, doivent se développer pour arriver à terme à une production énergétique sans émission nette de gaz à effet de serre.

L'énergie solaire représente l'une des alternatives permettant de produire de l'électricité sans émission de CO₂. Par exemple, l'équivalent de la production électrique française, soit environ 550 TWh, pourrait être fourni par l'installation de panneaux photovoltaïques à 10% de rendement sur 5000 km², soit cinq à dix fois moins que les surfaces artificialisées françaises [1]. Cette technologie nécessite néanmoins d'être optimisée notamment à travers l'amélioration des performances mais également en diminuant les coûts de production, afin de permettre à cette filière d'être compétitive vis-à-vis des autres technologies de production d'énergie.

Le contexte économique et environnemental mondial actuel a permis à la filière photovoltaïque de se développer sur le marché international. La capacité globale cumulée de panneaux photovoltaïques installés dans le monde est passée de 5 GW en 2005 à 180 GW en 2014 [3]. En effet, l'installation de panneaux solaires est fortement encouragée par les gouvernements des différents pays en proposant notamment le rachat à des tarifs préférentiels de l'électricité produite. De plus, l'énergie photovoltaïque est une énergie décentralisée. Elle permet de fournir de l'électricité dans des zones géographiques isolées dont le raccordement sur le réseau est relativement cher.

Plusieurs filières photovoltaïques se sont développées. Les technologies à base de silicium représentaient près de 90% de la capacité de panneaux solaires installés en 2014 [4]. Les rendements records obtenus en laboratoire sont de 20.8% pour les cellules à base de silicium polycristallin et de 25.6% pour les cellules à bases de silicium monocristallin [5]. Les modules industriels atteignent des rendements de 18.5 et de 22.9% respectivement. Ces technologies présentent un prix de vente moyen d'environ 0.7 \$/W. Il a baissé d'un facteur 5 en 5 ans.

Les technologies de panneaux solaires en couches minces représentaient près de 10% de la capacité de panneaux solaires installés en 2014 [4]. Cette technologie présente l'avantage d'utiliser environ entre 50 et 100 fois moins de matière que les cellules à base de silicium. En effet, l'épaisseur d'une cellule à base de couche mince mesure quelques µm, contre environ 0.2 mm pour la technologie Si. De plus, les couches minces utilisent des procédés rapides et simples de fabrication nécessitant peu d'étapes pour leur élaboration. Ces avantages permettent à cette technologie de diminuer potentiellement le coût de production d'un module comparé au silicium. Il existe différentes filières de couches minces :

- Les couches minces à base de silicium amorphe (a-Si). Les rendements record de cette filière, obtenus en laboratoire, sont de 10.2% et de 13.4% en tandem avec du silicium microcristallin [5].
- Les couches minces à base de tellure de cadmium (CdTe). Les cellules à base de CdTe ont un coût de production inférieur à 0.7 \$/W. Les rendements record sont de 21.5 % en laboratoire [6] et de 17.5% en module industriel [5] obtenus par First Solar. Cette technologie présente néanmoins l'inconvénient d'être toxique à travers la présence de cadmium.
- Les couches minces à base de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS). Les rendements record de cette filière sont de 21.7 % en laboratoire par ZSW [7] et 17.5 % en module par Solar Frontier [5]. La société japonaise Solar Frontier produit des modules CIGS à 0.8 \$/W [8]. L'indium est néanmoins un matériau rare et cher de par la forte demande mondiale notamment pour l'élaboration d'électrode transparente des écrans plats par exemple. Des moyens doivent donc être mis en œuvre pour économiser ce matériau. La diminution de l'épaisseur de l'absorbeur ou encore l'élaboration de microcellules CIGS sous concentration lumineuse permettraient de réduire la quantité d'indium.

Il existe d'autres technologies solaires, basées sur des principes de fonctionnement différents de celui des cellules à base de silicium et de couches minces, telles que les cellules hybrides à colorant, développées par M. Graetzel (14.5% de rendement [9]) et les cellules à base de pérovskite avec un record de 20.1% [10]. Ces technologies présentent de hauts rendements mais leur faible stabilité dans le temps ne permet pas, pour l'instant, le transfert de cette technologie à l'échelle industrielle.

Pour passer en dessous de 0.7 \$/W, la technologie de couches minces à base de CIGS nécessite encore un effort de recherche et de développement pour augmenter les rendements tout en diminuant les coûts de production. Actuellement, les procédés de fabrication de l'absorbeur CIGS à haut rendement nécessitent l'utilisation de machines de dépôt sous vide onéreuses (telles que la co-évaporation et la pulvérisation cathodique). Le développement des méthodes de dépôt atmosphérique, telles que l'électrodépôt ou l'impression, semble être une excellente alternative pour diminuer le coût de production, car elles ne nécessitent pas d'investissement lourd en équipement.

L'Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP) a développé différentes voies de synthèse de l'absorbeur CIGS par électrolyse. Le premier procédé consiste en un co-électrodépôt de CuInSe_2 suivi d'un recuit sous atmosphère de soufre. Ce procédé a permis l'obtention d'un rendement de 11.3% [11], mais les rendements sont limités par l'absence de gallium dans l'absorbeur. Par la suite, l'IRDEP s'est orienté vers des procédés de dépôt multicouche dans plusieurs bains permettant l'insertion de gallium. Ce procédé est maintenant développé industriellement par la société NEXCIS, issue de l'IRDEP avec des rendements record de 17.3% en cellule et 14% en module, ce qui constitue des records mondiaux sur cette méthode. Afin de revenir à un dépôt mono-bain, potentiellement moins cher, l'IRDEP a développé un procédé de co-électrodépôt de cuivre, indium et gallium suivi d'un recuit sous atmosphère de sélénium au cours d'une thèse au sein du laboratoire. Un rendement

de 9.8% a été obtenu [12]. Des difficultés ont été rencontrées notamment par le potentiel fortement négatif nécessaire pour déposer le gallium provoquant un dégagement gazeux et une inhomogénéité du précurseur. Un procédé de co-électrodépôt d'oxydes/hydroxydes de cuivre, d'indium et de gallium a été alors développé au sein du laboratoire comme alternative au dépôt des métaux [13]. Le dépôt des oxydes par électrolyse est suivi d'un recuit réducteur, pour l'obtention d'un précurseur métallique de cuivre, indium et gallium, et d'un recuit sélénisant, pour obtenir l'absorbeur CIGS. Ce procédé a permis l'obtention d'un rendement de 9.4% [13], puis au début de ce travail un rendement record de 12.4%. Ce procédé d'électrodépôt permet de déposer ces oxydes à des potentiels moins négatifs, contrairement au procédé précédent. Cette méthode de dépôt est rapide et réalisée à température ambiante. La composition du précurseur d'oxyde est stable et peut être ajustée en modifiant les concentrations des sels métalliques de cuivre, indium et gallium dans l'électrolyte.

C'est sur ce procédé que s'inscrivent ces travaux de recherches. Les études de mécanisme de dépôt et de croissance du précurseur d'oxyde sont présentées dans ce manuscrit, ainsi que les étapes de recuits réducteur et sélénisant pour l'obtention d'un absorbeur CIGS. Une étude sur l'électrodépôt localisé du précurseur d'oxyde est également présentée dans le but d'élaborer des microcellules à base de CIGS. Cette thématique permet de réduire la quantité d'indium nécessaire à l'élaboration de l'absorbeur tout en améliorant ses performances grâce à la concentration lumineuse.

Le Chapitre I présente un état de l'art sur le positionnement du photovoltaïque sur le marché de la production énergétique mondiale. Le principe de fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque est présenté ainsi que l'architecture d'une cellule à base de CIGS. Les propriétés structurales du CIGS ainsi que les différentes méthodes de synthèse sont détaillées.

Les différents outils analytiques, de synthèse et de caractérisation sont présentés dans le Chapitre II.

L'étude du mécanisme réactionnel du dépôt électrolytique du précurseur d'oxyde/hydroxyde de cuivre, d'indium et de gallium est présentée dans le Chapitre III. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une électrode disque-anneau afin d'identifier les produits intermédiaires et/ou réactionnels générés pendant le dépôt.

La couche d'oxyde électrodéposée doit ensuite subir un premier recuit. Ce traitement thermique, sous un flux continu de dihydrogène, est indispensable pour l'obtention d'un précurseur métallique. Ce dernier subit ensuite un dernier recuit, sous une atmosphère de sélénium, pour la synthèse de l'absorbeur CIGS. Ces recuits sont présentés dans le Chapitre IV. La température, la durée de recuit, l'ajout de sodium par une source extérieure ainsi que la variation du taux de gallium initialement présent dans le précurseur sont les paramètres étudiés en vue d'améliorer les performances de l'absorbeur. La morphologie, les propriétés cristallines et optoélectroniques des absorbeurs obtenus sont également présentés.

L'étude de l'électrodépôt localisé du précurseur d'oxyde/hydroxyde est présentée dans le Chapitre V. La concentration de l'électrolyte, la durée du dépôt, la taille des microélectrodes

et la morphologie des dépôts sont étudiées. Ces dispositifs ont ensuite subi des recuits réducteur et sélénisant dans l'objectif d'élaborer des microcellules à base de CIGS.

Chapitre I. Contexte général du domaine du photovoltaïque et positionnement de la filière CIGS

1. Introduction

Le contexte économique et climatique actuel pousse tous les pays à trouver des alternatives à la production énergétique par des énergies fossiles, par l'utilisation accrue d'énergies renouvelables. Le photovoltaïque représente l'une de ces énergies permettant de limiter l'émission de gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Ce premier chapitre rappelle la situation économique actuelle du photovoltaïque dans le contexte de la production et de la demande énergétique mondiales.

Il présente ensuite les différentes filières photovoltaïques autour de deux grandes technologies, celle du silicium cristallin et celle des couches minces. Dans cette dernière catégorie, la filière à base de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS) suscite un intérêt important pour l'augmentation à venir de la production à l'échelle industrielle dont nous allons présenter les principales caractéristiques.

Les différentes techniques de fabrication de panneaux CIGS présentes sur le marché utilisent des procédés d'élaboration sous vide (pulvérisation cathodique ou co-évaporation). Une alternative à ces techniques permettant potentiellement un abaissement des coûts de production est l'électrodépôt, qui est une technique de synthèse atmosphérique. Ce travail de thèse vise à optimiser une nouvelle méthode d'électrodépôt que nous situerons en détail dans ce contexte général.

Enfin, le principe de fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque sera expliqué ainsi que la structure et la caractéristique des cellules CIGS et de leurs composants.

2. Contexte

2.1. La production énergétique mondiale et les prévisions d'évolution

La production énergétique présente aujourd'hui un vrai défi mondial en raison d'une forte hausse de la demande et des contraintes climatiques. Il existe différentes sources de production énergétique :

- Les énergies fossiles comprenant le charbon, les hydrocarbures (gaz naturel, pétrole) et le nucléaire.
- Les énergies renouvelables comprenant l'hydroélectricité, le solaire, l'éolien, la géothermie, les énergies marines et la biomasse.

La production énergétique mondiale à base d'énergie fossile prédomine, comme l'indique les graphiques de la Figure I-1, avec 31,4% d'énergie produite avec du pétrole en 2012 [2]. Cependant, la part de production d'énergie à base de pétrole a baissé par rapport à 1973. En revanche, on remarque une montée de l'utilisation de gaz naturel et de charbon. Une augmentation des énergies décarbonnées est également constatée avec une croissance de près

de 4% pour le nucléaire, de 1% pour les énergies renouvelables et de 0.6% pour l'hydroélectricité [2][1].

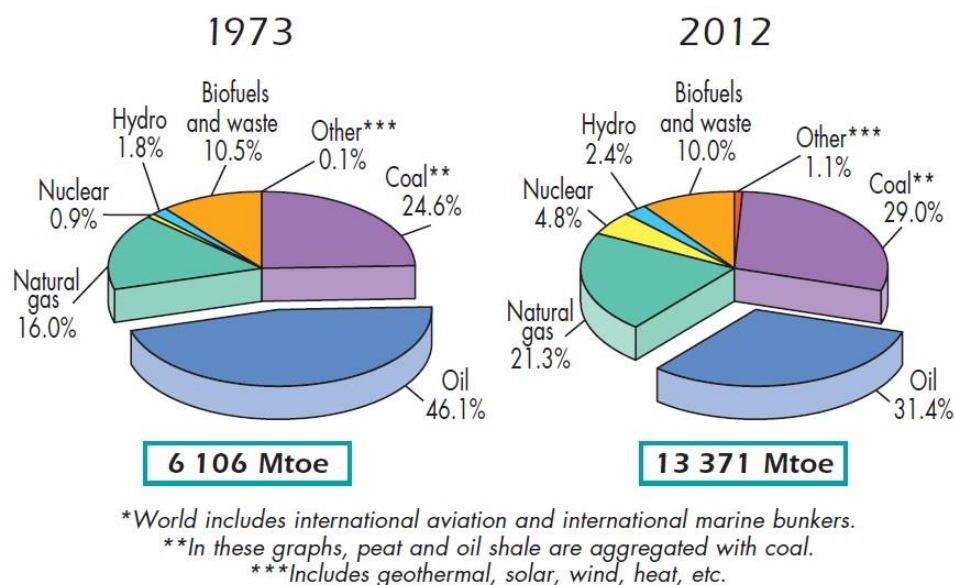
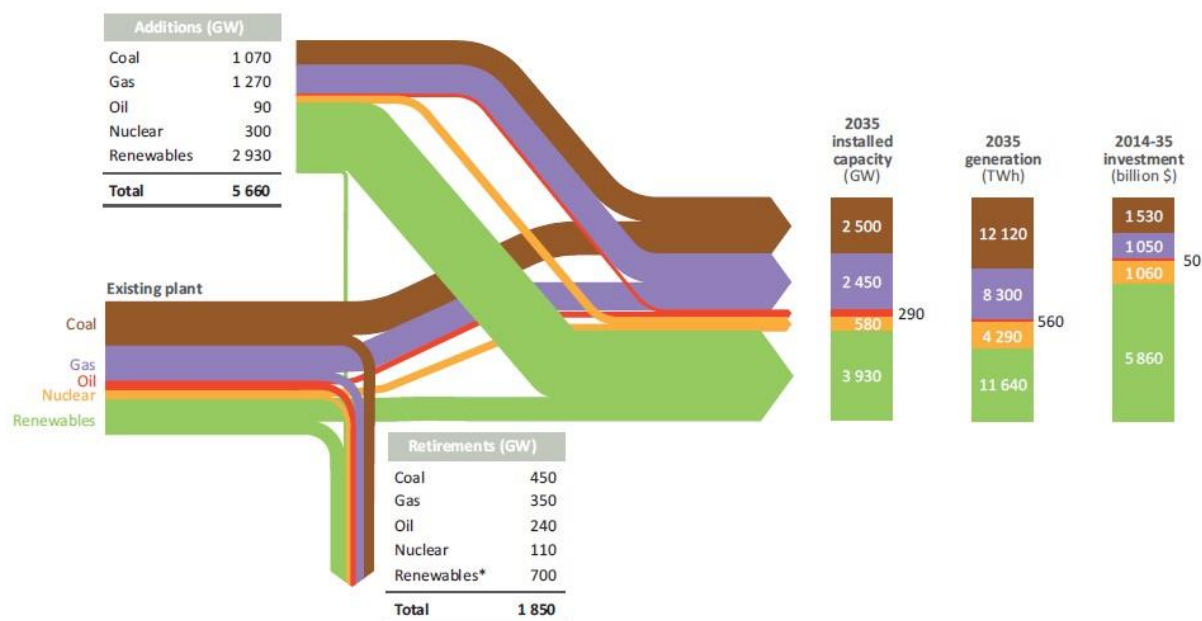


Figure I-1 : Comparaison des sources énergétiques mondiales produites en 1973 et en 2012 [1]. Mtoe = millions de tonnes d'équivalent pétrole.

Les productions d'énergie à base de gaz naturel, pétrole, charbon sont les principales responsables du réchauffement climatique par suite du dégagement de CO₂. Des solutions urgentes doivent donc être développées afin de trouver une alternative à ce mode de production énergétique. D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la hausse des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) liées à la production énergétique, qui croît d'un cinquième à l'horizon 2040, engendrera une augmentation de la température moyenne mondiale de 3.6°C [14]. Pour éviter des répercussions dramatiques sur le climat, cette augmentation ne doit pas dépasser 2°C. Pour atteindre cet objectif, le Groupe d'experts Intergouvernementaux sur l'Evolution du Climat (GIEC) estime que le monde ne devra pas émettre plus de 1000 gigatonnes de CO₂ total à partir de 2014 [14]. Or d'après le scénario présenté par l'AIE pour 2040, même si la demande énergétique stagnera dans la plupart des pays développés, les principaux demandeurs se trouveront en Asie comme l'Inde, l'Asie du sud-est (qui représentera près de 60% de la demande mondiale), en Amérique latine, au Moyen-Orient et en Afrique subsaharienne (avec plus de 620 millions de personnes privées d'électricité) [2]. Le monde doit donc faire face à une augmentation accrue de la demande énergétique dans les dix années à venir principalement de la part des pays ne faisant pas partie de l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) [2]. En effet, l'augmentation de la consommation d'énergie est directement liée au développement technologique. A titre d'exemple, la production mondiale a doublé entre 1973 et 2012 avec 71 000 TWh produit en 1973 (soit 6106 Mtoe) et 155 500 TWh en 2012 (soit 13371 Mtoe) (Figure I-1). Les énergies renouvelables devront faire fortement partie du mix énergétique pour la diminution des gaz à effet de serre.

La Figure I-2 présente le scénario de l'AIE sur le mode de production énergétique en 2035.



Note: Over the projection period, a small portion of the renewables additions is retired following the lifetime assumption for wind and solar PV of 20-25 years

Figure I-2 : Evolution de la capacité mondiale de production et d'investissement électrique 2014-2035 [2].

La Figure I-2 montre un démantèlement à venir d'une part des centrales électriques fonctionnant au pétrole, contrairement aux centrales à charbon, au gaz naturel, nucléaire et aux énergies renouvelables qui présentent un rapport installation/démantèlement supérieur à 1. A noter que la partie des énergies renouvelables démantelées est liée à la fin de vie des panneaux solaires et du renouvellement des éoliennes. Globalement, l'AIE prévoit pour 2035 que les énergies renouvelables compteront pour 50% des nouvelles capacités électriques installées, le reste proviendrait des énergies fossiles principalement du charbon et du gaz naturel [2].

La lumière produite par le soleil représente une source énergétique abondante. La production d'énergie via l'utilisation de panneaux solaires présente de nombreux avantages. Il s'agit d'une énergie renouvelable, sans émission de gaz à effet de serre en fonctionnement. Les panneaux solaires peuvent être installés sur les toitures d'habitations voire même en parcs photovoltaïques pour une plus grande capacité de production. En 2013, la capacité totale mondiale de PV d'environ 140 GW, permettant de produire 160 TWh d'électricité, correspond à la consommation d'électricité de 45 millions de foyers européens [15]. Le prix du kWh d'électricité produit par un module dépend non seulement de sa technologie (rendement de conversion photovoltaïque) mais également du prix de la fabrication du module, de son installation, de sa maintenance et du prix du capital. L'évolution technologique à venir des panneaux solaires permettra d'avoir des modules plus performants et moins chers à produire dans l'objectif de diminuer le prix de l'électricité produit par le dispositif photovoltaïque.

2.2. L'énergie photovoltaïque

2.2.1. Ressource solaire

L'énergie solaire peut, en théorie, largement suffire au besoin énergétique mondial. La surface de la terre reçoit en moyenne par la radiation solaire une puissance de 198 W.m^{-2} (en prenant en compte l'absorption des flux lumineux par l'atmosphère, la réflexion par les nuages et l'alternance jour/nuit), ce qui représente 885 000 000 TWh par an. Ceci correspond à environ 5700 fois la production énergétique mondiale en 2012 [1]. Une quantité infime de l'énergie solaire reçue permettrait d'assurer le besoin énergétique mondial. L'énergie solaire est une source énergétique illimitée à notre échelle de temps contrairement aux énergies fossiles (de quelques dizaines à quelques centaines d'années).

2.2.2. Capacité de production

La puissance photovoltaïque installée dans le monde augmente de façon exponentielle comme le montre la Figure I-3.

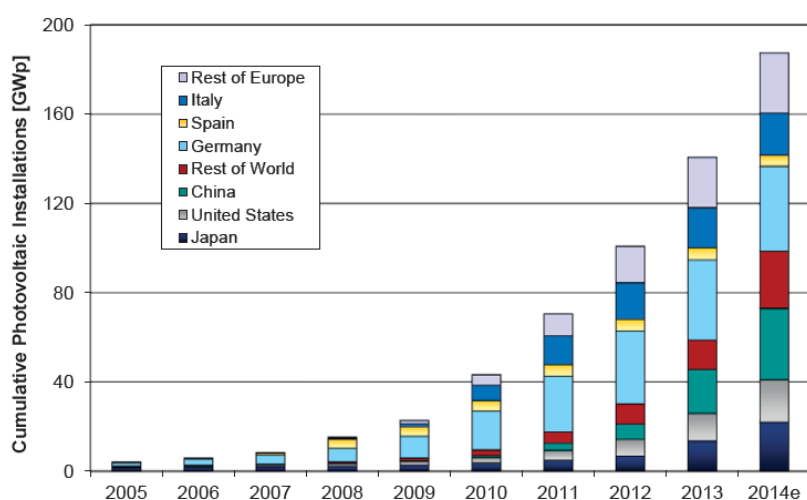


Figure I-3 : Installation cumulée de panneaux solaires entre 2005 et fin 2014 [3].

La capacité globale cumulée de panneaux photovoltaïques installés en Europe est passée de 1.9 GW en 2005 à 80.7 GW fin 2013, ce qui représente 57% des installations mondiales (de 140 GW (Figure I-3) [3]). En 2013, l'Allemagne reste le pays possédant le plus d'installations photovoltaïques avec près de 36 GW cumulés, même si le nombre de nouveaux modules installés diminue depuis 2013 [16]. D'autres pays comme le Japon, les Etats-Unis et la Chine connaissent une forte augmentation du nombre de panneaux solaires installés. Cette augmentation est généralement la conséquence de politiques propres à chaque pays, rendant l'installation de panneaux solaires attractive comme le rachat par le distributeur de l'électricité produite à des tarifs préférentiels [3]. En France, où la capacité cumulée était de 4.7 GW en 2013 correspondant à une production électrique de 4.45 TWh (environ 1.24% de la demande

nationale), le tarif de rachat de l'électricité produit par un panneau solaire dépend de sa taille et de son type d'installation [3]. En 2014, le tarif varie entre 0.2794 €/kWh pour un module intégré au bâtiment de 9kW à 0.0717 €/kWh pour un module non intégré de 12 kW auquel s'ajoute une réduction de la TVA lors de l'achat du dispositif photovoltaïque (10% de réduction pour un module de 3kW) [3].

2.2.3. Technologies photovoltaïques

La Figure I-4 présente les différentes technologies solaires existantes résumées par le NREL (National Renewable Energy Laboratory). Les rendements de conversion photovoltaïque record de ces différentes technologies sont représentés en fonction de leur année d'obtention.

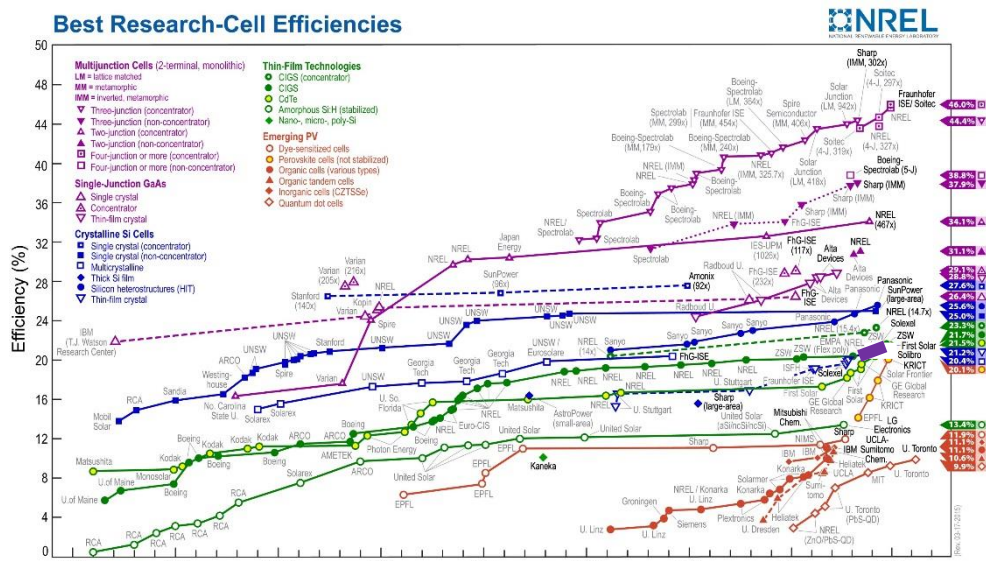


Figure I-4 : Evolution des rendements de conversion photovoltaïque des différentes technologies solaires entre 1976 et 2015 [17].

On constate une augmentation des performances des différentes technologies solaires au cours du temps. Cette évolution participe activement à la baisse du prix du kWh produit par un module. Certaines technologies dépassent 30% de rendement, notamment les cellules multijonction, mais restent relativement chères. Cette technologie est principalement utilisée pour l'alimentation des satellites. D'autres technologies solaires émergent dans les laboratoires de recherche comme les cellules à base de pérovskites qui connaissent une forte avancée technologique avec un record à 20.1% après quelques années seulement [10]. Les technologies solaires à base de silicium ou de couches minces sont les technologies solaires accessibles sur le marché. Parmi la technologie Si, on retrouve les panneaux solaires en silicium monocristallin dopé p ou n, en silicium polycristallin dopé p ou n, en homo ou hétérojonction. Parmi les couches minces se trouvent les panneaux solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ (dit CIGS), de CdTe, en Si amorphe ou microcristallin.

La Figure I-5 présente le scénario de prévision de technologie solaire de Solarbuzz.

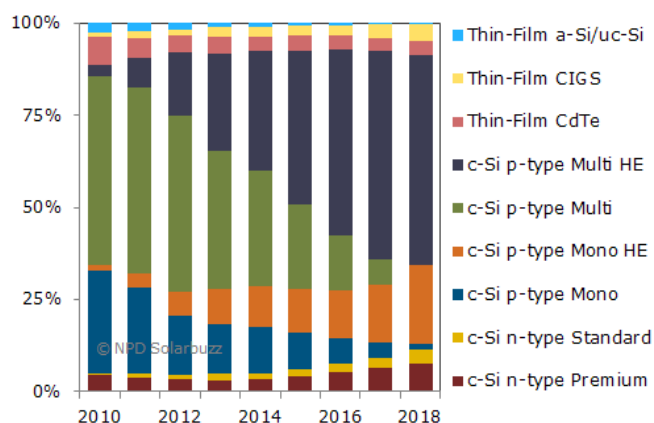


Figure I-5 : Scénario de prévision par type de technologie solaire [4].

Au cours des cinq prochaines années, la production de panneaux solaires et l’approvisionnement du marché seront répartis entre trois technologies solaires spécifiques : la production de panneaux solaires à base de silicium standard, la technologie c-Si premium (avec l’utilisation de « wafer » de haute qualité), et la technologie des couches minces [4].

En 2014, près de 89% de la capacité de panneaux solaires installés sont à base de silicium standard. First Solar (CdTe) et Solar Frontier (CIGS), fournisseurs de panneaux solaires en couches minces, ont fourni près de 8% de la demande du marché, avec 5 et 3% environ respectivement [4]. SunPower et Panasonic ont fourni les 3% restant avec des panneaux solaires en silicium cristallin c-Si premium [4].

Dans les années à venir, on prévoit une augmentation des technologies Si dopé n et dopé p en hétérojonction alors que les technologies standard Si mono et polycristallin dopé p perdent progressivement des parts de marché (Figure I-5). On constate également une augmentation de la part des technologies en couche mince à base de CIGS, alors que celles des couches minces à base de CdTe ont diminué jusqu’en 2014 et se stabiliseront jusqu’à 2018 (Figure I-5). Solarbuzz prévoit une augmentation des technologies couches minces et c-Si premium de 5.3 GW en 2012 à 14.5 GW en 2018 [4].

2.2.4. Historique des coûts de production

L’industrialisation vers la production de masse des technologies photovoltaïques dépend du coût de production de ces modules. La Figure I-6 présente la courbe d’apprentissage de l’évolution du prix moyen de vente des modules photovoltaïques (\$/W) en fonction de la production industrielle cumulée pour les technologies à base de silicium et pour les couches minces à base de CdTe.

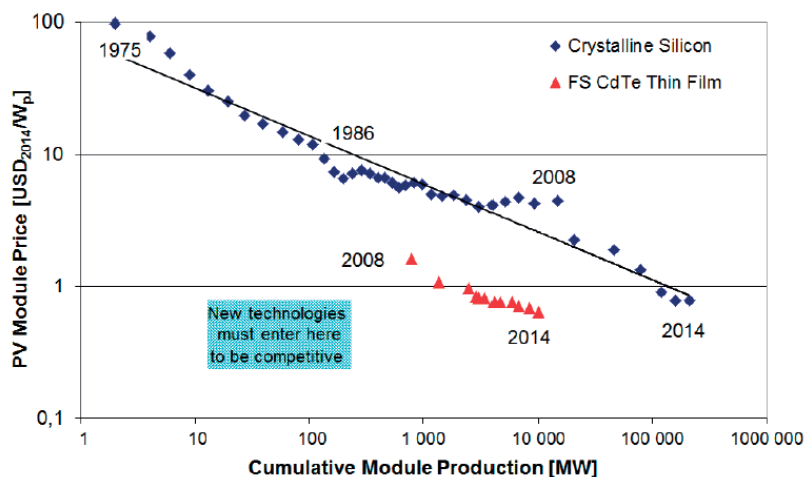


Figure I-6 : Courbe d'apprentissage du prix d'un module PV (\$/W) en fonction du volume de production cumulé [3].

On constate que le prix moyen de vente diminue de 20% chaque fois que la puissance cumulée double. Cette évolution est due principalement aux développements technologiques des modules, mais aussi aux conditions de marché. Entre 2004 et 2008, le prix d'un module PV reste relativement constant, entre 4 et 4.5 \$/W, et cela malgré l'augmentation du volume de production et l'amélioration des procédés de fabrication. Ceci est dû à l'accroissement du marché allemand et espagnol, où les projets de développement restaient rentables à ce prix [3]. A cela s'ajoute la pénurie de silicium de qualité électronique entre 2004 et 2009, empêchant la poursuite de l'abaissement des coûts [3]. Ce phénomène a permis à la technologie couche mince d'entrer sur le marché et a conduit à une forte hausse des investissements pour la recherche et la production industrielle de cette technologie solaire. Ces investissements ont permis une augmentation de la part de marché pour les couches minces jusqu'en 2009. On constate en revanche une chute de 80% du prix des modules Si entre 2008 et 2012 (avec une chute de 20% pour l'année 2012). Cette chute a entraîné de fortes restructurations du marché avec la fermeture et le rachat d'acteurs du secteur [3].

Pour qu'un module soit compétitif, le prix du module, selon sa technologie, doit passer sous la barre de 0.7 \$/W, ce qui est le cas pour les technologies silicium et les couches minces à base de CdTe (Figure I-6). Pour les technologies en couche mince à base de CIGS, le prix des modules est encore au dessus de 0.7 \$/W (Solar Frontier a atteint 0.8 \$/W [8]). Cette technologie doit être encore optimisée pour être compétitive vis-à-vis des autres technologies. Plusieurs facteurs permettront à terme de passer la barre de 0.7 \$/W. L'augmentation du volume de production, l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque et des coûts de production permettront de diminuer le prix des modules CIGS. C'est sur ce dernier point que réside l'intérêt principal des procédés de synthèse à bas coût comme l'électrodépôt. Ceci permettent aussi d'optimiser les quantités de matière (taux d'utilisation des bains, couche fine, microcellules).

2.3. Question de la ressource en indium

L'indium est présent en faible quantité dans les gisements de zinc [18]. Le traitement d'une tonne de zinc est nécessaire pour extraire une dizaine de gramme d'indium environ.

En 2000, l'indium se vendait à moins de 100 dollars le kilo [19]. L'arrivée des écrans LCD et d'électrodes transparentes à base d'indium (électrodes ITO constituées d'oxyde d'étain et d'indium $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$) a complètement bouleversé la demande mondiale en indium. Les écrans des téléviseurs, GPS, smartphones, tablettes, ordinateurs... contiennent en moyenne un gramme d'indium, sans oublier les panneaux solaires à base de CIGS et d'ITO. La demande mondiale de ces différentes applications a explosé ces 15 dernières années multipliant le cours de l'indium par 10 entre 2000 et 2005, soit 1000 \$/kg d'indium en 2005, suivi d'une diminution de 30% en 2010 soit environ 700 \$/kg [19]. La hausse permanente de la demande cause l'épuisement des réserves mondiales en indium et donc sa raréfaction. En 2008 et 2009, la production minière annuelle était de 545 et 560 t [18] respectivement alors que les réserves d'indium ont été évaluées à 11000 t en 2007 [20].

La forte demande en indium a poussé les industries de recyclage à développer une activité de récupération de ce métal. Pour une tonne de déchet d'écran LCD, 174 g d'indium peut être récupéré [21]. En 2005, le Japon enregistrait un taux de 50 à 60% de la production d'ITO provenant d'indium recyclé (ou indium secondaire) [21].

La Figure I-7 présente un graphique de la filière d'indium dans sa globalité en 2008 avec le taux d'indium produit issu de l'extraction minière dans les gisements de zinc (indium primaire) et issu du recyclage (indium secondaire) et la quantité d'indium nécessaire pour répondre à la demande mondiale dans différentes applications : soudures, panneaux solaires du type CIGS, écrans LCD, électrodes ITO...

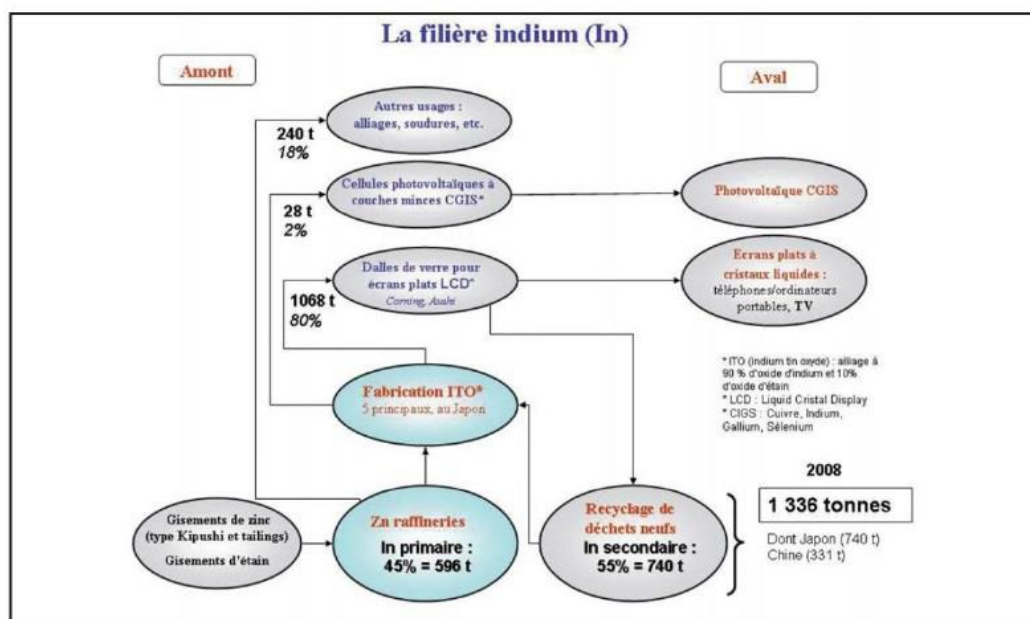


Figure I-7 : Analyse du cycle de vie de l'indium en 2008 [22].

En 2008, la production de panneaux solaires du type CIGS ne représentait que 2% de la production mondiale (soit 28 t) contre 80% pour la production d'écrans plats LCD (soit 1068 t) représentant ainsi le principal consommateur d'indium. L'indium secondaire représente près de 55% de la production en 2008 et pourrait ralentir la pénurie d'indium mondiale.

La Figure I-8 présente une prévision de la demande mondiale en indium pour la production de panneaux solaire du type CIGS (A), une prévision de la production de module CIGS jusqu'en 2100 basée sur la disponibilité en indium (B) ainsi qu'un tableau récapitulatif de la production d'indium annuel et de la quantité nécessaire à la production de panneaux solaires en 2008 et en 2020 (C) [18].

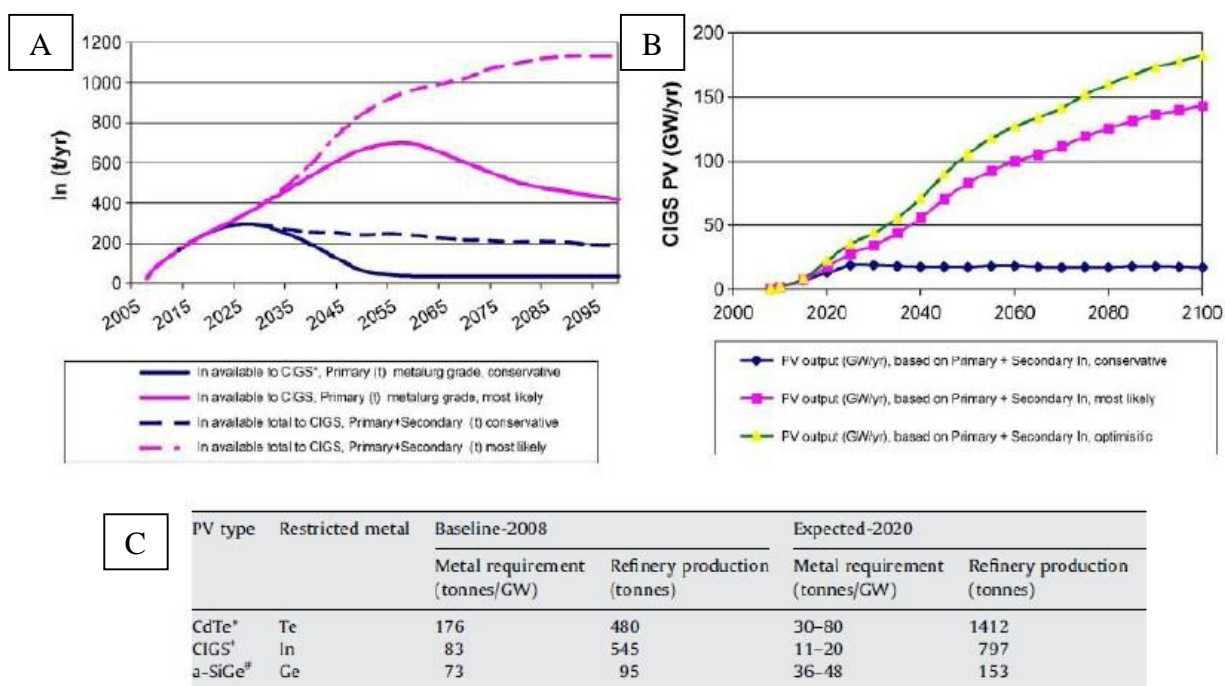


Figure I-8 : (A) Estimation de la disponibilité d'indium pour la production de panneaux solaires CIGS. (B) Estimation de la croissance de la production de module CIGS basée sur la disponibilité d'indium. (C) Production mondiale d'indium et quantité nécessaire à la production de 1 GW de module CIGS en 2008 et une estimation pour 2020 [18].

La Figure I-8 A présente la quantité d'indium nécessaire pour la production de modules CIGS par an dans différents cas, tandis que la Figure I-8 B montre la puissance annuelle correspondante. Jusqu'à 2020 environ, il n'y a pas de blocage pour aller à 20 GW/an. Par contre, pour aller plus loin, il est nécessaire d'économiser de l'indium.

La première stratégie considérée par l'auteur est de réduire l'épaisseur de la couche de CIGS (schéma de la Figure I-9) tout en augmentant le rendement. De 83 tonnes d'indium par GW (1.6 μm , 11.2 %) on passe à 11-20 t/GW en 2020 (1 μm , 15.9%) ce qui permet d'envisager la poursuite du développement à grande échelle de la filière CIGS. Cette stratégie est étudiée au laboratoire dans le cadre des projets ultraCIS où l'on envisage d'aller encore plus loin en diminuant l'épaisseur à moins de 300 nm avec des configurations adaptées, en particulier le piégeage optique. Cela réduira d'autant la quantité d'indium nécessaire.



Figure I-9 : Coupe transverse d'une cellule solaire CIGS classique (à gauche) et ultra fin (à droite).

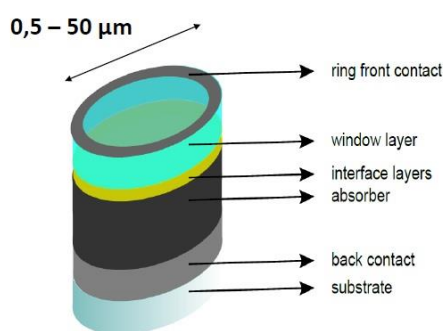


Figure I-10 : Structure d'une microcellule CIGS.

Une autre façon d'économiser de l'indium est de travailler sous concentration lumineuse. En effet, pour une concentration d'un facteur 100, il faut 100 fois moins d'indium par GW. Le Tableau I-1 présente une évaluation de la consommation en indium en fonction de la concentration et du rendement.

Tableau I-1 : Evaluation de la consommation en indium pour la production de microcellules CIGS (t/GW).

Rendement	Caractéristiques du CIGS		
	2 μm	x 100	x 1000
10%	38 t/GW	380 kg/GW	38 kg/GW
15%	25 t/GW	250 kg/GW	25 kg/GW
18%	21 t/GW	210 kg/GW	21 kg/GW
20%	19 t/GW	190 kg/GW	19 kg/GW

Pour un rendement de 20%, il ne suffit plus que de 190 kg/GW pour une concentration de 100. Pour 1000, moins de 20 kg suffisent ! On voit donc que la concentration même moyenne permet de lever la pression sur l'indium. L'approche que nous avons développée au laboratoire est basée sur le concept de microcellules qui permettent de réaliser des concentrations très élevées [23][24]. Un schéma de ces microcellules est donné Figure I-10. Compte tenu du fait

que l'électrodépôt permet des dépôts localisés, il y a donc un grand avantage à utiliser également cette méthode pour l'élaboration de microcellules. C'est l'option choisie pour cette thèse.

3. Les cellules solaires à base de CIGS

3.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

3.1.1. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur (SC) est un matériau qui présente une bande interdite (E_g) de quelques eV représentant la différence énergétique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). La position du niveau de Fermi, entre BV et BC, dépend de la concentration des porteurs de charges. Lorsque les électrons sont les porteurs de charge majoritaires, le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction. Le semi-conducteur est alors de type n. Lorsque les trous sont les porteurs de charge majoritaires, le niveau de Fermi est proche de la bande de valence. Le semi-conducteur est alors du type p [25].

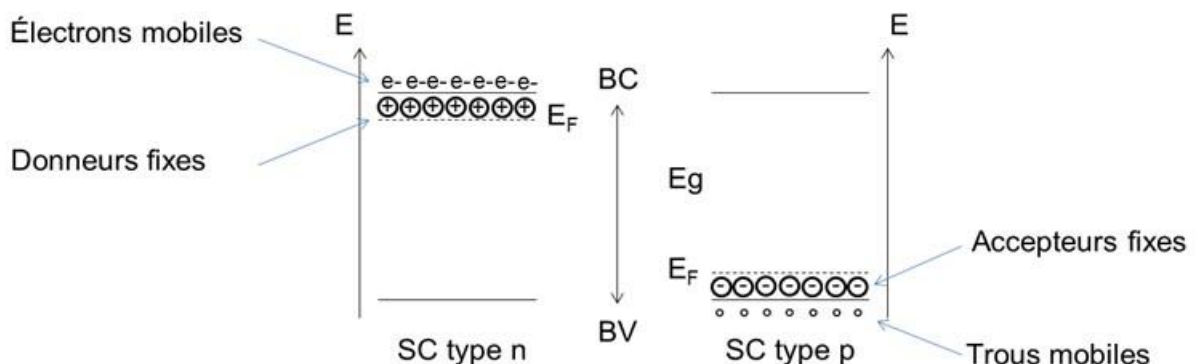


Figure I-11 : Position du niveau de Fermi E_F dans un semi-conducteur SC de type p et n. Les charges associées aux SC de type n et p sont représentées.

Le dopage de type n d'un semi-conducteur est réalisé par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure cristalline du matériau via la présence de lacunes, ou à travers l'introduction d'atomes possédant une valence supérieure à celle des atomes constituant le réseau cristallin du matériau. Ceci engendre un excès d'électrons dans la bande de conduction faisant des électrons les porteurs de charges majoritaires.

Le dopage de type p d'un semi-conducteur est réalisé par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau via la présence de lacunes, ou à travers l'introduction d'atome possédant une valence inférieure à celle des atomes constituant le réseau cristallin du matériau. Ceci conduit à un excès de trous dans la bande de valence faisant des trous les porteurs majoritaires.

3.1.2. La jonction p-n

La jonction p-n est formée par l'association d'un semi-conducteur de type n et de type p. Leur mise en contact crée une zone de charge d'espace notée ZCE. Cela induit la présence d'un champ électrique permanent dans la ZCE. Les niveaux de Fermi des deux zones s'égalisent et provoquent une courbure du diagramme de bande, ce qui introduit une barrière de potentiel (V_e) à l'interface [25]. Ce phénomène est présenté par le schéma de la Figure I-12.

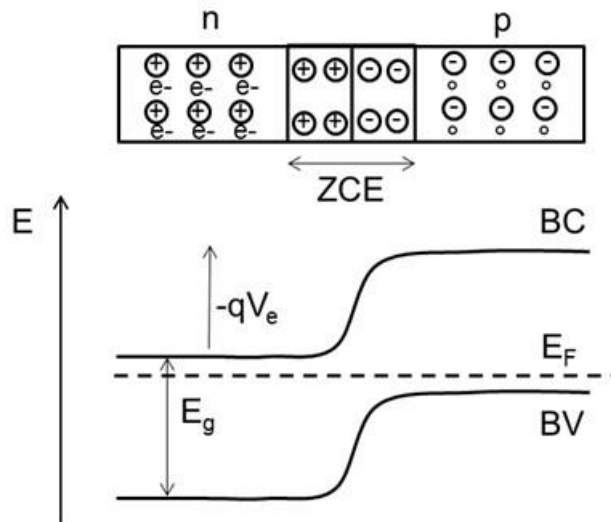


Figure I-12 : Représentation schématique du diagramme de bande d'une homojonction p-n à l'équilibre.

Lorsque la jonction est polarisée, il est possible de contrôler l'énergie entre les niveaux de Fermi. Lorsque la jonction est en polarisation directe, la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs diminue, ce qui permet aux électrons de la bande de conduction de passer du semi-conducteur n vers le semi-conducteur p. Lorsque la jonction est en polarisation inverse, la barrière de potentiel augmente et bloque le passage des électrons. La caractéristique courant-tension J-V d'une jonction p-n à l'obscurité correspond alors à celle d'une diode.

Sous illumination, le semi-conducteur absorbe les photons, à condition que leur énergie soit supérieure à celle de la bande interdite (E_g). Cette absorption permet la création d'une paire électron-trou. Ces paires d'électrons-trous se recombinent en l'absence de jonction p-n. Le champ électrique E présent dans la ZCE favorise la séparation des charges. Ainsi, l'excès d'électrons diffuse vers le semi-conducteur n et l'excès de trous vers le semi-conducteur p. Il y a apparition d'un photocourant de porteurs minoritaires, opposé au courant de porteurs majoritaires existant lorsque la diode est à l'obscurité. Ce phénomène est décrit par le schéma de la Figure I-13.

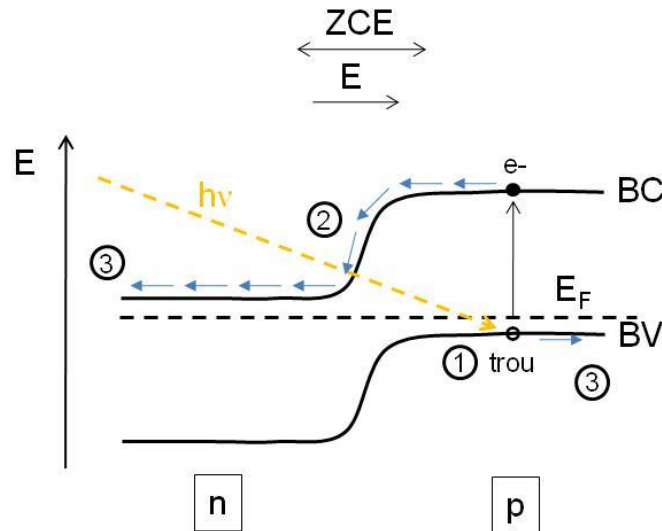


Figure I-13 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque : 1) création d'une paire électron-trou ; 2) séparation des charges ; 3) collecte des porteurs.

Les caractéristiques courant-tension J-V à l'obscurité et sous illumination seront décrites dans le chapitre II.

3.2. Structure d'une cellule à base de CIGS

Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS sont des hétérojonctions avec l'association d'un semi-conducteur de type p, l'absorbeur CIGS, et de semi-conducteurs de type n, le CdS/ZnO. Le CIGS est l'absorbeur où les paires électrons-trous sont générées sous illumination. Le ZnO constitue la fenêtre avant qui laisse passer la lumière jusqu'à l'absorbeur et permet la collecte du courant.

La structure d'une cellule solaire à base de CIGS est représentée dans la Figure I-14. La cellule est constituée d'un substrat, souvent un verre de 3 mm d'épaisseur, sur lequel est déposé une couche de 1 μm de molybdène qui forme le contact arrière. Une couche de 2 μm de CIGS est ensuite déposée sur la couche de molybdène. Sur cette dernière est déposée une couche de 50 nm de CdS, couche tampon faiblement dopée n. La couche fenêtre est ensuite déposée sur la couche tampon et est constituée d'une couche de 80 nm de ZnO intrinsèque (ZnO (i)) et d'une couche de 400 nm de ZnO:Al fortement dopé n, conductrice et transparente.

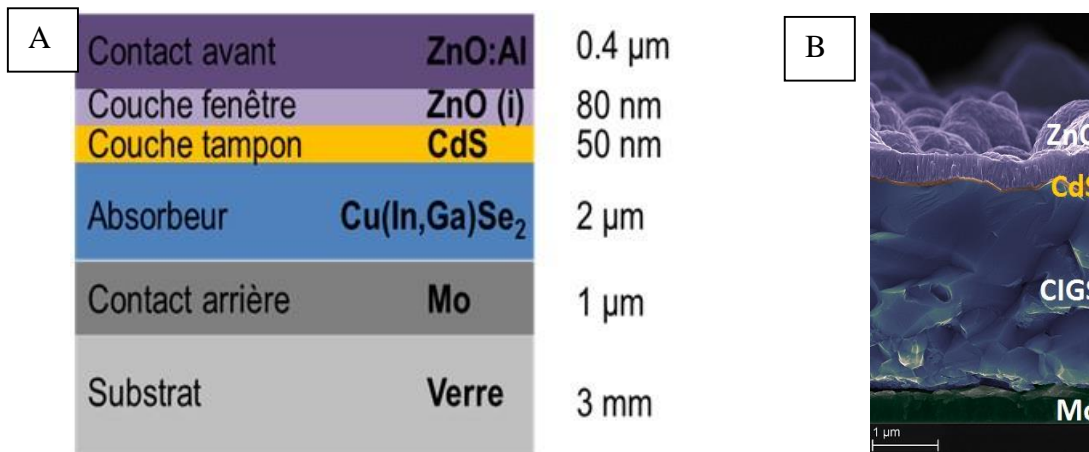


Figure I-14 : Structure en coupe d'une cellule CIGS : (A) Schéma explicatif, (B) Image MEB en coupe transverse.

Ces différentes couches seront décrites dans les paragraphes suivants.

3.2.1. Le substrat

Le substrat choisi pour le dépôt des différentes couches minces présentées précédemment doit remplir différentes conditions chimiques et mécaniques afin de résister aux différentes étapes du procédé de synthèse et de permettre une bonne durée de vie du panneau solaire. Typiquement, le substrat doit être rigide, avoir un coefficient de dilatation proche de celui de l'absorbeur et du contact arrière, sa température d'utilisation ne doit pas être inférieure aux différentes températures de recuit du procédé d'élaboration de la cellule solaire, une bonne inertie chimique et une surface parfaitement lisse. Généralement, le substrat utilisé est soit en verre, en métal ou en alliage métallique. Des substrats souples métallique ou en polymère peuvent également être utilisés.

Le substrat de verre le plus souvent utilisé est le verre sodo-calcique. Ce verre répond aux conditions énoncées précédemment. Il présente de plus l'avantage de contenir suffisamment de sodium pour permettre sa diffusion dans l'absorbeur CIGS lors des différentes étapes de recuits. La présence de sodium améliore les caractéristiques optoélectroniques de la cellule [26][27][28][29] et sera expliqué dans le chapitre IV. C'est sur ce type de verre que les rendements record (21,7% [7]) et les modules industriels sont réalisés. Il existe un autre type de verre, le verre borosilicate. Cependant, sa faible concentration en sodium dans ce verre ne permet pas une diffusion suffisante au sein de l'absorbeur durant les étapes de recuits. Le sodium peut malgré tout être apporté par une source extérieure (voir Chapitre IV).

Les substrats souples métalliques ont l'avantage potentiel d'être plus légers que le verre et de permettre des dépôts en continu type « roll-to-roll ». Les rendements obtenus sur ces substrats sont de 16.2 % sur du titane [30] et de 17.7 % sur acier inoxydable par co-évaporation [31], et 17.1 % sur aluminium par un procédé d'impression [32]. Ces différents substrats métalliques présentent en revanche quelques inconvénients. Leur utilisation nécessite le dépôt de couches barrière pour éviter la diffusion d'atomes métalliques dans l'absorbeur lors des étapes à haute température. Cette couche barrière peut être en alumine Al₂O₃ [33], en silice SiO₂ [34] en nitrure de silicium Si₃N₄ [35] ou en oxyde de zinc ZnO [36].

L'utilisation de substrat en polymère, comme les polyimides, présente les mêmes avantages que l'utilisation de substrat métallique. En plus d'être léger et souple, leur utilisation ne nécessite pas de dépôt d'une couche barrière. Leur utilisation limite néanmoins la température de recuit à 450°C, alors qu'une température de 550°C est généralement utilisée pour la synthèse de l'absorbeur CIGS. Tiwari *et al* ont néanmoins obtenu un record de 20.3% de rendement sur ce type de substrat malgré cette limite de température [37].

3.2.2. Le contact arrière

Les métaux étudiés pour le contact arrière peuvent être le tungstène, le molybdène, le chrome, le tantale, le niobium, le vanadium, le manganèse [38], l'or, l'aluminium, l'argent ou le cuivre [39]. Le molybdène est le matériau le plus souvent utilisé. L'or est un bon contact électrique mais reste relativement onéreux [39]. Le tungstène, le tantale et le niobium ont le même comportement que le molybdène contrairement au manganèse, au chrome et au vanadium qui réagissent avec le sélénium [38], à l'argent et au cuivre qui réagissent avec le CIGS et à l'aluminium qui s'oxyde à l'air abaissant ainsi sa conductivité électrique [39].

Le contact arrière de molybdène est déposé par pulvérisation cathodique magnétron au sein du laboratoire par un procédé en deux étapes. La première étape consiste à déposer une première couche sous haute pression d'argon. Cette couche a pour objectif d'accroître l'adhérence. La deuxième étape consiste à déposer à basse pression une deuxième couche de molybdène peu résistive [40][41].

3.2.3. L'absorbeur

L'absorbeur est le semi-conducteur de type p de la cellule solaire qui absorbe les photons pour générer les paires d'électrons-trous (Figure I-14). L'absorbeur appartient à la famille I-III-VI₂ et peut être du type (Cu,Ag)(In,Ga,Al)(Se,S,Te)₂. Les différentes substitutions menant à différents composés de cet absorbeur tel que CuInSe₂ ou AgInSe₂ ou encore CuGaSe₂ et CuAlSe₂ ou CuInS₂ et CuInTe₂, permettent de modifier les paramètres de maille de l'absorbeur et donc de modifier la valeur de sa bande interdite. Les absorbeurs de la famille I-III-VI₂ les plus étudiés et produits à l'échelle industrielle sont le Cu(In,Ga)Se₂ et le Cu(In,Ga)(Se,S)₂. Leurs caractéristiques seront détaillées dans le paragraphe 3.3 de ce chapitre et dans le chapitre IV.

3.2.4. La couche tampon

La couche tampon joue un rôle important dans le bon fonctionnement d'une cellule solaire. La couche tampon est un semi-conducteur de type n. Il possède un gap supérieur à celui de l'absorbeur. D'une épaisseur d'environ 50 nm, il joue le rôle de contact électrique et de couche protectrice de la surface de l'absorbeur. La couche tampon permet notamment d'adapter la largeur de la bande interdite entre l'absorbeur et la fenêtre avant [42][43]. Elle permet également de passiver les défauts à la surface de l'absorbeur [44]. La couche tampon protège

également l'absorbeur des dommages liés aux pulvérisations au cours des dépôts ultérieurs (dépôt de la fenêtre avant de ZnO).

Il existe différents semi-conducteurs de type n jouant le rôle de couche tampon. Le CdS est le semi-conducteur le plus utilisé. Cette couche mince est déposée généralement par bain chimique (CBD). Il présente néanmoins des inconvénients du fait de la toxicité du cadmium, et de sa faible largeur de bande interdite (2.4 eV), qui engendre des pertes optiques pour les longueurs d'onde inférieure à 500 nm. D'autres études sont menées pour la remplacer par du ZnS, Zn(O,OH), In(OH,S), In₂S₃ [45][46].

La couche tampon peut être déposée par bain chimique (CBD), par électrodépôt, par co-évaporation, par pulvérisation cathodique, ou par ALD (Atomic Layer Deposition).

3.2.5. La fenêtre avant

La fenêtre avant d'une cellule solaire est un oxyde métallique transparent et conducteur (TCO) qui peut être un oxyde de zinc ZnO ou un oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Dans le cas d'une fenêtre avant en ZnO, une première couche est constituée d'oxyde de zinc intrinsèque d'une épaisseur de 80 nm. Cette première couche est hautement résistive afin de réduire les courants de court circuit entre le contact arrière et la fenêtre avant. La deuxième couche est une couche conductrice de ZnO dopée à l'aluminium (ZnO:Al) de 400 nm d'épaisseur. Cette couche peut également être dopée au bore [47], au gallium [48] ou au chlore [49].

La fenêtre avant peut être déposée par pulvérisation cathodique, par CBD, MOCVD ou ALD [46][50]. La fenêtre avant de ZnO(i)/ZnO:Al est déposée par pulvérisation cathodique au sein du laboratoire.

La Figure I-15 présente le diagramme de bande d'une cellule solaire complète composée d'un contact arrière de Mo, d'un absorbeur CIS, d'une couche tampon de CdS et d'une fenêtre avant de ZnO.

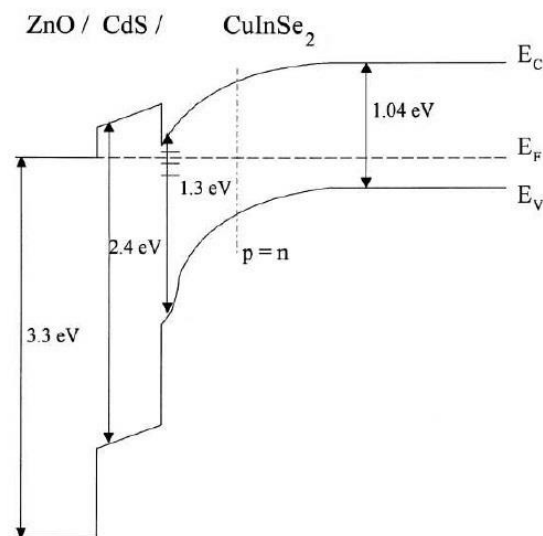


Figure I-15 : Diagramme de bande d'une cellule solaire à base de CIS [51].

3.3. Caractéristique du matériau CIGS

Les propriétés optoélectroniques d'une cellule solaire à base de CIGS dépendent fortement des propriétés de l'absorbeur. En effet, les propriétés optiques et électroniques de l'absorbeur CIGS dépendent de sa structure cristalline et de sa composition.

On s'intéressera dans cette partie aux propriétés cristallographiques d'un absorbeur de type CIGS. Les différents dérivés seront présentés ainsi que leurs propriétés optoélectroniques.

3.3.1. Structure du matériau

Les composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ cristallisent sous différentes structures qui se caractérisent par une distribution de quatre atomes de valence par site atomique. Ces différentes structures sont dérivées de la structure ZnS-blende (ou sphalérite) type diamant. Cette structure est composée de deux sous-réseaux interpénétrés (Zn^{2+} et S^{2-}) cubiques à faces centrées décalés d'un vecteur $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (Figure I-16 a).

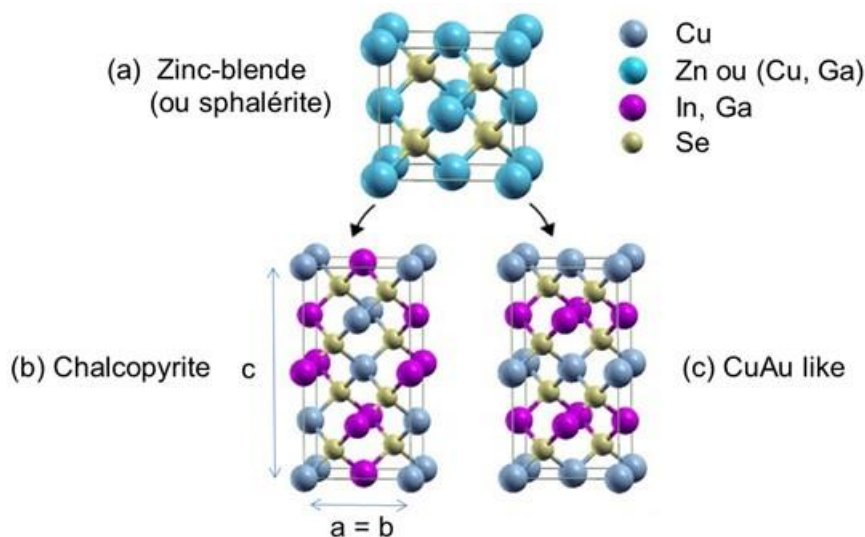


Figure I-16 : Structure cristalline de (a) blende de zinc ZnS (ou sphalérite dans le cas d'une substitution de Zn par du (Cu, Ga)), (b) chalcopyrite CuGaS_2 et (c) Cu-Au pour CuGaS_2 [52].

Dans le cas d'un composé CIS (famille I-III-VI₂), les cations Cu^+ et In^{3+} se substituent aux cations Zn^{2+} et le sélénium se substitue au soufre de la structure ZnS-blende. Le composé CIS peut adopter différentes structures cristallines, présentées dans la Figure I-16. Une répartition aléatoire des cations Cu^+ et In^{3+} conduit à une structure de type sphalérite (Figure I-16 a). Une répartition ordonnée des ions Cu^+ et In^{3+} dans les sites cationiques conduit à la formation d'une structure du type chalcopyrite (Figure I-16 b) ou « Cu-Au » (Figure I-16 c). On passe d'une structure cubique à une structure quadratique (correspondant à l'empilement de deux mailles ZnS-blende). La phase Cu-Au présente des cations de Cu^+ et de In^{3+} ordonnés plan par plan, contrairement à la structure chalcopyrite qui présente les deux cations Cu^+ et In^{3+} ordonnés dans chaque plan. Dans cette dernière, la présence de deux cations de taille différente

engendre des déformations de la structure avec un rapport c/a des paramètres de maille différent de 2.

Dans le cas d'un composé du type CIGS, les sites des atomes du groupe III sont occupés par des atomes d'In et de Ga. Le CIGS correspond donc à une solution solide de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 .

La Figure I-17 présente le diagramme de phases ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante et le diagramme pseudo-binaire du couple Cu_2Se - In_2Se_3 .

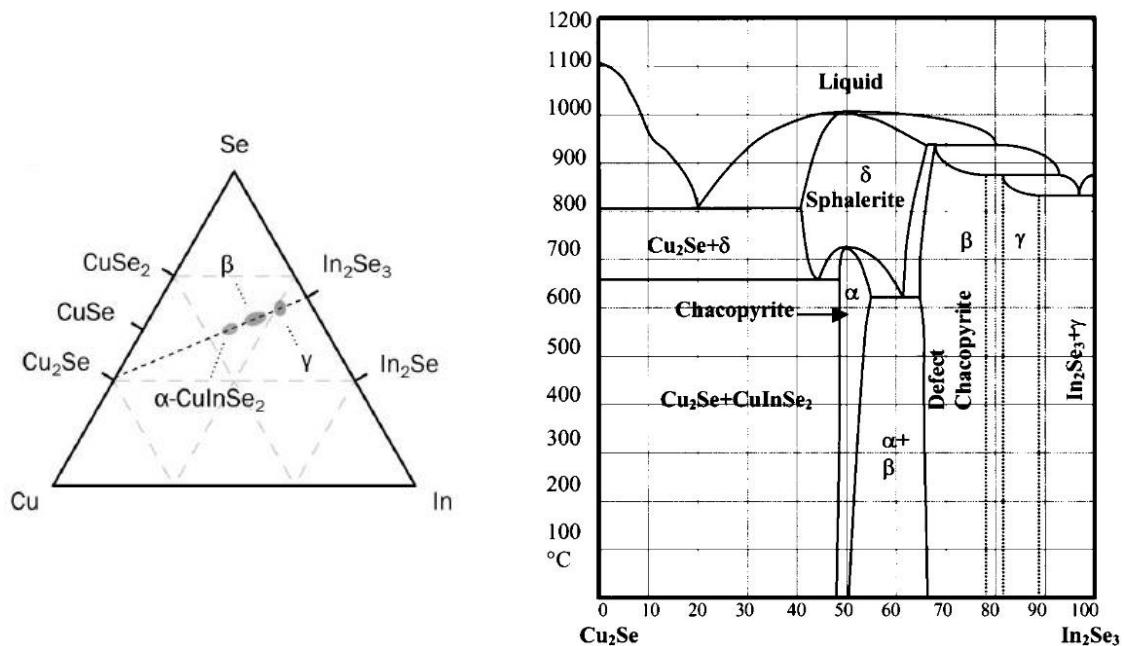


Figure I-17 : (A) Diagramme ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante. (B) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires Cu_2Se et In_2Se_3 [53].

Lors de l'élaboration d'un composé du type CIS, le sélénium est toujours apporté en large excès lors de la sélénisation. Le type de phase formée dépend donc uniquement du rapport Cu/In. La phase $\alpha\text{-CuInSe}_2$ correspond à la structure chalcopyrite du CIS. A température ambiante, cette phase existe dans une gamme de composition comprise entre 24% et 24.5% atomique de cuivre (soit un rapport Cu/In compris entre 1 et 1.2 environ) qui s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600°C. À une température supérieure à 700°C apparaît la phase sphalérite $\delta\text{-CuInSe}_2$. Cette phase prédomine jusqu'à 1000°C. Pour un taux d'indium compris en 0 et 25% (soit un rapport Cu/In supérieur à 1.2), un mélange des phases $\alpha\text{-CIS}$ et Cu_2Se est obtenu jusqu'à 660°C environ. Pour un rapport Cu/In inférieur à 1, apparaissent les phases $\beta\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$, puis $\gamma\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$ stables jusqu'à 850°C environ. Ces phases sont communément appelées « OVC » (Ordered Vacancy Compound). Les phases OVC β et γ possèdent une structure cristalline chalcopyrite dérivée de la phase $\alpha\text{-CuInSe}_2$ et possèdent un ensemble périodique de défauts $2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$, c'est-à-dire deux lacunes de cuivre et une substitution d'un atome de cuivre par un atome d'indium, de nature électriquement neutre. Ce sont ces défauts, plus particulièrement les lacunes de cuivre V_{Cu} , qui participent au dopage p du CIGS [54].

Par ailleurs, les paramètres de maille des ternaires I-III-VI₂ dépendent fortement de leur composition. La substitution des atomes du groupe III par de plus petits atomes du même groupe (Ga au lieu de In) et la substitution des atomes du groupe VI par de plus petits du même groupe (S au lieu de Se) engendrent une contraction de la maille cristalline et donc une diminution des paramètres de maille *a* et *c*. Le phénomène inverse se produit lorsque l'on remplace ces atomes par de plus gros, comme le montre la Figure I-18. Cette évolution suit la loi de Végard [55].

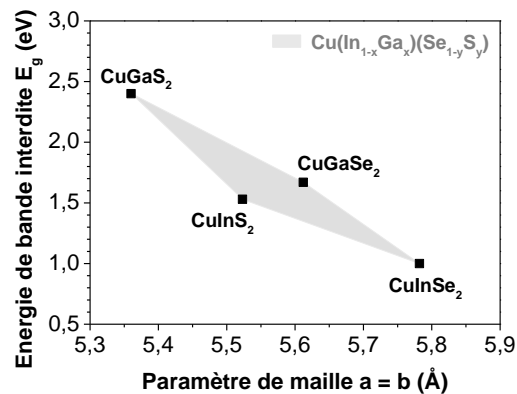


Figure I-18 : Largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille *a* de certaines chalcopyrites.

Cette variation de composition, et donc des paramètres de maille, influence également les valeurs de bande interdite. En effet, la Figure I-18 montre que CuGaS₂, qui constitue le ternaire présentant le plus petit paramètre de maille, et CuInSe₂, qui constitue le ternaire le plus gros, ont respectivement des bandes interdites de 2.40 et 0.98 eV. Ainsi, plus les atomes constituant le ternaire sont gros, plus les bandes de valence et de conduction s'élargissent diminuant la valeur de la bande interdite de l'absorbeur. Ce phénomène est présenté dans la Figure I-18, qui indique les valeurs de la bande interdite en fonction du paramètre de maille des différents composés chalcopyrite.

3.3.2. Influence du Ga

L'absorbeur CuInSe₂ a une valeur de bande interdite de 0.98 eV (Figure I-18). La substitution de l'indium par du gallium permet d'obtenir un absorbeur du type Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ dont la valeur de la bande interdite est comprise entre 0.98 et 1.7 eV. Les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque ont été obtenus avec des taux de gallium $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ compris entre 0.25 et 0.35, correspondant à des valeurs de bande interdite comprises entre 1.1 et 1.2 eV [56][57]. Dans un absorbeur du type CuGaSe₂, les lacunes ($2V_{\text{Cu}} + \text{Ga}_{\text{Cu}}$) sont moins stables que les défauts impliquant l'indium. Ces défauts participent donc moins à réduire les défauts électroniques dans l'absorbeur CuGaSe₂ [58].

Dans un absorbeur CIGS, la teneur en gallium est optimisée de façon à obtenir une concentration plus riche en Ga au niveau du contact arrière et de la face avant. Ce profil de concentration dit en « V » permet d'améliorer la diffusion des porteurs de charges photogénérés et donc diminuer les phénomènes de recombinaison à l'interface CIGS/Mo. En effet, l'incorporation de gallium permet d'augmenter le bandgap de l'absorbeur et ainsi d'augmenter

le Voc, même si dans le même temps l'absorption diminue et ainsi le jsc chute. Le gradient en « V » permet de maintenir un bon Voc tout en ayant des zones de faible Eg qui permettent une bonne absorption et un jsc élevé. Contreras *et al* explique que les meilleurs rendements sont obtenus pour un taux de Ga égal à 0.3 environ correspondant à un bandgap compris entre 1.1 et 1.2 eV [59] (Figure I-19).

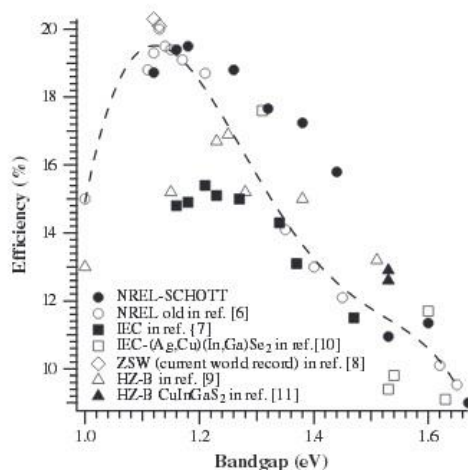


Figure I-19 : Evolution des rendements de conversion photovoltaïque en fonction du bandgap de l'absorbeur [59].

3.4. Synthèse du CIGS

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de l'absorbeur CIGS. Certaines méthodes permettent l'obtention de très hauts rendements en laboratoire. Cependant leur coût de production reste relativement élevé rendant la production à l'échelle industrielle assez difficile. D'autres méthodes permettent d'obtenir des rendements de conversion moins élevés, mais le prix de production rend le transfert de ces procédés possible vers la production industrielle de masse. Les différentes méthodes de dépôts du CIGS seront présentées dans ce paragraphe.

3.4.1. Les techniques conventionnelles de dépôt

3.4.1.1. Evaporation à partir de sources élémentaires

La co-évaporation et la pulvérisation cathodique sont les techniques de dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour Physical Vapor Deposition) permettant l'évaporation et le dépôt sous vide de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium sur substrat.

La co-évaporation sous vide à partir de sources élémentaires pour la synthèse de CIGS à haut rendement est réalisée en trois étapes (« three-stage process »). Cette méthode de dépôt a été développée par le NREL (National Renewable Energy Laboratory) et leur a permis d'obtenir un rendement proche de 20% [60]. Des rendements supérieurs à 20% ont depuis été obtenus en utilisant cette méthode de dépôt [56][61] avec un record mondial de 21.7% du groupe ZSW (Zentrum für Sonnenenergie & Wasserstoff Forschung) [7]. La Figure I-20 décrit

le procédé de synthèse en trois étapes du CIGS par co-évaporation pour l'obtention de haut rendement.

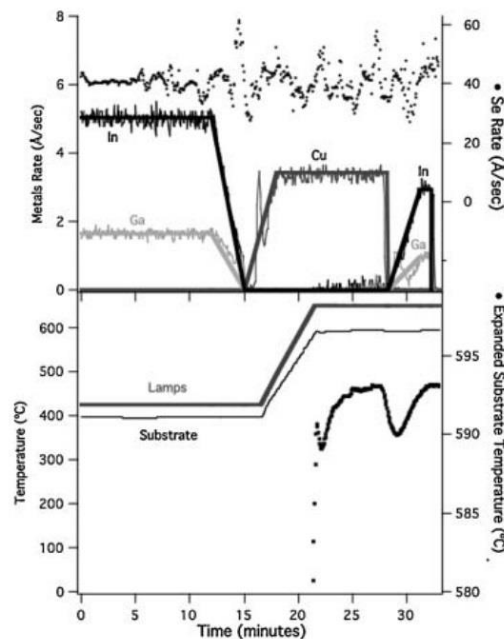


Figure I-20 : Procédé de dépôt de CIGS en trois étapes par co-évaporation [60].

La première étape consiste en l'évaporation d'indium et de gallium avec un excès de sélénium sur un substrat entre 350 et 450°C dans l'objectif de former le composé $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. Lors de la deuxième étape, la température du substrat est augmentée entre 550 et 650°C et le cuivre est évaporé, toujours en présence de sélénium. L'apport de Cu et de Se lors de cette étape permet non seulement d'enrichir le dépôt en cuivre mais également d'initier la croissance de gros grains et de faciliter l'interdiffusion des différents éléments via le composé Cu-Se formé. La dernière étape consiste en une reprise d'évaporation d'indium et de gallium en présence d'un excès de sélénium. Cette dernière étape permet d'assurer les bonnes propriétés électroniques de la couche en obtenant un dépôt légèrement déficitaire en cuivre et d'obtenir une surface moins rugueuse qu'après l'étape de dépôt de cuivre. Le refroidissement se fait en présence de sélénium.

Le procédé « three-stage process » permet d'obtenir une couche mince de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec la présence d'un double gradient de gallium, c'est-à-dire avec une teneur en Ga plus riche vers la face arrière (à l'interface Mo/CIGS) et vers la face avant (à l'interface CIGS/CdS) [56][60][61][7].

Cette technique de dépôt nécessite l'utilisation coûteuse d'appareillages fonctionnant sous vide.

3.4.1.2. Sélénisation – Sulfuration de précurseurs métalliques

Cette méthode de synthèse est constituée de deux étapes de dépôts. La première étape consiste à déposer un précurseur métallique de Cu-In-Ga à basse température. La deuxième

étape consiste en un recuit réactif de ce précurseur métallique en présence de sélénium et/ou de soufre pour former la couche mince de CIGS.

Différentes techniques sont possibles pour la synthèse du précurseur métallique. Ce précurseur peut être synthétisé par pulvérisation cathodique ou par évaporation sous vide, par le dépôt de nanoparticules ou par voie électrochimique. Le dépôt de la couche de Cu-In-Ga peut être réalisé couche par couche [62][63][64] ou simultanément [65][66][67].

Le précurseur métallique est ensuite sélénisé lors d'un recuit en présence de sélénium qui peut être introduit dans l'enceinte du four sous forme de sélénium élémentaire ou sous forme de gaz H_2Se . Ce type de recuit peut conduire à une ségrégation du gallium vers la face arrière [68][69][70][71], diminuant les performances de l'absorbeur notamment à travers une baisse du Voc et du rendement [69][71]. Une sulfuration de l'absorbeur (en présence de soufre élémentaire ou H_2S) permet d'obtenir un double gradient (Ga puis S), comme pour les dépôts par co-évaporation, et donc permettre une augmentation du gap à l'interface CIGS/CdS. Ce type de procédé a permis l'obtention d'un rendement de 17.2 % pour un dépôt réalisé par pulvérisation cathodique [72] et 14.2 % par électrodépôt [73].

3.4.2. Les méthodes de synthèse à « faible coût »

D'autres techniques permettent le dépôt du précurseur métallique de Cu-In-Ga à faible coût. Ces dépôts sont avantageux car ils s'effectuent à température ambiante et à pression atmosphérique ce qui nécessite moins d'énergie, contrairement aux dépôts par PVD. Le dépôt du précurseur métallique est suivi d'un recuit sélénisant et/ou sulfurant. Ce paragraphe traite des différentes méthodes de synthèse de l'absorbeur à moindre coût.

3.4.2.1. Méthodes d'impression à base de précurseurs moléculaires

Cette méthode de synthèse a permis l'obtention de rendements importants par les groupes de Kaelin [74] et de Mitzi [75].

La méthode de Kaelin *et al* [74] consiste à utiliser une pâte d'éthylcellulose dissoute dans du pentanol dans laquelle est mélangée une solution de nitrate de cuivre et de gallium et du chlorure d'indium dans du méthanol. Un rendement de 6.7% a été obtenu après séchage et sélénisation du précurseur. Un gradient de gallium vers la face arrière est constaté et une couche de carbone amorphe est observée liée à l'utilisation de composés organiques pour la réalisation de la pâte.

La méthode de Mitzi *et al* [75] consiste en la préparation d'une solution contenant des chalcogénures de Cu_2S , In_2Se_3 , Ga et Se dissous dans de l'hydrazine. Cette solution est déposée par « spin-coating » sur un substrat verre/Mo. Le précurseur est ensuite recuit pour l'évaporation du solvant d'une part, mais aussi pour la formation du CIGS. Un rendement de 15.2% [76] a été obtenu grâce à cette méthode de synthèse. Cette méthode de synthèse est difficilement transposable à l'échelle industrielle par suite de la toxicité de l'hydrazine et de sa forte réactivité.

3.4.2.2. Méthodes d'impression à base de nanoparticules

Cette méthode de synthèse consiste en la réalisation d'une encre contenant des nanoparticules de Cu, d'In ou des alliages métalliques de Cu-In. Cette encre peut être déposée par impression, par « spin-coating », par pulvérisation sur un substrat verre/Mo, puis séchée (pour l'élimination du solvant constituant l'encre) et enfin sélénisé pour la formation de l'absorbeur. Cette technique de dépôt permet d'obtenir une couche mince uniforme dont l'épaisseur est facilement contrôlable.

Basol *et al* ont utilisé des nanoparticules de Cu-In comme précurseur. Un absorbeur CIS a été obtenu après sélénisation sous une atmosphère de H₂Se leur permettant d'obtenir des cellules solaires avec des rendements compris entre 10 et 13% [77].

Kapur *et al* [78] utilisent en revanche une encre composée de nanoparticules d'oxyde de cuivre, indium et gallium. Après impression sur un substrat de verre /Mo, ce précurseur subit un premier traitement thermique sous une atmosphère de dihydrogène dilué dans de l'azote entre 500-550°C. Cette étape permet de réduire le précurseur d'oxyde en un précurseur métallique de Cu-In-Ga. Ce précurseur est ensuite sélénisé sous une atmosphère de H₂Se entre 420 et 450°C. Un rendement de 13.6% a été obtenu avec cette méthode de synthèse.

L'entreprise Nanosolar a développé une méthode industrielle de dépôt par impression de nanoparticules à pression atmosphérique sur feuille d'aluminium par un procédé « roll-to-roll ». L'impression est suivie d'une étape de recuit rapide pour la formation de CIGS. Cette méthode leur a permis d'obtenir un rendement de 17.1% [79].

3.4.2.3. Méthodes de synthèse par voie électrochimique

L'électrodépôt de semi-conducteur est une technologie récente qui s'applique de plus en plus à toutes sortes de matériaux principalement des chalcogénures et des oxydes [80]. Dans le cas des chalcogénures, le CdTe puis le CIGS sont les matériaux les plus étudiés [81][82], récemment de nombreuses études sont consacrées au dépôt d'alliage Cu₂ZnSn(S,Se)₄ appelé CZTS [83][84].

L'électrodépôt est réalisé à température proche de l'ambiante, généralement en milieu aqueux, à pression atmosphérique et ne nécessite donc pas de vide poussé comme dans le cas des dépôts par PVD. L'électrodépôt de cuivre, indium et gallium peut être réalisé par le dépôt successif de Cu, In et Ga en utilisant différentes solutions électrolytiques, mais peut être aussi réalisé en une seule étape (co-électrodépôt) via l'utilisation d'une seule solution de dépôt comprenant les trois sels métalliques.

Une méthode de co-électrodépôt de CuInSe₂ suivie d'un recuit rapide a été développée au sein du laboratoire et a permis l'obtention d'un rendement de 11.3% [11]. Ce procédé de dépôt électrochimique a donné lieu à la création d'une « spin-off », Nexcis, pour développer le procédé de dépôt par voie électrochimique à l'échelle industrielle. Le procédé développé par Nexcis consiste en l'utilisation de plusieurs bains électrolytiques pour l'électrodépôt successif de cuivre, d'indium et de gallium sur substrat de grande surface, suivi d'une étape d'un recuit

sélénisant. Un rendement de 17.2% (0.5 cm²) a été obtenu ainsi que 14% sur un module de grande surface (0.7 m²) [85].

Le co-électrodépôt du ternaire CuInSe₂ développé par l'IRDEP [11] est limité au niveau du Voc de par l'absence de gallium dans l'absorbeur. L'insertion de gallium dans le composé CuInSe₂ est indispensable pour améliorer les caractéristiques optoélectroniques de l'absorbeur à travers une augmentation du Voc, du gap et donc du rendement de conversion photovoltaïque. De nombreux groupes ont étudié l'électrodépôt en une seule étape du quaternaire Cu(In,Ga)Se₂. Bhattacharya *et al* ont obtenu des absorbeurs CIGS par électrodépôt successif de Cu, In et Ga suivi d'une sélénisation avec un rendement de 11.7% [86] et de 15.4% [87] pour un procédé de synthèse dont la composition de la couche finale électrodéposée a été ajustée par le dépôt de In, Ga et Se par PVD. L'IRDEP a également développé un procédé de dépôt électrochimique de cuivre, indium et gallium en une seule étape [12]. Un rendement de 9.8% a été obtenu. Cependant, la solution de dépôt nécessite, en plus de la présence des sels métalliques, l'utilisation d'aditifs pour déplacer le potentiel standard de réduction de l'indium et du gallium vers des valeurs moins négatives. En effet, les potentiels standards de réduction de l'In et du Ga sont très négatifs ($E^\circ = -0.98$ et -1.2 V/MSE respectivement) et se trouvent dans la gamme de potentiel de la réduction des protons ($E^\circ = -0.66$ V/MSE) provoquant un dépôt inhomogène lié au dégagement gazeux de dihydrogène sur l'électrode de travail (correspondant au substrat de dépôt). L'une des alternatives est de déposer le précurseur métallique sous forme d'oxyde plutôt que sous forme métallique. La Figure I-21 présente une comparaison des potentiels standards de réduction des cations métalliques Cu²⁺, In³⁺ et Ga³⁺ ainsi que les potentiels standards de leur hydroxyde associé (Cu(OH)₂, In(OH)₃, GaOOH) et de l'ion nitrate NO₃⁻.

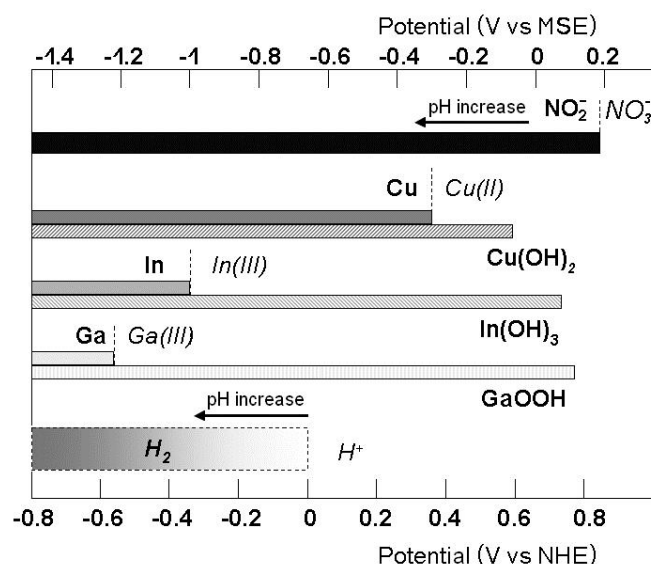


Figure I-21 : Diagramme comparatif des potentiels standards de réduction électrochimique des cations Cu²⁺, In³⁺ et Ga³⁺ sous forme métallique, et sous forme d'hydroxyde lors de la réduction des nitrates en nitrites.

La Figure I-21 montre que le dépôt de cuivre, d'indium et de gallium sous leur forme hydroxyde s'effectue à des potentiels beaucoup moins négatifs que sous leur forme métallique. Ils peuvent ainsi être électrodéposés à des potentiels en dehors du potentiel de réduction des protons en dihydrogène. L'IRDEP a développé un procédé de co-électrodépôt d'oxyde de

cuivre, d'indium et de gallium en une seule étape [13]. Ce procédé s'effectue dans une solution électrolytique acide contenant un large excès d'ions nitrates. Le procédé consiste à réduire les ions nitrates à la surface de l'électrode de travail. Cette réduction des nitrates consomme des protons et engendre une augmentation locale du pH ce qui permet la précipitation des oxydes/hydroxydes de cuivre, indium et gallium à la surface de l'électrode. L'objectif de cette méthode de dépôt est de combiner les avantages du co-électrodépôt et du procédé d'impression avec une encre composée de nanoparticules d'oxydes de Cu, In et Ga. Le co-électrodépôt d'oxyde permet une croissance rapide de la couche et s'effectue à température ambiante et à pression atmosphérique. Le co-électrodépôt d'une couche d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga est suivi d'un premier traitement thermique sous un flux continu de dihydrogène dilué dans l'azote (N_2 -5% H_2). Ce type de recuit permet de réduire la couche d'oxyde en une couche métallique de Cu-In-Ga. Cette couche subit ensuite un recuit sélénisant pour l'obtention d'un absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$. Un rendement de 9.4% a été obtenu par cette méthode de synthèse [13][88] puis au début de notre travail nous avons porté ce résultat à 12,4% [89].

4. Conclusion et présentation du sujet de thèse

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble du contexte de la conversion photovoltaïque et le positionnement de la filière couche mince CIGS à laquelle est consacrée ce travail. Outre les aspects généraux concernant les propriétés de ces cellules et des matériaux constituant, nous avons présenté plus particulièrement la voie de synthèse électrochimique que nous avons choisie pour ce travail.

L'objectif de la thèse se situe donc dans la continuité des travaux engagés sur l'utilisation de la voie oxyde pour la synthèse électrochimique en une étape des couches minces de CIGS. Il s'agira dans un premier temps d'analyser plus avant les mécanismes fondamentaux associés à l'élaboration électrochimique de ces précurseurs afin de compléter les résultats obtenus au cours de la thèse précédente sur des points importants restés indéterminés. Le premier d'entre eux concerne la détermination des étapes élémentaires de réduction des ions nitrates et de précipitation des hydroxydes à l'aide en particulier de la technique disque-anneau. Une autre question concerne l'incidence des conditions de dépôt et de la nature du substrat sur les caractéristiques des films (nature du substrat, potentiel...). Nous avons également l'objectif de revisiter les étapes de recuit réducteur et de sélénisation afin d'optimiser les performances des cellules. Enfin, l'ensemble de ces travaux de recherche a pour objectif différentiel vis-à-vis des travaux précédents de s'inscrire dans les recherches concernant le concept de microcellules solaires, découvert au laboratoire et permettant à la fois d'économiser de façon considérable l'indium et d'augmenter le rendement des cellules par l'usage de la concentration. L'intérêt de l'électrodépôt joue alors à plein dans la mesure où il permet des dépôts localisés directement ce qui n'est pas possible facilement avec les autres méthodes non sélectives (co-évaporation, pulvérisation cathodique...).

Chapitre II. Généralités sur les techniques de synthèse et d'analyse

1. Introduction

Ce chapitre traite des différents moyens et techniques de synthèse et d'analyse utilisés lors des différentes étapes de l'élaboration des absorbeurs à base de CIGS de ce manuscrit : l'étape d'électrodépôt de la couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium, le recuit réducteur pour la formation d'alliage métallique de Cu, In et Ga, et le recuit sélénisant pour la formation de l'absorbeur CIGS.

Les techniques d'analyse et de synthèse électrochimiques seront introduites. Les dispositifs de recuits réducteur et sélénisant seront détaillés. Les techniques d'analyses chimiques, structurales et morphologiques, ainsi que les techniques de caractérisations des cellules solaires obtenues seront présentées. Certains aspects plus détaillés sont présentés en annexe du manuscrit.

2. Techniques d'analyse et de synthèse par voie électrochimique

Cette partie traite des différentes techniques d'analyses et de synthèses électrochimiques. Les principales notions d'électrochimie utilisées dans ce travail seront présentées, ainsi que les différents montages utilisés lors des dépôts et des analyses électrochimiques.

2.1. Rappels sur l'électrochimie

2.1.1. Le potentiel de Nernst

Considérons un système électrochimique simple, formé par un ion métallique M^{n+} dissout en solution et un métal M , où la réaction électrochimique a lieu dans une gamme de potentiel donnée, avec n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction :



Le potentiel d'équilibre de cette réaction est donné par la relation de Nernst à courant nul (circuit ouvert) :

$$E_{eq} = E^{\circ}(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad \text{Équation II-1}$$

avec : $E^{\circ}(M^{n+}/M)$ le potentiel standard du couple redox (M^{n+}/M)

R la constante des gaz parfaits

T la température (K)

F la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$a_{M^{n+}}$ et a_M les activités de l'oxydant M^{n+} et du réducteur M (égale à 1 pour un métal)

Il est courant de représenter l'équation de Nernst avec un potentiel apparent $E^{o'}$ afin d'y introduire les concentrations des espèces redox M^{n+} et M [90][91] :

$$E^{o'} = E^o(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{M^{n+}}}{\gamma_M} \right) \quad \text{Équation II-2}$$

$$E_{eq} = E^{o'}(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{M^{n+}}}{C_M} \right) \quad \text{Équation II-3}$$

avec γ_i et C_i (mol.cm^{-3}) le coefficient d'activité et la concentration de l'espèce i respectivement. Le produit du coefficient d'activité γ_i et du rapport de concentration C_i/C^o correspond à l'activité a_i de l'espèce i .

Dans le cas d'une réaction dépendante du pH mettant en jeu le couple redox (Ox/Red), avec Ox l'espèce oxydante et Red l'espèce réductrice, le coefficient apparent $E^{o'}$ peut contenir d'autres paramètres comme par exemple la contribution du pH dans la réaction redox [90][91] :



$$E_{eq} = E^{o'}(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right) \quad \text{Équation II-4}$$

$$\text{avec : } E^{o'} = E^o(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{Ox} \gamma_{H^+}^m}{\gamma_{Red}} \right) - m \frac{RT}{nF} pH \quad \text{Équation II-5}$$

Le potentiel standard d'oxydoréduction d'un couple redox peut être renseigné dans certains ouvrages [92][93][94], ou être calculé à partir de l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G^o$) que l'on peut trouver dans d'autres ouvrages [90][91] :

$$E^o = \frac{-\Delta_r G^o}{nF} \quad \text{Équation II-6}$$

2.1.2. Caractéristique courant-tension

Considérons la réaction électrochimique R. II-2 du couple redox (Ox/Red) à la surface de l'électrode. La réduction de l'espèce oxydante Ox dépend de plusieurs étapes. Ces étapes correspondent au transport de l'espèce oxydante (par exemple) à la surface de l'électrode, le transfert de charge entre l'électrode et l'oxydant dans le cas d'une réduction électrochimique, d'éventuelles réactions chimiques comme par exemple des réactions de complexation, décomplexation de l'espèce oxydante qui peuvent avoir lieu avant ou après le transfert de charge et des phénomènes de surface comme notamment l'adsorption ou la désorption de l'espèce. La vitesse de cette réaction est donc contrôlée par la vitesse de l'étape la plus lente.

Dans le cas le plus simple, la réaction met en jeu trois étapes : le transport de matière de l'espèce oxydante du cœur de la solution vers la surface de l'électrode, le transfert de charge et

le transport de matière de l'espèce produite à l'électrode vers le cœur de la solution. Ces différentes étapes sont présentées par le schéma explicatif de la Figure II-1 [90][91].

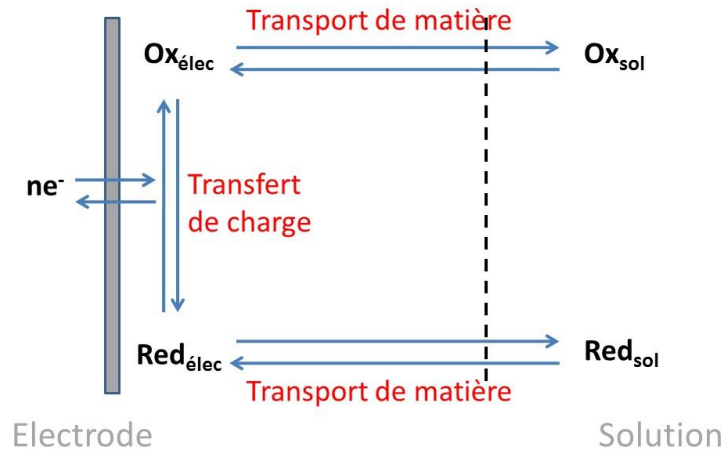


Figure II-1 : Schéma explicatif des différentes étapes qui ont lieu lors d'une réaction électrochimique à la surface d'une électrode.

Dans le cas d'une réaction de dépôt métallique correspondant à la réaction R. II-1, le produit M de la réduction électrochimique de l'espèce oxydante M^{n+} n'est pas transporté dans le cœur de la solution, mais croît à la surface de l'électrode.

Il existe trois processus de transport de l'espèce électroactive de la solution vers l'électrode : la migration des espèces chargées liée à l'existence d'un gradient de potentiel dans l'électrolyte, la convection naturelle ou forcée (par agitation de la solution par exemple), et la diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration au voisinage de l'électrode.

Une réaction d'oxydation ou de réduction a lieu à la surface de l'électrode à un potentiel donné et appliqué $E_{appliqué}$ qui correspond à la différence entre le potentiel de l'électrode de travail E_{we} et celui de l'électrode de référence E_{ref} :

$$avec : E_{appliqué} = E_{we} - E_{ref} \quad \text{Équation II-7}$$

Dans le cas d'une réduction électrochimique, une densité de courant j (négative par convention) est mesurée pour un potentiel appliqué et est égal au potentiel d'équilibre E_{eq} issu de l'équation de Nernst auquel s'ajoute une surtension η :

$$E(j) = E_{eq} + \eta \quad \text{Équation II-8}$$

Ainsi, la réaction de réduction dépend à la fois de paramètres thermodynamiques (potentiel standard E°) et de paramètres cinétiques et hydrodynamique qui sont compris dans la surtension.

La surtension comprend alors différentes contributions liées à chacune des étapes de l'électrodépôt décrites précédemment :

- η_d , la surtension de transfert de matière.

- η_{tc} , la surtension de transfert de charge qui correspond au transfert des porteurs à l'interface.
- η_r , la surtension de réaction, si des réactions chimiques ont lieu.
- η_k , la surtension de cristallisation qui correspond à l'incorporation de l'atome dans le réseau cristallin de l'électrode lors d'un dépôt électrochimique.

Aux faibles surtensions, l'étape dominante est celle du transfert de charge. Cette étape est décrite par l'équation de Butler-Volmer [90][91] :

$$j = j_0 \left[\left(\frac{C_{red}^0}{C_{red}^\infty} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \right) - \left(\frac{C_{ox}^0}{C_{ox}^\infty} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right) \right] \quad \text{Équation II-9}$$

avec, j_0 la densité de courant d'échange à l'équilibre (mA.cm^{-2}), α le coefficient de transfert de charge, n le nombre d'électrons impliqué dans la réaction, F la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K), C_{ox} et C_{red} la concentration de l'oxydant et du réducteur respectivement à la surface de l'électrode (0) et dans la solution (∞).

Pour une surtension cathodique importante, correspondant à une réaction de réduction, le premier terme de l'Équation II-9, correspondant à la composante anodique de la densité de courant, devient négligeable et correspond à l'équation de Tafel [90][91] :

$$j = -j_0 \left[\frac{C_{ox}^0}{C_{ox}^\infty} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right] \quad \text{Équation II-10}$$

Lorsque la surtension augmente, la vitesse de réaction de transfert de charge augmente. Ainsi, la concentration de l'espèce oxydante à la surface de l'électrode diminue et tend vers zéro. La réaction devient limitée par la diffusion (transfert de matière) de l'oxydant à la surface de l'électrode. Considérons une réduction limitée par la diffusion de l'espèce oxydante en solution. On peut écrire [90][91] :

$$j_c = -nFD_{ox} \left(\frac{\partial C_{ox}(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{Équation II-11}$$

Le flux d'arrivée de l'oxydant à l'électrode est égal au flux de départ du réducteur de l'électrode [90][91] :

$$j_c = -nFD_{ox} \left(\frac{\partial C_{ox}(x)}{\partial x} \right)_{x=0} = nFD_{red} \left(\frac{\partial C_{red}(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{Équation II-12}$$

Les signes sont liés à la convention densité de courant cathodique négatif et densité de courant anodique positif. Le régime permanent est atteint si l'épaisseur de la couche de diffusion peut être fixée à une valeur δ , soit hydrodynamiquement (électrodes tournantes par exemple), soit par la géométrie de l'électrode (microélectrode par exemple).

La densité de courant stationnaire de diffusion s'exprime alors selon l'équation suivante [90][91] :

$$j_c = -nFD_{ox} \frac{C_{ox}^\infty - C_{ox}^0}{\delta} \quad \text{Équation II-13}$$

avec D_{ox} le coefficient de diffusion de l'oxydant ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) et δ l'épaisseur de la couche de diffusion.

Dans le cas d'une électrode tournante, l'épaisseur de la couche de diffusion peut être déterminée par l'équation suivante [90][91] :

$$\delta = 1.61 D_{ox}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad \text{Équation II-14}$$

avec ν la viscosité cinématique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) et ω la vitesse de rotation de l'électrode ($\text{rad}.\text{s}^{-1}$).

Lorsque la concentration de l'oxydant à la surface de l'électrode (C_{ox}^0) devient nulle, la densité de courant limite de réduction est donnée par l'équation de Levich [90][91] :

$$j_c^{lim} = -0.62 n F D_{ox}^{2/3} C_{ox}^\infty \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{Équation II-15}$$

Dans le cas d'une microélectrode disque de rayon r_d , l'épaisseur de la couche de diffusion peut être déterminée par l'équation suivante [90][95] :

$$\delta = \frac{\pi r_d}{4} \quad \text{Équation II-16}$$

Et la densité de courant limite par [90][95] :

$$j_c^{lim} = -\frac{4nFD_{ox}C_{ox}^\infty}{\pi r_d} \quad \text{Équation II-17}$$

La théorie sur l'utilisation de microélectrodes sera détaillée dans le Chapitre V de ce manuscrit.

Les étapes contrôlées par le transfert de charge et de matière sont représentées sur la courbe courant-tension de la réduction d'une espèce oxydante de la Figure II-2.

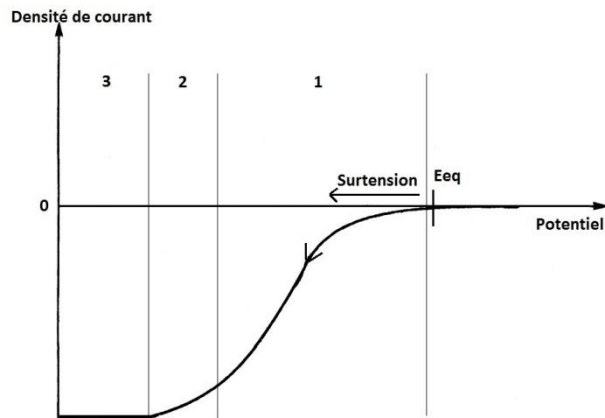


Figure II-2 : Courbe schématique de la caractéristique courant-tension lors de la réduction d'une espèce oxydante [96]. La réaction est sous contrôle de transfert de charge dans la zone 1, sous contrôle mixte dans la zone 2 et sous contrôle diffusif dans la zone 3.

La réduction d'une espèce oxydante, comme un cation métallique M^{n+} , est soit contrôlée par l'étape de transfert de charge (1) aux faibles surtensions, soit par l'étape de transfert de matière (diffusion de M^{n+} à l'électrode) aux plus grandes surtensions (3).

2.2. Méthode de synthèse électrochimique

Dans ce manuscrit, les dépôts d'oxydes métalliques ont été réalisés en mode potentiostatique. Cette méthode consiste à appliquer un potentiel fixe pendant une durée donnée. Le choix du potentiel à appliquer dépend du système étudié.

Les dépôts ont été généralement effectués à des potentiels fixes inférieurs à -1.0 V/MSE pour des durées comprises entre 2 et 10 minutes. L'analyse électrochimique montrera que les dépôts s'effectuent sous contrôle diffusionnel. Il est donc préférable d'appliquer un potentiel fixe plutôt qu'un courant fixe pour un meilleur contrôle du dépôt.

2.3. Méthodes d'analyses électrochimique

2.3.1. La voltammétrie cyclique

Des analyses par voltammétrie ont été réalisées pour préciser le mécanisme de dépôt d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium en milieu nitrate.

Cette méthode d'analyse électrochimique consiste à faire varier le potentiel linéairement en fonction du temps dans une gamme de potentiels donnée. Le balayage du potentiel se fait dans un sens puis dans un autre permettant d'obtenir un cycle de mesure [90][91] :

$$E(t) = E_i + v_b t \text{ jusqu'à } E_f \text{ puis } E(t) = E_f - v_b t \quad \text{Équation II-18}$$

avec : E_i le potentiel de départ

E_f le potentiel final

v_b la vitesse de balayage (V/s)

Cette méthode d'analyse est simple, rapide et l'allure du voltammogramme enregistré, $j = f(E)$, permet de donner de nombreuses informations cinétiques et mécanistiques.

2.3.2. Correction de la chute ohmique

Pour des raisons expérimentales, le potentiel appliqué $E_{\text{appliqué}}$ peut parfois ne pas être contrôlé de façon précise (électrode de référence éloignée, solution très résistive, matériaux d'électrode peu conducteurs...). Dans ces conditions, le potentiel appliqué ne correspond pas au potentiel d'électrode $E_{\text{électrode}}$ car il contient en plus une contribution de la chute ohmique ($R_s I$). Le potentiel d'électrode peut être obtenu en retranchant au potentiel appliqué la contribution de la chute ohmique :

$$E_{\text{électrode}} = E_{\text{appliqué}} - R_s I \quad \text{Équation II-19}$$

Avec : R_s la résistance de l'électrolyte

I le courant passant entre l'électrode de travail et la contre-électrode

La présence d'une chute ohmique déforme l'allure des courbes $j = f(E)$ enregistrées lors de voltammétrie cyclique. Avant chaque analyse voltammétrique, une mesure de la résistance de l'électrolyte est effectuée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à haute fréquence. Ainsi, tous les voltammogrammes présentés dans ce manuscrit ont été corrigés de la chute ohmique à l'aide de la résistance R_s mesurée par SIE avant chaque mesure et de l'Équation II-19.

2.3.3. Electrode disque-anneau (RRDE)

L'électrode disque-anneau est utilisée en électrochimie analytique. Ses applications sont nombreuses notamment dans l'étude de mécanismes réactionnels, de détection et d'identification d'espèces intermédiaires voire de produits réactionnels formés lors d'une réaction électrochimique.

L'électrode est constituée d'un disque et d'un anneau conducteurs séparés par un anneau isolant comme l'illustre le schéma de la Figure II-3. L'électrode est reliée à un moteur pour assurer la rotation constante de l'électrode.

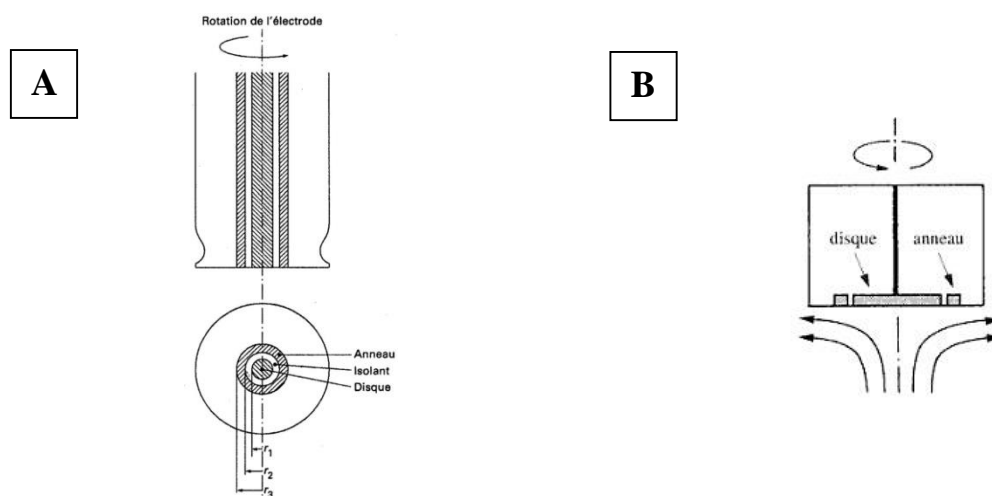


Figure II-3 : (A) Schéma de l'embout de l'électrode tournante à disque-anneau [97]. (B) Flux hydrodynamique sous une électrode disque-anneau en rotation [90].

Considérons la réaction rédox suivante qui a lieu à la surface du disque :



L'espèce B si elle est soluble, produit de la réduction de A sur le disque, est transportée sous l'effet de la rotation de l'électrode (par diffusion et convection) à l'anneau où elle peut être détectée et étudiée électrochimiquement, comme l'illustre le schéma de la Figure II-3 B. Différents modes d'étude de ce système sont possibles :

- Les potentiels appliqués sur le disque, E_{disque} , et sur l'anneau, E_{anneau} , sont fixes. E_{disque} a une valeur permettant la réalisation de la réaction R. II-3, et E_{anneau} une valeur permettant de détecter le produit B de cette réaction, soit par oxydation, soit par réduction. Cela consiste à réaliser une chronoampérométrie sur le disque et sur l'anneau.
- Le potentiel E_{disque} est maintenu fixe sur le disque et on fait varier le potentiel E_{anneau} de l'anneau afin d'explorer une gamme de potentiel plus grande et de détecter le(s) produit(s) formé(s) sur le disque en analysant la courbe $j_{\text{anneau}} = f(E_{\text{anneau}})$ enregistrée à l'anneau. Cela consiste à réaliser une chronoampérométrie sur le disque et une voltammétrie cyclique sur l'anneau.
- Le potentiel E_{anneau} est maintenu fixe à une valeur permettant la détection d'une substance électroactive recherchée, tout en faisant varier le potentiel E_{disque} du disque. Le passage du produit réactionnel, ou intermédiaire, à la surface de l'anneau va se traduire par le passage d'une densité de courant j_{anneau} qui peut être reliée à la valeur du potentiel E_{disque} à l'instant où l'espèce formée sur le disque réagit à l'anneau, ce qui va permettre son identification. Cela consiste à réaliser une voltammétrie cyclique sur le disque et une chronoampérométrie sur l'anneau. Il s'agit du mode d'analyse électrochimique utilisé dans ce manuscrit pour la détermination du mécanisme réactionnel de la réduction des nitrates.

La Figure II-4 présente un exemple d'analyse électrochimique réalisé à l'aide d'une électrode disque-anneau constituée d'un disque de carbone vitreux et un anneau de platine. La première analyse est réalisée dans une solution de 0.5 mM de CuCl_2 dans 1 M de KCl à 2000 tours/min (A). La seconde est réalisée dans une solution de 30 mM de CuSO_4 dans 1 M de Na_2SO_4 à 1000 tour/min (B). Un voltammogramme est enregistré sur le disque (courbes bleues) et un potentiel fixe de -0.16 V/MSE est appliqué à l'anneau (courbes rouges). Ces analyses ont été réalisées au cours de ce travail d'après la référence [97].

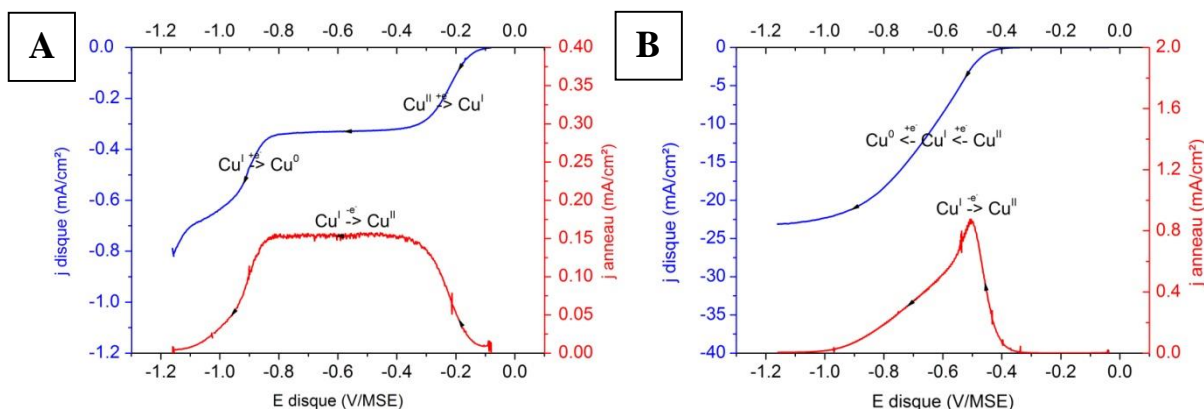


Figure II-4 : Analyse électrochimique à l'aide d'une électrode disque-anneau en carbone vitreux-platine réalisée en milieu CuCl_2 0.5 mM + KCl 1 M (A) et CuSO_4 30 mM + Na_2SO_4 1 M (B). Un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe bleue) et un chronoampéromégramme sur l'anneau (courbe rouge) pour la détection de l'ion Cu^+ à l'anneau lors de la réduction de Cu^{2+} sur le disque.

La densité de courant enregistrée à l'anneau est représentée en fonction du potentiel E_{disque} (Figure II-4 A et B). Ainsi, la variation $j_{\text{anneau}} = f(E_{\text{disque}})$ va permettre de définir la gamme de potentiel où l'espèce B (Cu^+ dans ces deux exemples) est formée sur le disque et atteint l'anneau. Cette représentation de l'analyse électrochimique à l'aide d'une électrode disque-

anneau renseigne sur la stabilité de l'espèce B formée sur le disque et éventuellement l'identification d'intermédiaire réactionnel conduisant à la formation de B.

Le voltammogramme bleu de la Figure II-4 A réalisé sur le disque en milieu chlorure présente deux paliers de réduction correspondant aux réactions :



La présence de deux paliers de réduction s'explique par la complexation des ions Cu^{+} par les ions chlorures Cl^{-} qui rend la réaction de réduction R5 difficile.

Le potentiel appliqué à l'anneau a été fixé à une valeur permettant la réoxydation de Cu^{+} en Cu^{2+} . En effectuant sur le disque un balayage en potentiel vers des valeurs négatives, on observe le passage d'un courant d'oxydation à l'anneau. Ce courant d'oxydation apparait dans la gamme de potentiel E_{disque} correspondant au premier palier de réduction enregistré sur le disque, c'est-à-dire la formation de Cu^{+} au disque, avec un flux croissant puis constant lorsque le courant limite du premier palier est atteint. Lorsque l'on atteint le deuxième palier de réduction, le flux de Cu^{+} formé sur le disque diminue lié à la réduction de Cu^{+} en Cu . Il en résulte une diminution du courant d'oxydation à l'anneau qui tend vers zéro lorsque le courant limite du deuxième palier du disque est atteint. En effet, dans cette gamme de potentiel, l'espèce formée sur le disque est le cuivre métallique.

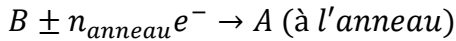
Lorsque l'on réalise la même analyse électrochimique, mais en milieu sulfate, le voltammogramme réalisé sur le disque (courbe bleue, Figure II-4 B) présente un seul palier de réduction correspondant à la réduction de Cu^{2+} sur le disque en Cu . Contrairement aux ions Cl^{-} , les ions sulfates ne complexent pas les ions Cu^{+} et explique la présence d'un seul palier de réduction. Le passage d'un courant d'oxydation à l'anneau démontre néanmoins que la réduction de Cu^{2+} passe encore par un intermédiaire réactionnel de Cu^{+} , mais que la réduction de Cu^{+} en cuivre métallique est très rapprochée de celle de Cu^{2+} en Cu^{+} .

Deux paramètres de l'électrode disque-anneau doivent être pris en considération :

- Le rendement de capture à l'anneau N
- L'effet d'écran du disque sur la réponse à l'anneau S

Lorsque l'espèce B est produite sur le disque par la réduction de l'espèce A (réaction R. II-6) avec un courant I_{disque} , une partie de B diffuse sous l'effet de la rotation de l'électrode vers l'anneau, et une autre plus importante dans le cœur de la solution. Lorsqu'un potentiel fixe est appliqué à l'anneau de façon à ce que la réaction inverse ait lieu (réaction R. II-7), le courant enregistré sur l'anneau I_{anneau} est donc inférieur à I_{disque} . Le rapport de ces intensités constitue le rendement de capture N [90][97] :





R. II-7

$$N = -\frac{n_{anneau}I_{anneau}}{n_{disque}I_{disque}}$$

Équation II-20

avec : $N < 1$

n_{anneau} : nombre d'électrons échangés sur l'anneau

n_{disque} : nombre d'électrons échangés sur le disque

Si l'on applique un potentiel fixe E_{anneau} à l'anneau de façon que la réaction R. II-6 ait lieu, et que le circuit du disque reste ouvert ($I_{disque} = 0$) le courant limite enregistré à l'anneau $I_{lim-anneau}^0$ obéit à une expression semblable à celle de Levich. Si l'on applique un potentiel fixe sur le disque tel que $E_{disque} = E_{anneau}$, une partie de A sera réduite sur le disque et la partie restante sur l'anneau. Dans ce cas précis, le courant limite à l'anneau $I_{lim-anneau}$ est inférieure à $I_{lim-anneau}^0$. Ce phénomène, appelé effet d'écran S, se définit par le rapport [90][97] :

$$S = \frac{I_{lim-anneau}}{I_{lim-anneau}^0}$$

Équation II-21

Le coefficient d'écran S dépend uniquement de la géométrie de l'électrode disque-anneau [90][97] :

$$S = 1 - N(\beta')^{-2/3}$$

Équation II-22

$$\text{avec : } \beta' = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3$$

Équation II-23

Avec : r_1 le rayon du disque

r_2 le rayon interne de l'anneau

r_3 le rayon externe de l'anneau (Figure II-3 A)

Dans la suite, une électrode disque-anneau constituée d'un disque de platine et d'un anneau de platine de rayons r_1 , r_2 et r_3 égaux à 2.3, 2.5 et 2.7 mm respectivement. Le fournisseur donne un rendement de capture N égal à 0.22. L'épaisseur d'isolant est de 180 μm [98].

2.4. Montages électrochimiques

Cette partie présente le montage électrochimique et le type de substrat utilisé pour la réalisation de dépôt d'oxyde de cuivre, indium et gallium. Le montage électrochimique lors de l'utilisation d'une électrode disque-anneau pour l'étude du mécanisme réactionnel du dépôt d'oxyde sera également présenté.

2.4.1. Montage de la cellule électrochimique de dépôt

Les dépôts d'oxyde ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'une cellule électrochimique à trois électrodes contrôlées par un bi-potentiostat Bio-Logic SP-300. Les électrodes utilisées sont :

- Une électrode de travail constituée d'un substrat de verre/Molybdène. Le support est soit du verre sodocalcique de 3 mm d'épaisseur, soit du verre borosilicaté de 3.3 mm d'épaisseur. La couche mince de molybdène a été déposée sur le support de verre au sein du laboratoire par pulvérisation cathodique DC. Il présente une épaisseur de 900 nm et une résistivité de 0.17 ohms par carré (Ω/\square). Le dépôt de Mo se présente sous forme de « grains de riz » en surface. Ainsi, le molybdène assure à la fois le contact électrique pour le dépôt électrochimique et le contact arrière lors de la réalisation de dispositifs photovoltaïques. Avant chaque dépôt, le substrat verre/Mo est nettoyé 10 minutes dans un dégraissant constitué d'une solution savonneuse de RBS dilué à 10 % dans de l'eau MilliQ, puis 10 minutes dans une solution d'ammoniaque concentrée (25%, soit 14 M) pour la dissolution d'oxyde de surface.
- Une contre électrode de platine
- Une électrode de référence au sulfate mercurieux saturée en K_2SO_4 (notée MSE). Son potentiel standard est de 0.66 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Tous les potentiels présentés dans ce manuscrit sont indiqués par rapport à l'électrode MSE.

La Figure II-5 présente la cellule électrochimique à trois électrodes. Les trois électrodes sont immergées verticalement dans une solution électrolytique de 250 mL contenue dans un ballon. La surface de dépôt sur l'électrode de travail de verre/Mo est de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Les dépôts ont été effectués sans agitation de l'électrolyte.

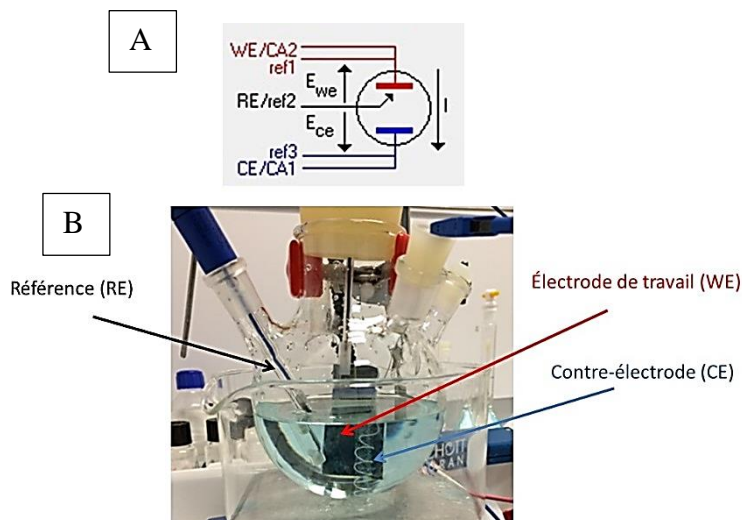


Figure II-5 : A = montage électrique ; B = Montage expérimental d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

2.4.2. Montage de la cellule électrochimique pour l'électrode disque-anneau

L'utilisation d'une électrode disque-anneau requiert l'usage d'un bi-potentiostat. Le montage correspond à une cellule électrochimique à quatre électrodes avec deux électrodes de travail, un disque et un anneau, une électrode de référence (MSE) et une contre-électrode de platine placée dans un compartiment séparé. La contre-électrode et la référence sont communes aux deux électrodes de travail.

La Figure II-6 A présente le schéma électrique du montage disque-anneau. Le disque est relié à la voie 1 du potentiostat, l'anneau à la voie 2, et la contre-électrode est reliée à la masse. Les électrodes de travail sont branchées sur deux voies différentes du potentiostat, la masse n'est pas identique pour les deux voies. L'élément en commun étant la contre-électrode, la masse est donc appliquée à celle-ci. Ainsi, les deux électrodes de travail voyant la même contre-électrode seront reliées à la même masse. L'utilisation d'un bi-potentiostat permet un contrôle indépendant des deux électrodes de travail immergées dans la même cellule électrochimique. Ainsi, il est possible d'effectuer des mesures simultanées sur le disque et sur l'anneau.

La Figure II-6 B présente le montage électrochimique lors de l'utilisation d'une électrode disque-anneau. Les électrodes sont immergées verticalement dans une cellule électrochimique pouvant contenir 100 mL de solution électrolytique. L'électrode disque-anneau (Pine Research Instrumentation), est reliée à un moteur pour assurer la rotation de l'électrode. Les électrolytes d'analyse sont désaérés 15 minutes à l'argon avant chaque mesure, et restent sous atmosphère d'Ar pendant l'analyse électrochimique. Avant chaque mesure, l'électrode disque-anneau est polie manuellement à l'aide d'une solution contenant des particules de diamants de 1 μm de diamètre puis à l'aide d'une solution contenant des particules d'alumine de 0.05 μm de diamètre. L'électrode est ensuite rincée à l'eau MilliQ puis séchée à l'éthanol.

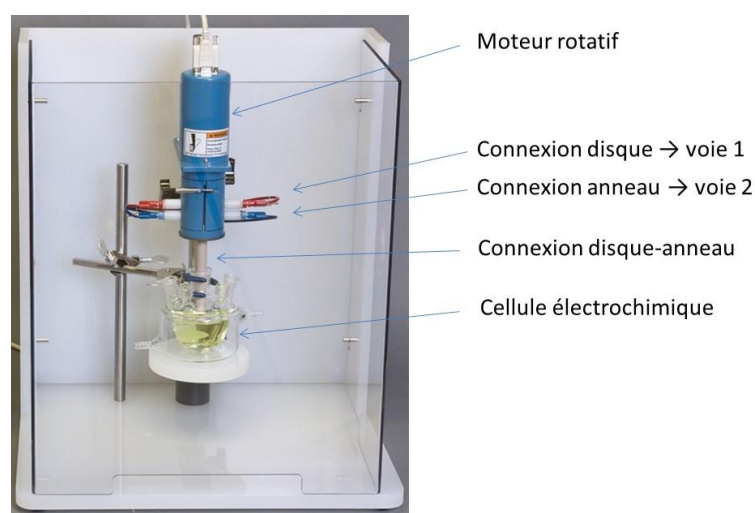
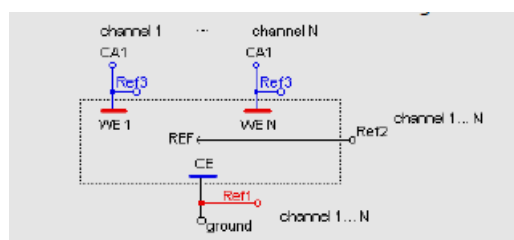


Figure II-6 : A = montage électrique ; B = Montage expérimental d'une cellule électrochimique pour l'utilisation d'une électrode disque-anneau. .

3. Dispositifs de recuits

Après l'électrodépôt de la couche d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium, différents traitements thermiques sont réalisés pour former le semi-conducteur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Le premier traitement thermique consiste à effectuer un recuit sous une atmosphère réductrice afin d'obtenir un précurseur métallique de Cu-In-Ga. Le second consiste en un recuit sous atmosphère de sélénium pour la formation du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Cette partie traite de la présentation des dispositifs de recuits permettant de réaliser ces deux étapes du procédé de synthèse.

3.1. Recuit réducteur

Le recuit réducteur est réalisé dans le four « JetFirst 200 », développé par Jipelec, présenté dans la Figure II-7 A. Ce dispositif permet de réaliser des recuits avec une montée en température rapide pouvant atteindre une température de 1000°C en quelques secondes. La Figure II-7 B présente une photographie de l'enceinte du four. Le four est composé d'une enceinte étanche en acier inoxydable refroidie par un flux continu d'eau, d'un dispositif chauffant constitué de 18 lampes halogènes infra-rouges de 1200 W chacune. Les lampes chauffantes, protégées par un hublot en quartz, sont situées au-dessus de l'échantillon à recuire. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple placé sur un des côtés du porte substrat. Le porte échantillon en graphite permet d'accueillir des échantillons de $15 \times 15 \text{ cm}^2$.

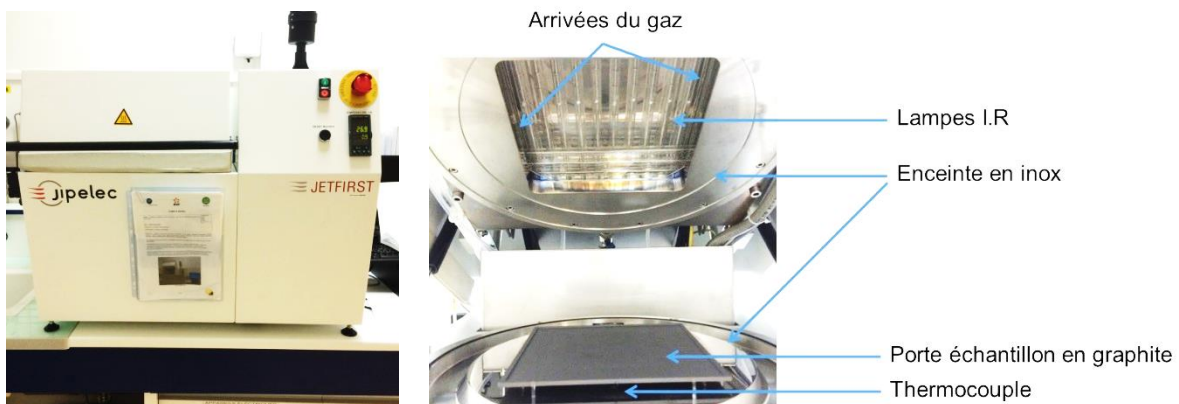


Figure II-7 : Four de recuit rapide JetFirst 200 (à gauche) et présentation de l'enceinte du four (à droite).

Avant la montée en température, deux étapes successives de vide/purge à l'argon sont effectuées afin d'évacuer l'oxygène dans l'enceinte du four. Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe primaire pouvant aller jusqu'à une pression inférieure à 1 mbar. L'arrivée de gaz se fait par le dessus et l'évacuation en périphérie de l'enceinte du four. Dans ce travail, les recuits ont été réalisés sous un flux continue de dihydrogène dilué à 5% dans de l'azote (Noxal N_2 -5 % H_2) ou sous un flux de dihydrogène pur.

Les caractéristiques du recuit enregistrées par le logiciel de contrôle du four, telles que la température mesurée par le thermocouple et la puissance des lampes en fonction de la durée du recuit, sont présentées dans la Figure II-8. La zone 1 correspond aux étapes de vide/purge décrites précédemment. Les recuits ont été réalisés avec une montée en température en 2

minutes à des températures comprises entre 480 et 640°C, suivi d'un palier de 2 à 50 minutes (zone 2, Figure II-8). Le refroidissement se fait naturellement sous un flux continu de dihydrogène dilué ou pur, ou d'argon (zone 3, Figure II-8). Ainsi, la température du porte échantillon en graphite atteint une valeur inférieure à 50°C environ 20 minutes après l'arrêt des lampes halogène.

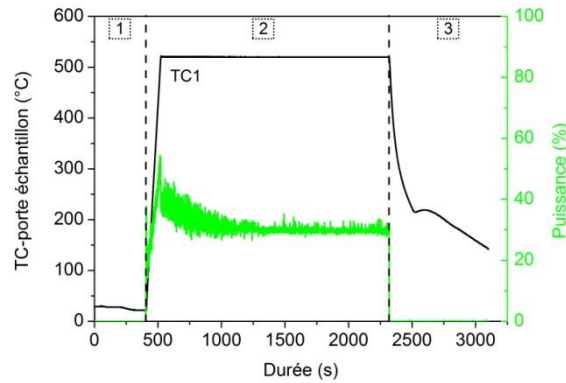


Figure II-8 : Evolution de la température indiquée par le thermocouple TC, et de la puissance des lampes (%) en fonction de la durée de recuit.

3.2. Recuit sélénisant

Après l'obtention d'un précurseur métallique de Cu-In-Ga, les échantillons sont sélénisés dans un four tubulaire pour obtenir une couche mince de Cu(In,Ga)Se₂. Lors de ce recuit, les précurseurs sont introduits dans une boîte en graphite pouvant contenir deux échantillons de 2.5 x 2.5 cm². Un schéma explicatif de la configuration de la boîte en graphite est présenté dans la Figure II-9.

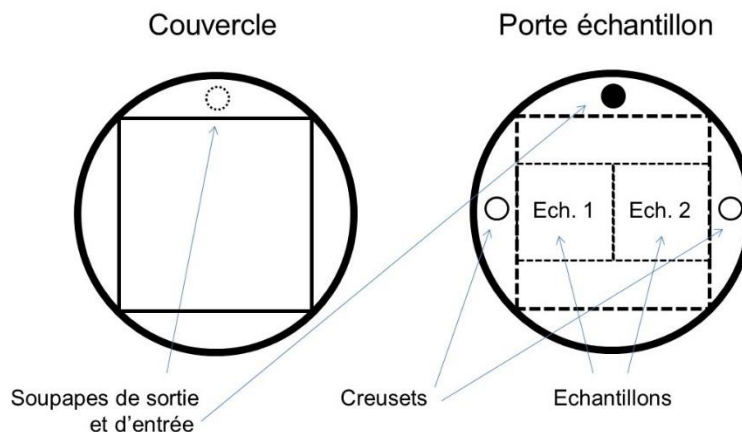


Figure II-9 : Représentation schématique de la boîte graphite.

La boîte graphite est composée d'un couvercle et d'un porte échantillon équipés de soupapes d'entrée et de sortie qui assurent le contrôle de la pression du gaz dans l'enceinte de la boîte graphite. Les échantillons sont placés le long des creusets dans lesquels sont introduits 12.5 mg de sélénium environ dans chacun d'entre eux. La boîte en graphite est ensuite refermée

et introduite dans le four tubulaire équipé d'un support en quartz. La Figure II-10 présente une représentation schématique du four tubulaire.

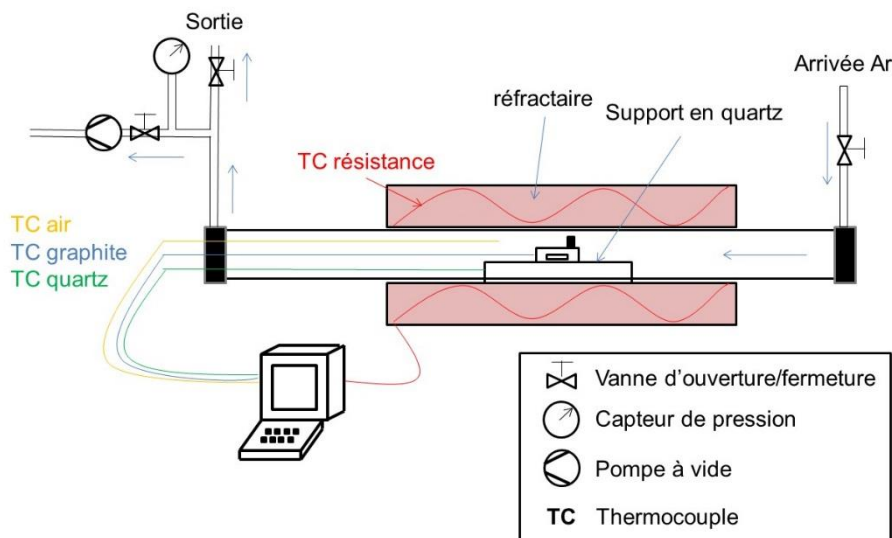


Figure II-10 : Représentation schématique du four tubulaire.

Le four tubulaire se compose d'une enceinte en quartz hermétiquement fermée, introduite dans un dispositif chauffant constitué d'un réfractaire et d'une résistance chauffante. A l'intérieur de l'enceinte se trouve un support en quartz sur lequel est déposé la boîte graphite. Le four est équipé de quatre thermocouples, la résistance chauffante (TC résistance), un thermocouple pour déterminer la température dans l'enceinte du four (TC air), de la boîte graphite (TC graphite) et du support en quartz (TC quartz). Le four est également constitué d'un système de purge à l'argon, et d'une pompe à vide. L'argon pénètre en amont du four, circule dans l'enceinte en quartz, et ressort en aval. En aval du four, la sortie du gaz est divisée en deux voie, une voie vers la pompe à vide et une autre vers la sortie d'extraction des gaz contrôlés par des vannes d'ouverture et de fermeture. Le four est également équipé d'un capteur de pression.

Avant de procéder au recuit, deux étapes de vide/purge sont réalisées afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans l'enceinte du four. Le recuit est ensuite réalisé à pression atmosphérique, sous un léger flux d'argon.

Le four tubulaire est contrôlé à l'aide d'une interface informatique sur laquelle sont connectés les thermocouples. La Figure II-11 présente le profil de température des différents thermocouples du four pendant un recuit sélénisant. La température du recuit est contrôlée par le thermocouple de la résistance chauffante. La température réelle de recuit (= de l'échantillon) correspond à la température donnée par le thermocouple de la boîte graphite. Les recuits sélénisant présentés dans ce manuscrit sont constitués d'une montée en température à une vitesse de chauffe de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à une température comprise entre 600 et 630°C contrôlée par le thermocouple de la résistance, correspondant à une température comprise entre 550 et 580°C par rapport au thermocouple de la boîte graphite, pour une durée d'une heure. Par la suite, les températures de sélénisation présentées dans le manuscrit seront les températures données par le thermocouple de la boîte graphite, correspondant à la température réelle de

l'échantillon. Le refroidissement se fait naturellement après l'arrêt de la résistance chauffante et sous le flux continu d'Ar.

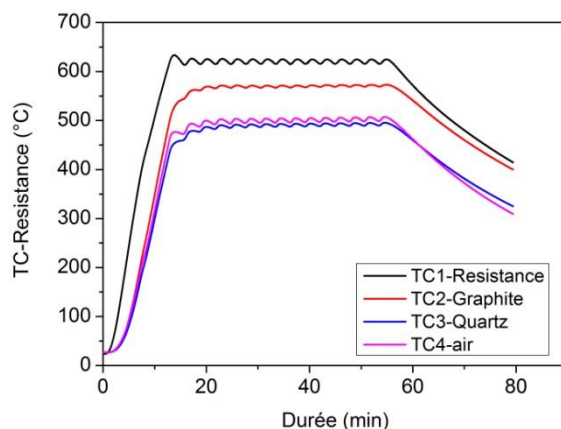


Figure II-11 : Evolution de la température indiquée par les thermocouples de la résistance chauffante (TC1), de la boîte graphite (TC2), du porte échantillon en quartz (TC3) et de l'enceinte du four (TC4).

4. Caractérisation des matériaux

4.1. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse non destructive utilisée afin de déterminer la composition et l'épaisseur des couches minces. Son principe est rappelé en ANNEXE A.

L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence X à dispersion en énergie (Fischerscope X-Ray XDV-SDD). Pour chaque mesure, le spot d'irradiation par un faisceau de rayon X a un diamètre de 3 mm. Chaque mesure dure 60 secondes et permet de déterminer la composition et l'épaisseur en différents points de l'échantillon. Neuf points de mesures sont effectués sur un échantillon de 2.5x2.5 cm² de surface. La répartition des points de mesures est présentée dans la Figure II-12.

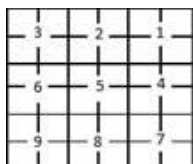


Figure II-12 : Répartition des mesures XRF sur un échantillon de 2.5x2.5 cm².

Différents paramètres peuvent influencer les mesures XRF comme la porosité du matériau analysé ou la répartition des éléments au sein de la couche mince.

Dans le cas de l'électrodépôt d'oxyde de cuivre, indium et gallium, la couche mince obtenue est très poreuse. L'épaisseur de la couche d'oxyde est alors sous-estimée par XRF. La comparaison expérimentale de l'épaisseur des dépôts d'oxydes effectuée par microscopie électronique à balayage indique que l'épaisseur estimée par XRF doit être multipliée par 10 environ pour obtenir l'épaisseur réelle.

Une répartition hétérogène des éléments dans l'épaisseur de la couche mince peut conduire à des phénomènes d'écrantage d'un élément sur un autre. A proportion égale dans le dépôt, mais présent de façon inhomogène dans l'épaisseur de la couche mince (gradient), la teneur de l'élément présent en surface sera surestimée, et inversement pour l'élément présent en profondeur. Ces informations doivent donc être prises en compte pour l'interprétation des valeurs données par la XRF.

Les taux de cuivre $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ (noté CGI) et de gallium $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ (noté GGI) et la molécularité en sélénium $2\text{Se}/(\text{Cu}+3\text{In}+3\text{Ga})$ seront estimés par XRF.

4.2. MEB/EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Son principe est rappelé en ANNEXE B. La composition des échantillons peut également être déterminée par spectroscopie d'énergie de dispersion de rayons X (EDX). Son principe est également rappelé en ANNEXE B

Deux MEB ont été utilisés pour observer les échantillons :

- Un microscope à filament de tungstène (Hitachi TM1000). Il permet un grossissement jusqu'à 10000 fois, et d'obtenir une résolution de quelques micromètres. Les images enregistrées sont obtenues à partir des électrons rétrodiffusés.
- Un microscope électronique à balayage à canon à effet de champ (MEB-FEG Leo Zeiss Supra 35). Il permet d'atteindre des grossissements de 1 000 000 et d'obtenir à tension optimale une résolution proche de 1 nm (correspondant à la largeur du faisceau). La tension d'accélération utilisée est de 10-15 kV et la distance de travail comprise entre 5 et 10 μm . Cet appareil est également équipé d'un spectromètre d'analyse par Energie de Dispersion de Rayons X (EDX) pour les analyses de composition.

Cette méthode d'analyse de composition a été principalement utilisée lors de l'étude de nucléation des dépôts d'oxyde de cuivre, indium et gallium (sur des substrats de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) et sur des coupes transverses de dépôt électrodéposés ou d'absorbeurs CIGS après les différentes étapes de recuits. Cette méthode a également été utilisée pour déterminer la composition des dépôts localisés de cette couche d'oxyde pour des applications microcellule.

4.3. Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive capable d'identifier les différentes phases cristallines d'un matériau. Son principe est rappelé en ANNEXE C, ainsi que les différentes fiches PDF utilisées dans ce manuscrit.

Les différents diffractogrammes présentés dans ce manuscrit ont été réalisés en mode classique Bragg-Brentano θ - 2θ avec un diffractomètre Empyrean de Panalytical avec une anode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 0.15406$ nm) et un détecteur Pixel.

Les diffractogrammes bruts ont été analysés avec le logiciel HighScore Plus, et la base de données PDF (Power Data File) version 2004 délivrées par HighScore Plus de Panalytical. Le logiciel de traitement HighScore permet une recherche automatique et manuelle des pics de diffraction. Ces pics sont ensuite ajustés afin d'obtenir une modélisation du diffractogramme. L'étape suivante consiste à soustraire la $K\alpha 2$ du cuivre pour une analyse plus fine de position des pics. La Figure II-13 présente la réflexion (112) du matériau CIGS (synthétisé selon le procédé développé dans ce manuscrit). La ligne rouge correspond au diffractogramme après soustraction de la $K\alpha 2$, la ligne bleue à l'ajustement du diffractogramme. Cet ajustement permet d'extraire les caractéristiques de chaque pic de diffraction comme leur position, leur largeur à mi-hauteur (FWHM), la distance interréticulaire (d_{hkl}). Ainsi, pour un composé du type $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ (avec x le taux de gallium), cet ajustement permet de déterminer si l'absorbé analysé présente une seule phase (un seul pic caractéristique à chaque réflexion, correspondant à une seule valeur de x) ou différentes phases comprenant différents taux de gallium (différentes valeurs de x) comme le montre la Figure II-13 avec la présence de plusieurs pics à la même réflexion. Ainsi, les valeurs de d_{hkl} données par l'ajustement et à l'aide de la relation de Végard permettent de déterminer le taux de gallium présent dans les différentes phases de CIGS, et la largeur à mi-hauteur de déterminer la taille des cristallites à l'aide de la relation de Scherrer.

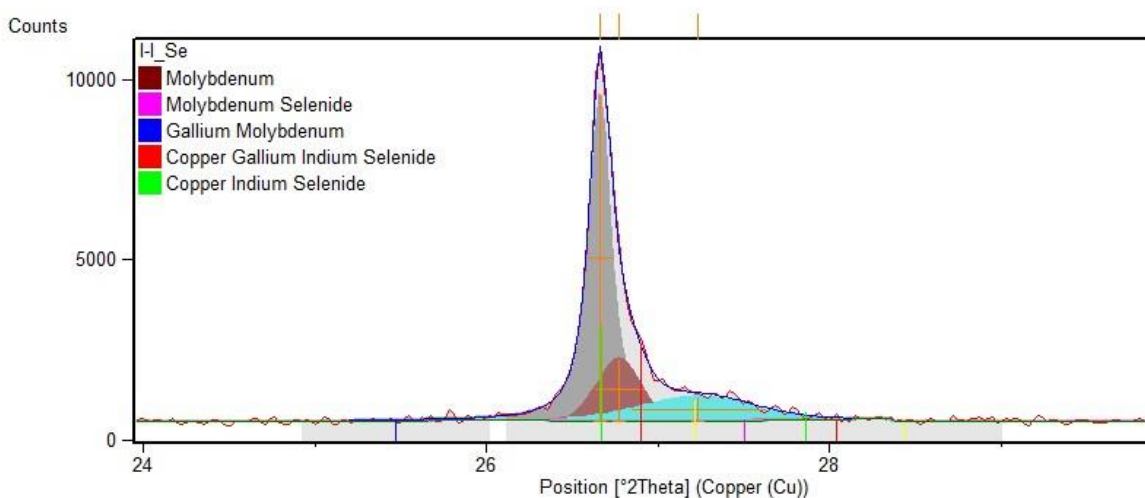


Figure II-13 : Réflexion (112) d'un absorbé à base de CIGS comprenant différents taux de Ga. Il s'agit du diffractogramme donné par le logiciel HighScore après traitement des données.

Détermination du taux de gallium : loi de Végard

La loi de Végard énonce que dans un alliage de deux composants de même structure cristalline, à température constante, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et le taux des éléments la constituant. Dans le cas d'une structure cristalline quadratique, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Équation II-24}$$

avec $a=b$ et c les paramètres de maille, h , k et l les indices de Miller et d_{hkl} la distance interréticulaire.

Les distances interréticulaires d_{hkl} à chaque réflexion sont calculées grâce à l'ajustement du diffractogramme. Les distances interréticulaires d_{hkl} des réflexions (112), (220) et (312/116) permettent de déterminer les paramètres de maille a et c des phases à base de CIGS :

$$a = 2\sqrt{2}d_{(220)} \quad \text{Équation II-25}$$

$$c_{(112)} = \left(4 * \frac{1}{\frac{1}{d_{(112)}^2} - \frac{2}{a^2}} \right)^{1/2} \quad \text{Équation II-26}$$

$$c_{(116)} = \left(36 * \frac{1}{\frac{1}{d_{(116)}^2} - \frac{2}{a^2}} \right)^{1/2} \quad \text{Équation II-27}$$

$$c = \frac{c_{(112)} + c_{(116)}}{2} \quad \text{Équation II-28}$$

Les paramètres de maille des phases cristallines CuInSe_2 et CuGaSe_2 , c'est-à-dire des phases avec des taux de gallium $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ ($\text{GGI} = x$ dans $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$) de 0 et 1, sont connues et renseignées dans les fiches PDF de ces composés (040-1487 et 035-1100, respectivement). La Figure II-14 présente les paramètres de maille a et c des phases CIS et CGS en fonction du taux de gallium (GGI) en appliquant la loi de Végard.

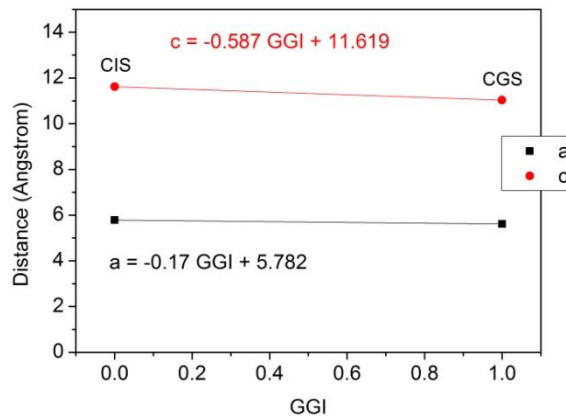


Figure II-14 : Evolution des paramètres de maille a et c de la phase chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ en fonction du taux de gallium « x ».

La Figure II-14 montre une diminution des paramètres de maille a et c entre les phases CIS et CGS. Les atomes d'indium et de gallium ont la même valence. L'atome de gallium est en revanche plus petit que l'indium. Ainsi, la substitution d'indium par du gallium dans une phase CIS engendre une diminution supposée linéaire de ces paramètres de maille a et c [55]. Il en résulte d'un déplacement des pics caractéristiques de XRD vers les hauts angles.

On est donc capable de calculer le taux de gallium dans la phase CIGS de l'absorbteur synthétisé à l'aide du calcul des paramètres de maille a et c déterminés par les Équation II-25 à Équation II-28 et des régressions linéaires de la Figure II-14 que l'on retrouve également dans la littérature [99][100].

Relation de Scherrer

La méthode de Scherrer relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des cristallites. Plus les cristallites sont petits, plus les pics sont larges. L'élargissement du pic L_{hkl} est donné par la relation de Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad \text{Équation II-29}$$

Avec : L_{hkl} = taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl)

K = constante

λ = longueur d'onde monochromatique

$\beta_{1/2}$ = largeur à mi-hauteur (radian)

2θ = angle de Bragg au sommet du pic

On prendra $K = 0.9$ et $\beta_{1/2}$ est corrigé de l'élargissement dû à l'appareillage, typiquement de 0.02° , déterminé à l'aide d'un échantillon de silicium.

Dans ce manuscrit, la taille des cristallites est calculée à l'aide de cette loi en prenant en compte l'hypothèse que les imperfections (déformations, micro-contraintes, dislocation, défauts...) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement des pics. Ainsi,

les valeurs obtenues ne sont pas exactes mais permettent de déterminer des tendances et de comparer les échantillons entre eux.

4.4. Glow Discharge – Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)

La GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, ou Spectrométrie à Décharge Luminescente en français) est une technique d'analyse qui permet de déterminer le profil de composition d'une couche mince, conductrice ou non, en fonction de la profondeur. Son principe est rappelé en ANNEXE D.

L'appareil est un GD Profiler 2 (Horiba Jobin Yvon). Les conditions de paramètres appliquées aux analyses sont une pression de 620 Pa dans la chambre d'analyse couplée à une puissance de 30 W, une fréquence de 3000 Hz et un rapport de cycle de 0.25 lors de l'analyse d'un précurseur d'oxyde de cuivre, indium et gallium et d'un précurseur métallique de CIG. Dans le cas de l'analyse d'un absorbeur CIGS, la pression est de 450 Pa, la puissance de 40 W, la fréquence de 3000 Hz et le rapport de cycle de 0.25. Ces conditions ont été choisies après l'analyse du profil des cratères d'érosion obtenus lors de tests préalables.

4.5. Chromatographie ionique en phase liquide

La chromatographie est une technique d'analyse dans laquelle les divers composants d'un échantillon dissout circulent au travers d'une colonne à des vitesses différentes. Cette différence de vitesses permet la séparation des éléments constituant l'échantillon et permet donc leur identification. Son principe est rappelé en ANNEXE E.

L'appareil utilisé est un chromatographe ionique DIONEX ICS 3000. Pour déterminer les temps de rétention des ions nitrates et nitrites, des solutions étalons de 5 mM de NaNO_2 et 5 mM de NaNO_3 ont été préparées. La Figure II-15 présente les courbes enregistrées par le chromatogramme après analyse de ces solutions étalons.

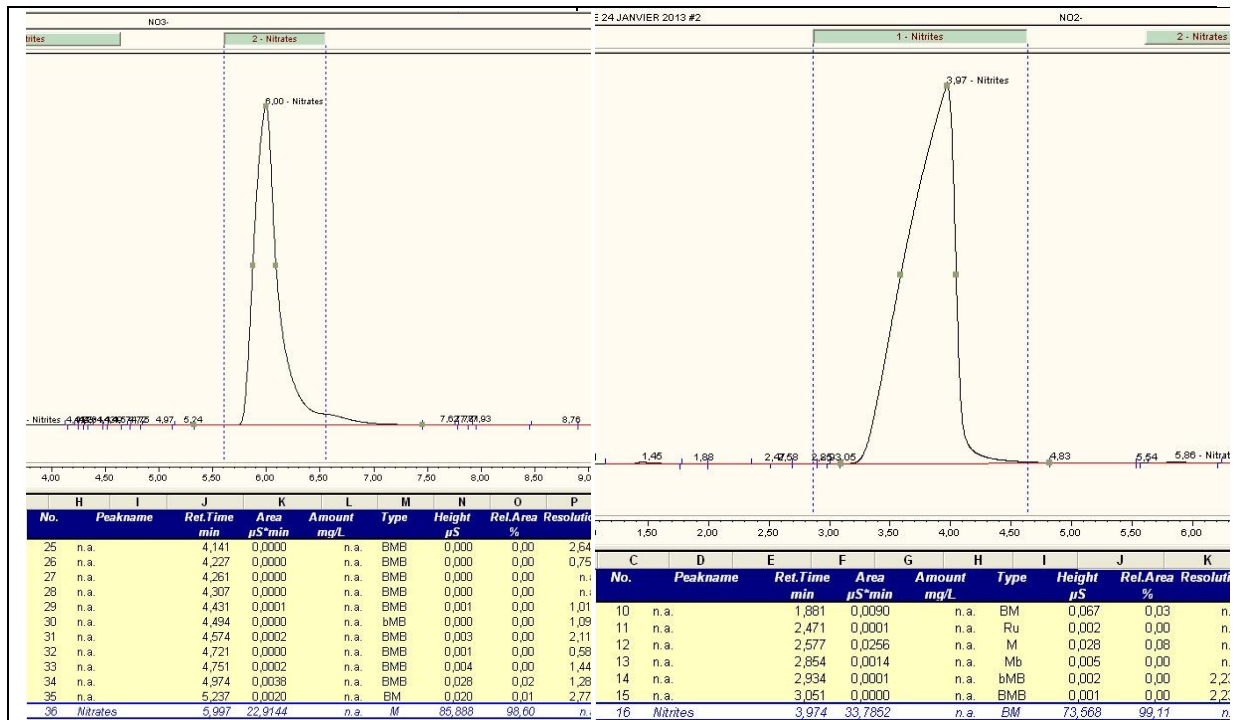


Figure II-15 : Chromatogramme ionique des solutions étalons de NaNO_2 (à gauche) et NaNO_3 (à droite) pour la détermination de leur temps de rétention.

Les résultats Figure II-15 montrent que les ions nitrites et nitrates ont des temps de rétention de 4 et 6 minutes respectivement. Ainsi, l'analyse par chromatographie ionique de la solution de dépôt permet de mettre en évidence la production d'ions nitrites pendant l'électrolyse. Afin d'éviter la saturation de la colonne par les ions nitrates présents en large excès dans l'électrolyte de dépôt, la solution est au préalable diluée par 20.

5. Caractérisation des cellules solaires

5.1. Caractéristiques J-V

La caractéristique courant-tension J-V des cellules solaires est mesurée sous illumination à l'aide d'un simulateur solaire. Cette mesure permet d'obtenir les paramètres caractéristiques tels que le rendement de conversion photovoltaïque η , le potentiel de circuit ouvert V_{oc} , le courant de court circuit j_{sc} , le facteur de forme FF. Ces différents paramètres seront décrits dans cette partie.

Les mesures sous illumination ont été réalisées à l'aide d'un simulateur solaire Spectra Nova Technologie (S-N CTC XS110-13) de classe AAA. La puissance incidente est fixée à $1000\text{W}/\text{m}^2$, et la température de l'échantillon à 25°C , avec une distribution spectrale correspondant au spectre AM 1.5. Il est calibré avec une cellule solaire à base de silicium pour simuler un spectre AM 1.5. Ce spectre correspond au spectre solaire au niveau de la mer après avoir traversé 1.5 fois l'épaisseur de l'atmosphère, soit un rayonnement possédant une inclinaison de 41.8° par rapport à l'horizon (ce qui est souvent le cas à des latitudes moyennes).

Le spectre reçu par la planète avant la traversée de l'atmosphère terrestre est noté AM 0. Ces spectres sont présentés dans la Figure II-16.

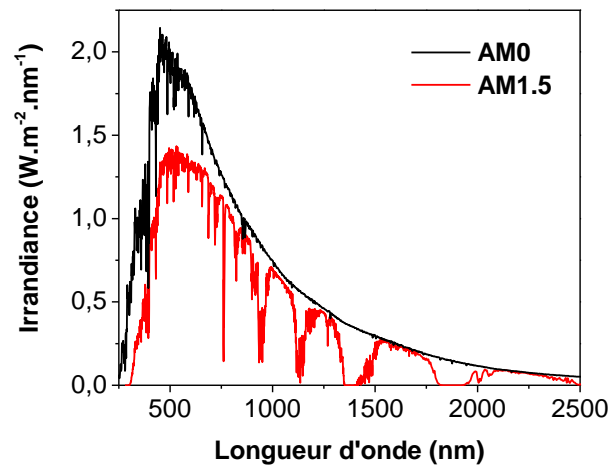


Figure II-16 : spectre solaire de référence AM0 (en noir) et AM 1.5 (en rouge) [101].

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

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad \text{Équation II-30}$$

Avec I_0 le courant de saturation, n le facteur d'idéalité, k la constante de Boltzmann, T la température (en K) et q la charge d'un électron.

Sous illumination, un photocourant I_{ph} est généré et s'oppose au courant d'obscurité :

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad \text{Équation II-31}$$

En règle générale, le courant I est rapporté à une surface donnée, ce qui correspond à une densité de courant J exprimée en mA.cm^{-2} . Les courbes de densités de courant-tension (J-V) d'une cellule solaire à l'obscurité et sous illumination sont présentées dans la Figure II-17 (courbes noires en pointillés et en traits pleins respectivement). Les courbes courant-tension sont mesurées avec quatre électrodes pour éviter les résistances de contact.

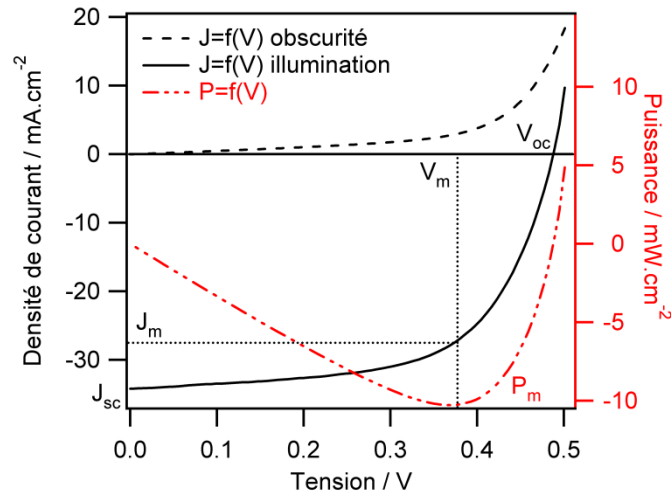


Figure II-17 : Courbes J-V d'une cellule solaire, de 0.1 cm² de surface, enregistrées à l'obscurité (trait en pointillés) et sous illumination (trait plein), et évolution de la puissance en fonction de la tension.

Sous illumination, le photocourant généré engendre un décalage de la courbe densité de courant-tension J-V vers des courants négatifs. Les caractéristiques J-V sous illumination permettent d'extraire les différents paramètres caractérisant la cellule solaire qui sont :

- La tension de circuit ouvert (V_{oc} , en volt) qui correspond au point d'intersection de la courbe J-V sous illumination avec l'axe des abscisses ($J = 0$).
- La densité de courant de court-circuit (J_{sc} , en mA.cm⁻²) qui correspond à l'intersection de la courbe J-V sous illumination avec l'axe des ordonnées ($V = 0$).
- Le point de fonctionnement ($V_m ; J_m$) pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale.
- Le facteur de forme (FF, en %) qui correspond au rapport entre la puissance maximale réellement délivrée par la cellule et la puissance maximale de la cellule. Le facteur de forme représente donc le rapport entre la diode réelle et la diode idéale. Il est défini par :

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} < 1 \quad \text{Équation II-32}$$

Le rendement de conversion photovoltaïque η correspond au rapport entre la puissance électrique maximale produite (P_m) et la puissance incidente reçue par la cellule P_{inc} .

$$\eta = \frac{|P_m|}{P_{inc}} = \frac{J_m V_m}{P_{inc}} \quad \text{Équation II-33}$$

D'après l'Équation II-32, le rendement de conversion η peut également être exprimé de la manière suivante :

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{inc}} \quad \text{Équation II-34}$$

5.2. Caractéristiques $\log(J) = f(V)$: modélisation par un circuit à deux diodes

La courbe de densité de courant-tension mesurée à l'obscurité (courbe en pointillée, Figure II-17) permet de qualifier la qualité de la jonction. Elle est utilisée pour déterminer d'autres paramètres de la cellule solaire comme le courant de saturation I_0 et les résistances série R_s et shunt R_{sh} . Pour ce faire, la courbe J-V à l'obscurité est modélisée en utilisant un circuit comprenant deux diodes selon l'Équation II-35 :

$$J = J_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V - R_s J)}{n_1 k T} \right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp \left(\frac{q(V - R_s J)}{n_2 k T} \right) - 1 \right) + \frac{V - R_s J}{R_{sh}} \quad \text{Équation II-35}$$

avec J_{01} et J_{02} les densités de courant de saturation à l'obscurité et n_1 et n_2 les facteurs d'idéalité fixés à 1 et 2 respectivement.

Le schéma équivalent de cette modélisation est représenté sur la Figure II-18 :

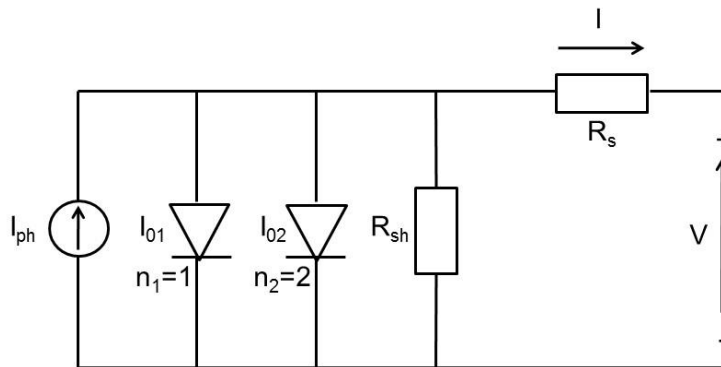


Figure II-18 : Schéma électrique équivalent

La densité de courant J_{01} concerne différents mécanismes de recombinaison :

- Les recombinaisons liées à la présence de défaut dans la zone quasi-neutre de l'absorbeur
- Les recombinaisons causées par la présence de défauts à l'interface CIGS/CdS

La densité de courant J_{02} représente les recombinaisons causées par les défauts présents dans la zone de charge d'espace.

La modélisation de la courbe J-V à l'obscurité est réalisée à l'aide d'un logiciel développé au sein du laboratoire. Les paramètres tels que J_{01} , J_{02} , R_s et R_{sh} sont extraits à partir de la courbe $\log(J) = f(V)$ tracée par le logiciel de modélisation et présentée dans la Figure II-19. Le trait noir correspond à l'ajustement de la courbe $\log(J) = f(V)$ à l'obscurité (les pointillés rouge correspondent aux données expérimentales, Figure II-19). La résistance shunt (R_{sh} sur la

Figure II-19) est calculée autour de $V = 0$ et la résistance série R_s aux hautes tensions. J_{01} et J_{02} représentent l'ordonnée à l'origine des courbes en pointillé bleu (Figure II-19) aux tensions intermédiaires.

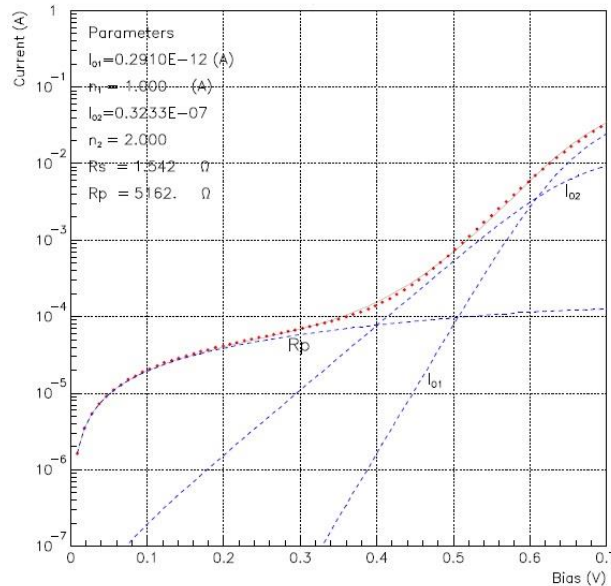


Figure II-19 : Modélisation de la courbe $\log(J) = f(V)$ enregistrée à l'obscurité.

5.3. Réponse spectrale

5.3.1. Principe

La réponse spectrale permet de mesurer le rendement quantique (QE pour *quantum efficiency* en anglais) d'une cellule solaire en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Le rendement quantique décrit la probabilité qu'un photon incident absorbé à une longueur d'onde donnée génère une paire d'électron-trou collectée par la cellule :

$$QE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{q\Phi_0(\lambda)} \quad \text{Équation II-36}$$

avec $J_{ph}(\lambda)$ le photocourant à la longueur d'onde λ , q la charge d'un électron, $\Phi_0(\lambda)$ le flux de photon incident par unité de surface.

On distingue deux types de rendements quantiques dans le cas de cellules solaires. Le rendement quantique externe (noté EQE), qui prend en compte les effets de pertes optiques (lumière non absorbée ou réfléchi), et le rendement quantique interne qui ne prend pas en compte les processus de réflexion. Dans ce manuscrit, seul le rendement quantique externe sera pris en compte.

En négligeant les phénomènes d'absorption dans la couche fenêtre CdS/ZnO et les recombinaisons aux interfaces telles que le contact arrière et l'hétérojonction, et si l'on considère une jonction n⁺p, l'expression du rendement quantique peut s'écrire de la façon suivante :

$$QE(\lambda) = 1 - \frac{\exp(-\alpha(\lambda)W)}{1 + \alpha(\lambda)L_n} \quad \text{Équation II-37}$$

avec $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption dans l'absorbeur, W la zone de charge d'espace et L_n la longueur de diffusion des électrons dans l'absorbeur. Pour un semi-conducteur de gap direct comme le CIGS, le coefficient d'absorption est relié à l'énergie hc/λ du photon :

$$\alpha\left(\frac{hc}{\lambda}\right) = A\left(\frac{hc}{\lambda} - E_g\right)^{1/2} \quad \text{Équation II-38}$$

avec A un coefficient dépendant du matériau (autour de 10^4 - 10^5 cm⁻¹) et E_g le gap (en eV).

La réponse spectrale permet de déterminer le gap E_g de l'absorbeur CIGS synthétisé. Pour des longueurs d'onde proche de celle de la bande interdite, l'absorption est faible. On peut alors considérer que $\alpha(\lambda)W \ll 1$ et que $\alpha(\lambda)L_n \ll 1$. L'Équation II-37 peut s'exprimer de la façon suivante :

$$QE \approx \alpha(\lambda)(L_n + W) \quad \text{Équation II-39}$$

et donc d'après l'Équation II-38, on a :

$$QE^2\left(\frac{hc}{\lambda}\right) \propto \left(\frac{hc}{\lambda} - E_g\right) \quad \text{Équation II-40}$$

Le gap E_g peut être déterminé par extrapolation linéaire aux faibles énergies de la courbe $QE^2=f(E)$.

5.3.2. Conditions expérimentales

La source lumineuse utilisée est une lampe halogène (W ou Xe) de 1000 W. Un monochromateur est utilisé pour la séparation du faisceau lumineux en faisceau monochromatique de longueurs d'onde différentes. Ce faisceau est ensuite séparé en deux : un faisceau est focalisé sur l'échantillon, l'autre est collecté par une référence pour connaître la puissance du faisceau incident. Deux détecteurs permettent la calibration de la machine avec un détecteur en silicium pour les longueurs d'ondes inférieures à 1100 nm et un autre en germanium pour les longueurs d'ondes supérieures.

6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées pour mener le travail de recherche. Nous avons également décrit les conditions pratiques utilisées pour mener les expériences afin de pouvoir transmettre ces pratiques pour de

Chapitre II. Généralités sur les techniques de synthèse et d'analyse

futures recherches sur ce sujet. En annexe sont donnés des éléments complémentaires concernant les méthodologies expérimentales.

Chapitre III. Electrodpôt d'oxydes/hydroxydes de Cu-In-Ga

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous chercherons à approfondir les mécanismes associés au procédé d'électrodeposition d'un précurseur d'oxyde de cuivre, indium et gallium en milieu nitrate, dans la prolongation de la thèse d'A. Duchatelet réalisée précédemment au sein du laboratoire [102].

Ce chapitre présente deux axes de recherches. Des études voltampérométriques ont été réalisées dans un premier temps pour la détermination du mécanisme réactionnel qui a lieu à l'interface de l'électrode pendant le dépôt électrolytique du précurseur d'oxyde de cuivre, indium et gallium (noté CIG). Elles ont été réalisées à l'aide d'une électrode disque-anneau afin d'identifier les produits intermédiaires et réactionnels de la réduction des nitrates pour établir la réaction exacte qui a lieu lors du dépôt.

Une seconde étude voltampérométrique a été réalisée afin de comprendre et d'identifier les conditions permettant la réaction de réduction des ions nitrates. Cette étude a été réalisée sur une électrode de molybdène et à l'aide d'une électrode disque-anneau dans un électrolyte contenant des cations de In^{3+} et/ou Ga^{3+} en absence d'ions Cu^{2+} .

2. Contexte de l'étude et bibliographie

2.1. Dépôt électrochimique d'oxyde et d'hydroxyde métallique

Le dépôt électrochimique d'oxyde et d'hydroxyde de métaux est une méthode bien établie aujourd'hui [80][103]. Elle est basée sur l'augmentation locale du pH provoquée par la réduction d'une espèce en solution qui engendre la précipitation de l'oxyde ou l'hydroxyde du métal sous forme insoluble. Les espèces les plus utilisées pour provoquer l'augmentation du pH sont les ions nitrates, utilisés très tôt pour la précipitation d'hydroxyde de cadmium pour l'imprégnation des batteries au cadmium. L'oxygène est également de plus en plus utilisé en particulier avec les travaux de D. Lincot *et al* concernant la découverte de la synthèse électrochimique de l'oxyde de zinc en 1996 [104][105][106]. La réaction globale de formation de l'oxyde de zinc est basée sur trois étapes : la réduction de l'oxygène dissout provoquant la formation d'ions hydroxydes à la surface de l'électrode, la précipitation de l'hydroxyde de zinc suivi à partir de 40°C de sa transformation en oxyde de zinc par déshydratation. Il est aussi possible d'utiliser du peroxyde d'hydrogène comme précurseur [107][108]. Enfin, les ions nitrates sont également très utilisés en particulier pour le ZnO à partir des travaux de Izaki et Omi [105][109]. Cependant, ces travaux sont pour la plupart consacrés à la formation d'oxyde ou d'hydroxyde simple (zinc, cérium, cadmium) et très peu de travaux concernent le dépôt d'oxydes multinaires comme par exemple le dépôt d'oxyde mixte de titane et de tungstène [110]. A notre connaissance, les travaux parmi les plus aboutis sont ceux réalisés au laboratoire dans le cadre de la thèse d'A. Duchatelet avec les oxydes mixtes de cuivre, d'indium et de gallium [111].

2.2. Dépôt d'oxydes de Cu, In et Ga par voie électrochimique

Le procédé de dépôt électrochimique d'une couche d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium en milieu nitrate a fait l'objet d'une première thèse au sein du laboratoire [102]. L'objectif de ce procédé est de déposer simultanément le cuivre, l'indium et le gallium sous leur forme d'oxyde/hydroxyde en générant une augmentation locale du pH par électrolyse. L'auteur s'est d'abord intéressé à la chimie des solutions en établissant des diagrammes de spéciation des différentes espèces. La Figure III-1 présente un diagramme de solubilité totale du cuivre, de l'indium et du gallium sous forme Cu(II), In(III) et Ga(III) pour une solution composée de 12 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 15 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 5 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à température ambiante.

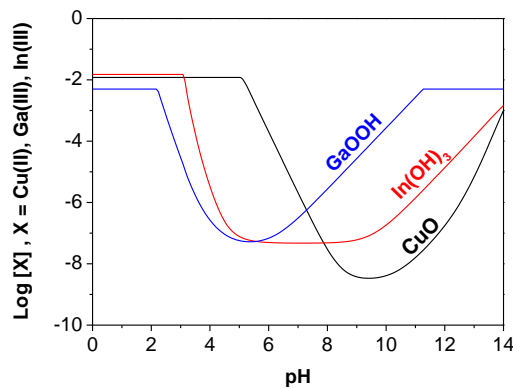


Figure III-1 : Diagramme de solubilité totale des ions Cu(II), In(III) et Ga(III) pour une solution composée de 12 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 15 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 5 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à température ambiante [102].

Cette figure montre que le pH initial de la solution électrolytique doit être inférieur à 2.2 pour éviter la précipitation d'oxy/hydroxyde de gallium. L'augmentation du pH à l'interface de l'électrode va permettre de déposer l'oxy/hydroxyde GaOOH à partir d'un pH de 2.2, l'hydroxyde $\text{In}(\text{OH})_3$ à partir de 3.2 et l'oxyde de cuivre CuO à partir de 5.5.

Dans ce travail, l'augmentation locale du pH est générée grâce à la réduction électrochimique des ions nitrates. La réduction des nitrates est dépendante de la nature de l'électrode. A. Duchatelet a montré que les nitrates ne se réduisent pas sur une électrode de molybdène. Seule la réduction des protons en dihydrogène est constatée. Il montre en revanche que leur réduction devient possible sur cuivre métallique ou bien sur molybdène mais en présence d'ions Cu^{2+} dans l'électrolyte.

La Figure III-2 présente des voltammogrammes réalisés dans des solutions de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (courbe noire, notée Cu), de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (courbe rouge, notée Cu-In), de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (courbe verte, notée Cu-Ga) et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (courbe bleue, notée Cu-In-Ga) dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8. Ces voltammogrammes ont été réalisés à 100 rpm.

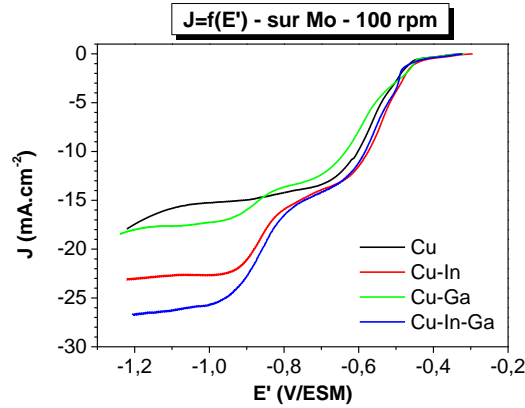


Figure III-2 : Voltammogrammes réalisés dans des solutions de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (courbe noire), de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (courbe rouge), de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (courbe verte) et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (courbe bleue) dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 ($v_b = 5\text{mV.s}^{-1}$, $\omega = 100$ rpm).

Le voltammogramme réalisé dans une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (courbe noire, Figure III-2) présente deux paliers de réduction. Le premier palier est attribué à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique à la surface de l'électrode :



Le deuxième palier et le plateau qui suit présentent une densité de courant proche de celle de la réduction des protons lorsque le voltammogramme est réalisé en absence de Cu^{2+} dans l'électrolyte. Aucun dégagement gazeux n'a été observé à la surface de l'électrode à l'apparition du deuxième palier. L'auteur attribue ce palier et ce plateau à la réduction des nitrates limitée par la diffusion des protons. En effet, la solution est en large excès de nitrate (0.1 M) par rapport aux protons ($10^{-1.8}$ M). L'augmentation locale du pH se fait donc au niveau du plateau de réduction, c'est-à-dire lorsque que la réaction de réduction est limitée par les protons. Ne connaissant pas avec exactitude le produit réactionnel de la réaction, la réaction de réduction des nitrates en nitrites est proposée :



En plus de la réduction de Cu^{2+} en cuivre métallique (R. III-1), les ions Cu^{2+} peuvent également se déposer sous forme d'oxyde au niveau du plateau de réduction des nitrates. On considérera pour simplifier la formation de CuO , mais en fonction du potentiel on peut également former du Cu_2O puis par réduction du cuivre :



Ainsi, la densité de courant limite de réduction au niveau du plateau peut s'exprimer de la façon suivante :

$$J_{\text{Totale}}^{\text{Lim}} = J_{\text{Cu}}^{\text{Lim}} + J_{\text{CuO}}^{\text{Lim}} + J_{\text{NO}_3^-}^{\text{Lim}} \quad \text{Équation III-1}$$

Avec : J_{Cu}^{Lim} , J_{CuO}^{Lim} et $J_{NO_3^-}^{Lim}$ les densités de courant limite issues des réactions **R. III-1**, **R. III-3** et **R. III-2**.

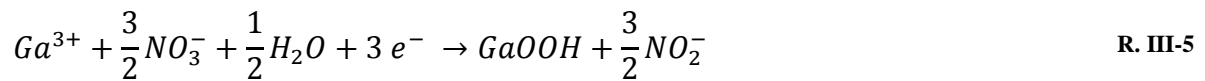
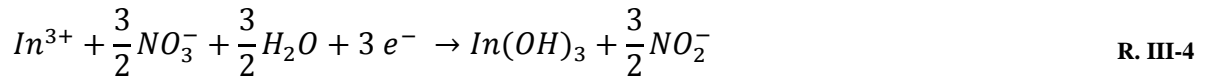
Les densités de courant limites peuvent s'exprimer d'après la relation de Levich de la manière suivante :

$$J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim} = 0,62 \times 2 \times \mathcal{F} \times D_{Cu^{2+}}^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times [Cu(II)] \times \omega^{1/2} \quad \text{Équation III-2}$$

$$J_{NO_3^-}^{Lim} = 0,62 \times 2 \times \mathcal{F} \times D_{H^+}^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times \frac{1}{2} [H^+] \times \omega^{1/2} \quad \text{Équation III-3}$$

avec F la constante de Faraday (en C.mol⁻¹), D le coefficient de diffusion de l'oxydant (en cm².s⁻¹), ν le coefficient de viscosité cinématique de l'électrolyte (en cm².s⁻¹) et ω la vitesse de rotation de l'électrode (en rad.s⁻¹).

En présence d'In³⁺ (courbe rouge, Figure III-2) ou de Ga³⁺ (courbe verte, Figure III-2), les voltammogrammes présentent un troisième palier de réduction dont l'intensité augmente linéairement avec leur concentration. Ce palier correspond à la réduction des nitrates limitée par la diffusion d'In³⁺ et de Ga³⁺. Cette réaction produirait des ions nitrites et des ions hydroxydes et permet la précipitation de In(OH)₃ et GaOOH :



Leurs densités de courants limites, exprimées d'après la relation de Levich, peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$J_{In(OH)_3}^{Lim} = 0,62 \times 3 \times \mathcal{F} \times D_{In^{3+}}^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times [In(III)] \times \omega^{1/2} \quad \text{Équation III-4}$$

$$J_{GaOOH}^{Lim} = 0,62 \times 3 \times \mathcal{F} \times D_{Ga^{3+}}^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times [Ga(III)] \times \omega^{1/2} \quad \text{Équation III-5}$$

En présence de Cu²⁺, In³⁺ et Ga³⁺ (courbe bleue, Figure III-2), l'augmentation de la densité de courant du troisième palier de réduction s'explique par la présence de In³⁺ et de Ga³⁺. La densité de courant totale peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$J_{Totale}^{Lim} = J_{NO_3^-}^{Lim} + J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim} + J_{In(OH)_3}^{Lim} + J_{GaOOH}^{Lim} \quad \text{Équation III-6}$$

avec : $J_{NO_3^-}^{Lim}$, J_{Cu}^{Lim} , J_{CuO}^{Lim} , $J_{In(OH)_3}^{Lim}$ et J_{GaOOH}^{Lim} les densités de courant issues des réductions **R. III-2**, **R. III-1**, **R. III-3**, **R. III-4** et **R. III-5**.

Ainsi, les dépôts de Cu ou de CuO, de GaOOH et de In(OH)₃ se font sous contrôle diffusionnel. Les rapports de compositions Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) peuvent être calculés à partir des équations suivantes :

$$\left(\frac{Cu}{In + Ga}\right)_{dépôt} = \left(\frac{D_{Cu^{2+}}^{2/3} \times [Cu(II)]}{D_{In^{3+}}^{2/3} \times [In(III)] + D_{Ga^{3+}}^{2/3} \times [Ga(III)]}\right)_{solution} \quad \text{Équation III-7}$$

$$\left(\frac{Ga}{In + Ga}\right)_{dépôt} = \left(\frac{D_{Ga^{3+}}^{2/3} \times [Ga(III)]}{D_{In^{3+}}^{2/3} \times [In(III)] + D_{Ga^{3+}}^{2/3} \times [Ga(III)]}\right)_{solution} \quad \text{Équation III-8}$$

Ce modèle est en accord avec les mesures expérimentales de composition. En jouant sur les concentrations, il est possible d'ajuster la composition des films à la valeur désirée en particulier le rapport Ga/(In+Ga) qui est difficile à obtenir lors de dépôts directs des métaux [12]. Cela illustre le grand intérêt de la voie oxyde.

Les hypothèses d'A. Duchatelet sont donc que le dépôt est initié par le dépôt de cuivre métallique selon la réaction **R. III-1**. Ce cuivre fraîchement déposé catalyserait la réduction des nitrates selon la réaction **R. III-2**, engendrant ainsi une augmentation locale du pH. Cette augmentation du pH va permettre aux oxydes de cuivre, d'indium et de gallium de précipiter.

2.3. Etude bibliographique de la réduction électrochimique des ions nitrates

La réduction des nitrates est un domaine très étudié pour différentes applications industrielles. Elle est étudiée dans l'industrie de traitements des eaux usées pour l'étape de dénitrification, en microbiologie pour la détection de nitrates dans des milieux complexes comme le sérum ou l'urine par exemple, ou encore pour la détection de micro-organismes, et dans la production industrielle de composés azotés comme l'ammoniaque, l'hydroxylamine ou le protoxyde d'azote.

Généralités sur la réduction des nitrates

Dans notre étude, la réduction des nitrates est utilisée pour augmenter le pH à la surface de l'électrode. Les différents mécanismes de réduction des nitrates, l'influence de la nature de l'électrode et du pH sur la réduction des nitrates seront discutées.

La Figure III-3 présente le diagramme potentiel-pH à l'équilibre du système azote-eau établi par Marcel Pourbaix [93]. Bien qu'ancien, ce diagramme reste un diagramme de référence utile à présenter.

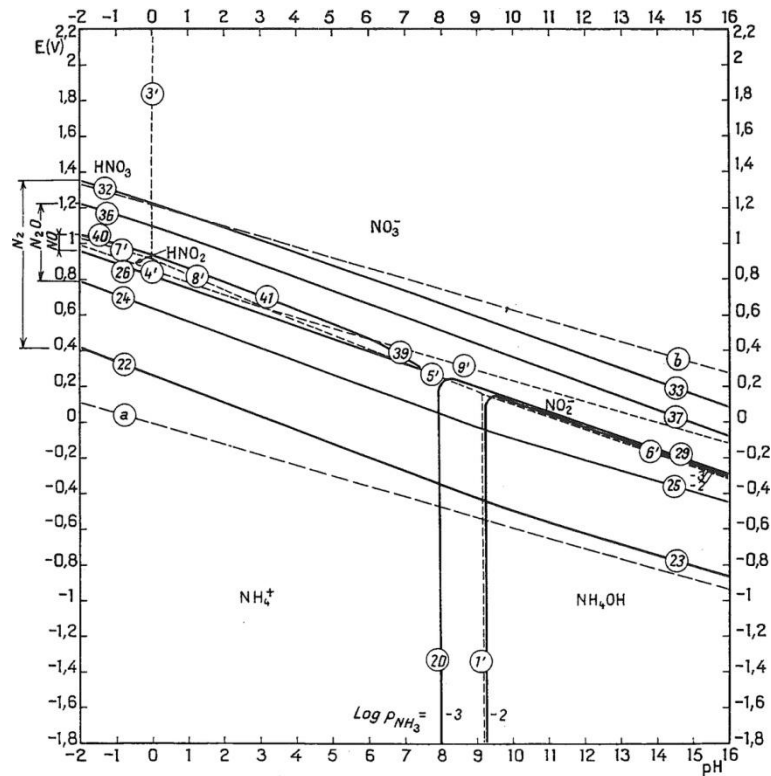


Figure III-3 : Diagramme potentiel-pH à l'équilibre du système azote-eau, à 25°C. Le potentiel est exprimé en V/ENH [93].

Les espèces azotées peuvent être sous forme solide, liquide, dissoute ou gazeuse. Les espèces dissoutes présentes dans le diagramme potentiel-pH sont l'ion nitrate NO_3^- (+V), l'acide nitrique HNO_3 (+V), l'ion nitrite NO_2^- (+III), l'acide nitreux HNO_2 (III), l'ion ammonium NH_4^+ (-III) et l'ammoniaque NH_4OH (-III) et les espèces gazeuses sont le dioxyde d'azote NO_2 ou N_2O_4 (+IV), le monoxyde d'azote NO (+II), le protoxyde d'azote N_2O (+I), le diazote N_2 (0) et l'ammoniaque NH_3 (-III).

Suivant les conditions de pH, la Figure III-3 montre que différentes réactions et produits de réactions sont possibles. Des travaux ultérieurs précisent ces réactions comme le montre la Figure III-4. Celle-ci présente les dérivés azotés issus de la réduction des nitrates en milieu acide et en milieu alcalin. Les intermédiaires réactionnels non visibles sur la Figure III-3 y sont représentés. Les potentiels standards d'oxydoréduction sont indiqués et les degrés d'oxydation sont rappelés.

De nombreux intermédiaires réactionnels sont possibles. En effet, on passe d'un degré d'oxydation +V pour les NO_3^- à -III pour l'ion ammonium NH_4^+ en milieu acide ou l'ammoniaque NH_4OH en milieu alcalin.

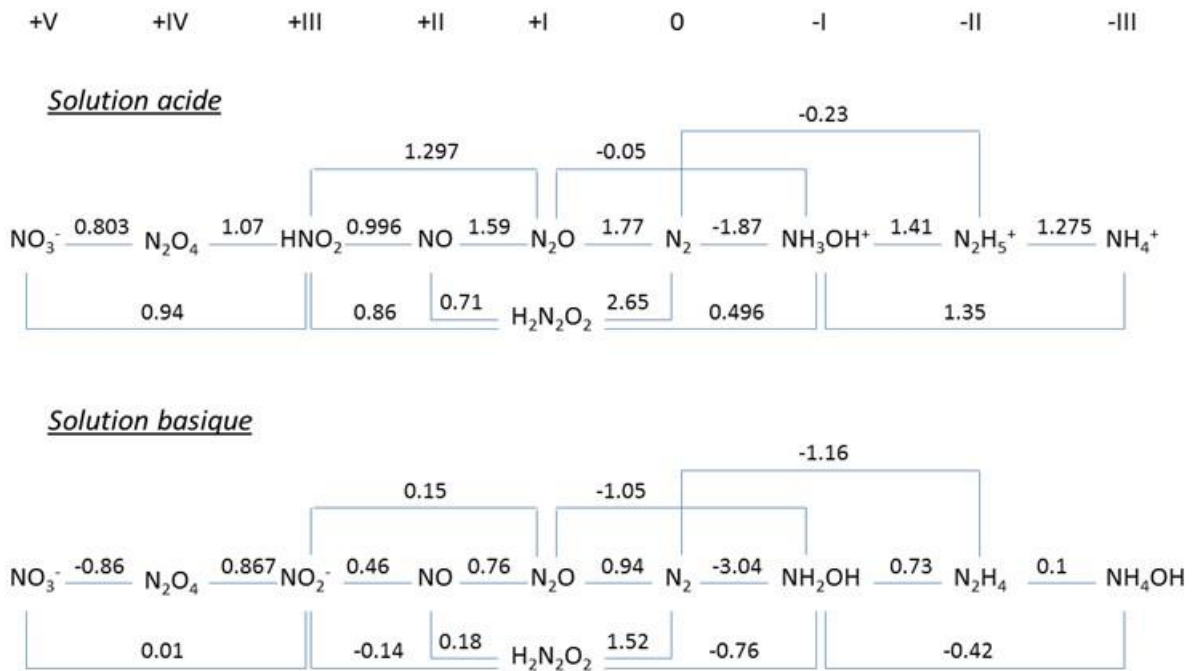
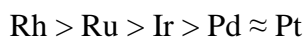


Figure III-4 : Dérivés azotés issus de la réduction des nitrates et potentiel standard d'oxydoréduction (exprimé en V/ENH) en milieu acide et alcalin [94].

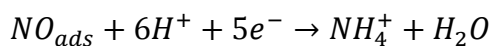
Réduction des nitrates sur différents matériaux d'électrode

La réduction des ions nitrates et le produit réactionnel final dépendent fortement du matériau d'électrode utilisé.

Différents matériaux d'électrodes monométalliques ont été étudiés pour la réduction électrochimique des ions nitrates comme l'aluminium [112], le plomb [113], le nickel [114][115], le fer [113][116], le cuivre [112][115][117][118][119][120] etc. L'efficacité de la réduction des nitrates diffère selon le matériau d'électrode utilisé. Dima *et al* [117] ont étudié l'influence de différents matériaux d'électrodes monométalliques sur la réduction des nitrates (0.1 M) en milieu acide (0.5 M de H₂SO₄). Ils ont constaté une forte dépendance de la densité de courant de réduction des nitrates avec la nature de l'électrode. L'activité électrocatalytique de la réduction des nitrates décroît de la manière suivante :



Ils ont montré que la réduction des nitrates en nitrites est l'étape cinétiquement déterminante. L'analyse de la solution après électrolyse avec des électrodes de Rh et de Pt montre l'absence de formation de produits réactionnels gazeux comme NO, N₂ ou N₂O. Ils expliquent que la forte adsorption de NO à la surface de l'électrode peut conduire à sa réduction électrochimique en NH₄⁺ :



R. III-6

Polatides *et al* [112] ont utilisé du Cu, Zn, Pb, Al, C, Pd, et du Sn₈₅Cu₁₅ comme matériaux d'électrodes mais en utilisant une cellule électrochimique à compartiments séparés. Après une électrolyse prolongée, ils ont mesuré la quantité d'ions nitrates consommés et identifié les produits formés. Dans tous les cas, la présence de NO₂⁻, NH₃, N₂ et une faible quantité de NO₂ et NO a été mise en évidence. Les électrodes qui présentent la meilleure activité électrocatalytique de la réduction des nitrates sont Al et le composé Sn₈₅Cu₁₅ avec respectivement 43 et 35.3 % de NO₃⁻ réduit en N₂.

Des électrodes bimétalliques comme Sn/Cu [112][121], Zn/Cu [122], Pd/Cu [123], Pt/Ti [124], etc...ont également été utilisées pour l'étude de la réduction électrochimique des ions nitrates. L'objectif est de combiner les propriétés de différents matériaux sur la catalyse électrolytique de la réduction des nitrates en une seule électrode. Le cuivre est, dans la majorité des études effectuées, associé avec un autre matériau d'électrode. En effet, le cuivre présente de grandes propriétés catalytiques pour la réduction des nitrates en nitrites. Le platine et le cuivre sont les matériaux d'électrodes les plus utilisés pour l'étude de la réduction des nitrates.

2.3.1. Réduction électrochimique des ions nitrates sur une électrode de platine

De nombreuses études sur la réduction des nitrates sur platine ont été réalisées en milieu acide. Deux mécanismes sont proposés qui dépendent des conditions expérimentales : un mécanisme direct de la réduction des nitrates à différentes concentrations, et un mécanisme indirect en présence d'acide nitrique (> 1 M) et d'ions nitrites dans un milieu fortement acide [124][125].

Safonova *et al* [126] et Dima *et al* [117] ont montré une faible activité de la réduction des nitrates sur platine. La réduction des nitrates a lieu à un potentiel proche du potentiel de réduction des protons. Safonova *et al* [126] expliquent que la réduction des nitrates sur platine dépend fortement du taux de recouvrement des protons adsorbés à la surface de l'électrode. Ainsi, un taux de recouvrement élevé empêche l'adsorption des nitrates et donc inhibe leur réduction électrochimique [117][125][126].

La réduction des nitrates sur platine dépend aussi du milieu, plus exactement du sel support utilisé. Dima *et al* [117] et Groot *et al* [125] ont montré l'influence des oxyanions perchlorate ClO₄⁻ et sulfate SO₄²⁻ sur la réduction des nitrates sur platine. Contrairement aux perchlorates, la forte adsorption des ions sulfates empêche l'adsorption des ions nitrates. A forte concentration, la réduction des ions nitrate devient possible et est comparable à l'utilisation d'ions perchlorate dans le milieu.

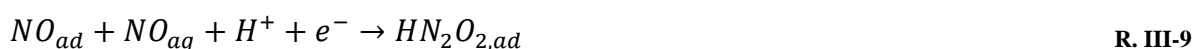
Le produit final de la réduction des nitrates sur platine dépend aussi de l'adsorption des intermédiaires réactionnels à l'interface de l'électrode. Des produits gazeux comme N₂ ou N₂O ne sont détectés par DEMS (spectroscopie de masse électrochimique) que pour des solutions concentrées en nitrate (> 1 M) et en acide (> 0.5 M) [127]. Pour des concentrations plus faibles en nitrate (0.1 M) mais fortement acide (0.5 M) [117], les produits gazeux N₂ et N₂O ne sont

pas détectés. Seule une faible quantité de NO adsorbée à l'interface de l'électrode de platine comme produit réactionnel de la réduction des nitrates est mise en évidence par DEMS [117].

L'étape déterminante est la réduction des nitrates en nitrites (R. III-2). Les nitrites sont rapidement réduits en NO qui présente une forte énergie d'adsorption (environ 200 kJ.mol⁻¹) et donc ne se désorbe pas facilement de la surface de l'électrode [117]. A des potentiels plus négatifs, les NO adsorbés se réduisent facilement en NH₂OH (R. III-7) ou NH₃ (R. III-8) :



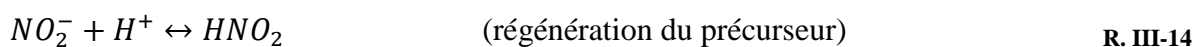
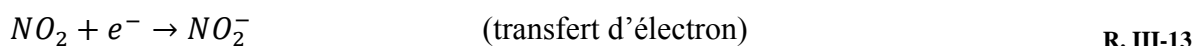
A forte concentration en ions nitrates, la formation de N₂O s'explique par la désorption de NO en solution [128] :



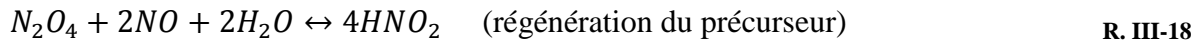
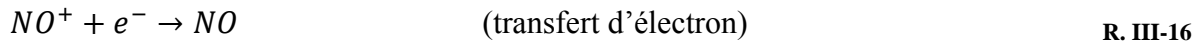
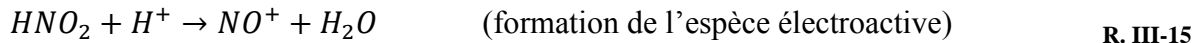
L'absence de N₂O et de N₂ (produit de la réduction électrochimique de N₂O) en solution à faible concentration en ions nitrates s'explique par le fait que les NO produits par la réduction des nitrates ne se désorbent pas de l'électrode et ne peuvent donc se trouver en solution pour former N₂O selon les réactions R. III-9 et R. III-10.

Vetter et Schmid proposent un mécanisme indirect de la réduction des nitrates sur platine. Ces mécanismes ont été résumés et expliqués par Groot *et al* [125] et Rutten *et al* [124]. Le mécanisme proposé est valable dans une solution fortement concentrée en NO₃⁻ en présence de HNO₂ et dans un milieu très acide. A forte concentration, l'acide nitrique est thermodynamiquement instable et se décompose en faible quantité en HNO₂, NO et NO₂ [125]. Le mécanisme de réduction des nitrates est considéré comme indirect car ils ne participent pas directement à la réaction. La petite quantité de HNO₂ formée est suffisante pour agir comme précurseur à la réduction des nitrates en formant des espèces électroactives. Ces espèces électroactives sont réduites et permettent la régénération du précurseur HNO₂ (processus autocatalytique).

D'après Vetter, l'espèce électroactive est NO₂ :



D'après Schmid, l'espèce électroactive est NO^+ :



Dans la littérature, l'ajout d'une faible concentration d'ions nitrites dans une solution de NaNO_3 1 M fortement acide permet la catalyse de la réduction indirecte des ions nitrates [125][124].

Dans la grande majorité des études réalisées, la réduction des nitrates est étudiée dans un milieu en large excès de protons par rapport aux ions nitrates ce qui ne correspond pas à nos conditions expérimentales.

2.3.2. Réduction électrochimique des ions nitrates sur une électrode de cuivre

D'après la thèse réalisée sur le dépôt d'oxyde de cuivre, indium et gallium [102], la précipitation des oxydes est initiée par le dépôt de cuivre métallique qui va permettre la réduction des nitrates. Il est donc indispensable d'étudier le comportement de la réduction des ions nitrates sur une électrode de cuivre.

La réduction des ions nitrates sur une électrode de cuivre dépend fortement du potentiel appliqué à l'électrode et du pH de la solution électrolytique. En effet, la réduction des nitrates génère une augmentation du pH à la surface de l'électrode lorsque la concentration en nitrate est en excès par rapport à celle en protons. C'est pour cette raison que la grande majorité des études réalisées se fait dans des milieux fortement acide ou basique. Le procédé utilisé dans nos études consiste à générer une augmentation du pH à l'interface de l'électrode. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement électrochimique des ions nitrates sur cuivre en milieu acide et alcalin.

En milieu acide, Pletcher *et al.* [118] ont montré la formation d'ammoniac NH_3 via la réduction des nitrates sur cuivre lorsque l'électrolyte présente un large excès de protons. Des études voltammétriques à différentes vitesses de rotation sur électrode à disque tournant et l'utilisation de la relation de Levich montrent que la réduction des nitrates est limitée par la diffusion. De Vooy *et al* [123] ont détecté la présence de NO en solution après réduction des ions nitrates sur cuivre. Contrairement à ce qui a été observé sur platine, aucune détection de N_2O ou de N_2 par DEMS n'est constatée dans la solution. Le mécanisme suivant est proposé :

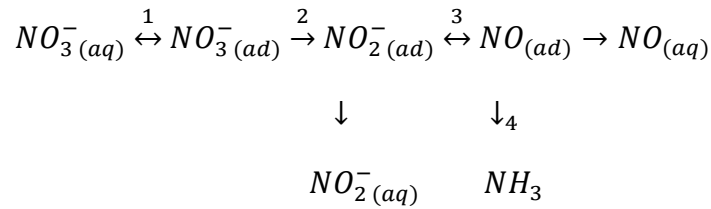


Figure III-5 : Mécanisme réactionnel de la réduction des nitrates sur cuivre en milieu acide d'après De Vooy *et al.* [123].

D'après ce mécanisme, la première étape (1) consiste en l'adsorption réversible des ions nitrates à la surface de l'électrode suivie de la réduction des nitrates en nitrites (2) :



Une partie des nitrites formés diffuse dans la solution, l'autre partie reste adsorbée à la surface de l'électrode. Les ions nitrites adsorbés se réduisent ensuite en NO (3) :



Une partie des NO formés diffuse dans la solution, l'autre partie reste adsorbée à la surface de l'électrode. A un potentiel plus négatif, les NO adsorbés à la surface de l'électrode de cuivre se réduisent ensuite en NH₃ (4) selon la réaction R. III-8.

En milieu alcalin (0.1 M de NaNO₃ dans 1 M de NaOH), Reyter *et al.* [120] proposent un mécanisme de réduction des nitrates en quatre étapes :

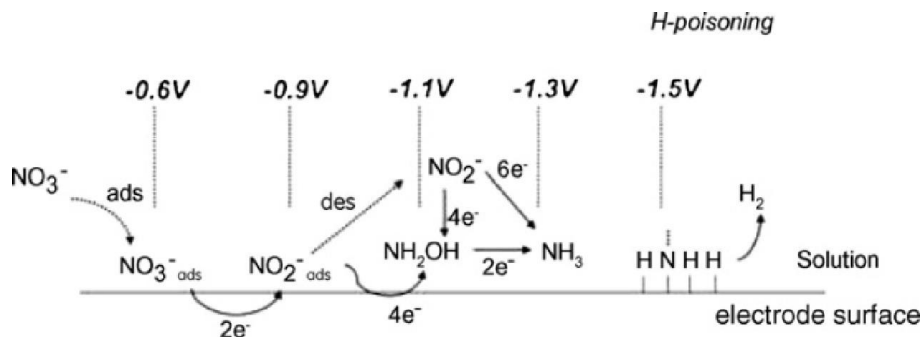


Figure III-6 : Mécanisme réactionnel de la réduction des nitrates sur cuivre en milieu alcalin d'après Reyter *et al.* [120]

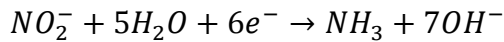
Comme en milieu acide, la première étape consiste en l'adsorption des ions nitrates à la surface de l'électrode. Cette première étape est suivie de la réduction des nitrates en nitrites, que les auteurs identifient comme étant l'étape cinétiquement déterminante :



La troisième étape correspond à la réduction des nitrites en hydroxylamine NH₂OH :



La quatrième étape correspond à la réduction des nitrites adsorbés en ammoniac NH_3 passant par un intermédiaire réactionnel NH_2OH , ou à la réduction des nitrites désorbés de la surface de l'électrode en NH_3 :

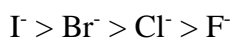


R. III-23

L'analyse de la solution par spectroscopie visible a mis en évidence la présence d'ions nitrites et de l'ammoniac. L'absence de la détection d'hydroxylamine indique qu'il s'agit d'un intermédiaire réactionnel rapidement réduit en NH_3 .

Ainsi, que cela soit en milieu acide ou alcalin, la nature du produit réactionnel de la réduction des nitrates détecté à l'anneau dépend du potentiel qui lui est appliqué.

Tout comme sur platine, la présence d'ions halogénures ou d'oxanions a une influence sur la réduction des nitrates sur cuivre. En effet, l'adsorption d'ions SO_4^{2-} empêche l'adsorption des ions nitrates et inhibe leur réduction électrochimique [123]. Pletcher et Poorabedi [118] ont étudié l'influence de différents ions halogénures sur la réduction des nitrates. Ils ont ainsi établi une échelle d'inhibition de la réduction des nitrates, qui est la suivante :



Plus la concentration en ions halogénures augmente, plus la réduction des nitrates a lieu à des potentiels négatifs. Ce phénomène s'explique par l'adsorption de ces ions sur le cuivre empêchant ainsi l'adsorption des ions nitrates à la surface de l'électrode.

3. Etude électrochimique du mécanisme réactionnel

Dans ce travail, l'étude du mécanisme réactionnel est réalisée à l'aide d'une électrode disque-anneau. L'utilisation de cette électrode a pour objectif de déterminer les produits intermédiaires et réactionnels de la réduction des nitrates afin d'apporter plus de précision sur son mécanisme. Cette électrode permettra également d'identifier les espèces consommées par les ions nitrates indispensables à leur réduction électrochimique.

Les études ont été réalisées dans des solutions électrolytiques composées de nitrate de cuivre (C), de nitrate de cuivre et d'indium (CI) ou de gallium (CG) et enfin de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium (CIG).

Afin d'identifier les courants de réduction ou d'oxydation mesurés à l'anneau, une étude détaillée a été réalisée au préalable dans une solution de nitrate et de nitrite de sodium.

3.1. Etude préliminaire à l'aide d'une électrode disque-anneau

L'objectif de cette étude préliminaire est de poser les bases de nos études. En effet, l'électrode disque-anneau est une électrode constituée d'un disque de platine et d'un anneau de

platine (notée Pt-Pt). Il est donc nécessaire d'étudier dans un premier temps le comportement des ions nitrates sur platine dans une solution ne contenant que des ions NO_3^- . Une étude est réalisée dans un second temps dans des conditions favorables à la réduction des nitrates à savoir sur un disque de cuivre électrodéposé ou sur disque de platine et en présence d'ions Cu^{2+} dans l'électrolyte. Le courant obtenu à l'anneau donnera des indications sur le mécanisme de la réduction des nitrates.

3.1.1. Conditions expérimentales

Les électrolytes étudiés dans cette première partie sont composés d'une solution de 1 M de perchlorate de sodium (NaClO_4) et de 1 M de perchlorate de sodium avec 0.1 M de nitrate de sodium (NaNO_3). Les solutions sont acidifiées à pH 1.8 avec de l'acide perchlorique concentré. Les ions perchlorates sont stables en solution et servent uniquement d'électrolyte support.

Dans un deuxième temps, la réduction des nitrates est étudiée à l'aide d'une électrode disque-anneau avec un disque de cuivre électrodéposé sur platine et d'un anneau de platine (Cu(ED)-Pt) et une électrode de Pt-Pt dans une solution de NaNO_3 0.1 M à pH 1.8. Une étude a également été réalisée à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt dans une solution 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8.

3.1.2. Etude en milieu perchlorate et nitrate de sodium sur une électrode disque-anneau de platine

La Figure III-7 présente une étude sur RRDE dans des solutions acides (pH 1.8) de NaClO_4 1M (Figure III-7 A) et 0.1 M de NaNO_3 dans 1 M de NaClO_4 (Figure III-7 B) enregistrée à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt. Un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un chronoampérogramme enregistré sur l'anneau à un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge).

On observe sur le voltammogramme du disque réalisé dans l'électrolyte composé de NaClO_4 (Figure III-7 A) la présence d'un pic de réduction à environ -0.82 V/MSE (pic 1). Ce pic est suivi d'un plateau de réduction. Un dégagement gazeux est observé à la surface du disque engendrant une fluctuation de la densité de courant à partir du potentiel du pic. L'apparition de ce pic et du plateau de réduction coïncide avec la détection d'un courant d'oxydation à l'anneau. Celui-ci suit l'allure du voltammogramme du disque. Cela indique que le produit de l'espèce réduite sur le disque se réoxyde à l'anneau. On obtient un voltammogramme sur le disque et une mesure de courant d'oxydation à l'anneau semblable lorsque l'on ajoute 0.1 M de NaNO_3 dans l'électrolyte (Figure III-7 B).

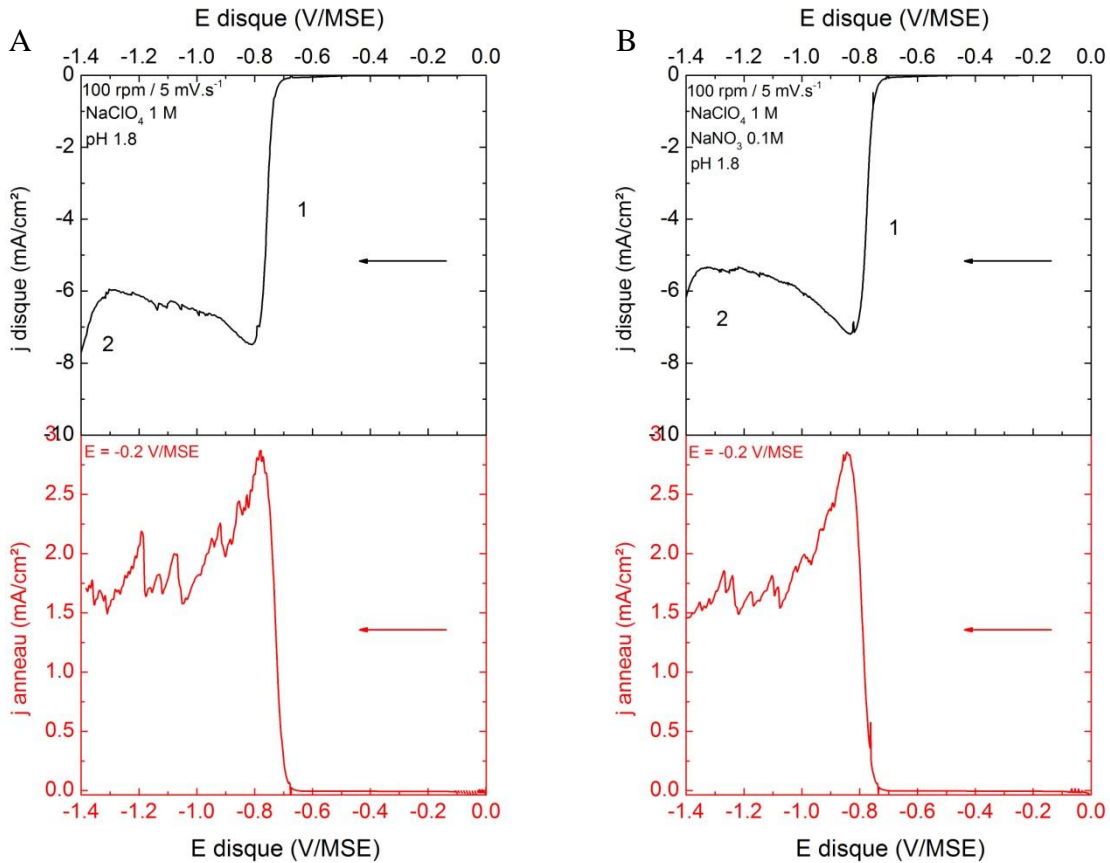
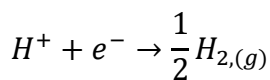


Figure III-7 : Analyse électrochimique des électrolytes NaClO₄ 1 M (A) et NaClO₄ 1 M + NaNO₃ 0.1 M (B) à l'aide d'une électrode disque-anneau en Pt-Pt : la courbe noire représente le voltammogramme enregistré sur le disque et la courbe rouge le chronoampéromètre enregistré sur l'anneau à un potentiel fixe de -0.2 V/MSE ($v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$; $\omega = 100 \text{ rpm}$).

Les protons sont les seules espèces qui peuvent être réduites dans l'électrolyte de NaClO₄. Le pic de réduction 1 obtenu sur le disque (Figure III-7 A) correspond à la réduction des protons en dihydrogène. Le plateau de réduction qui suit correspond à la densité de courant limitée par la diffusion des protons à la surface du disque :



R. III-24

Sous l'effet de la rotation de l'électrode, une partie du dihydrogène produit à la surface du disque diffuse dans la solution et une autre vers l'anneau. Le potentiel fixe appliqué à l'anneau (-0.2 V/MSE) est supérieur au potentiel de réduction des protons en dihydrogène sur l'électrode de platine (ici -0.82 V/MSE). Le dihydrogène produit sur le disque par la réduction des protons est alors réoxydé en protons à l'anneau engendrant un courant d'oxydation.

On observe le même phénomène après l'ajout de 0.1 M de NaNO₃ (Figure III-7 B). Les ions NO₃⁻ ne semblent donc pas être réduits sur le disque de platine, et seule la réduction des protons est observée. Le courant d'oxydation mesuré à l'anneau au potentiel du pic de réduction des protons sur le disque est lié à la réoxydation du dihydrogène. Plusieurs études ont en effet montré que l'adsorption des protons sur Pt empêche l'adsorption des ions nitrates et donc leur réduction [126][129][130].

3.1.3. Etude en milieu nitrate de sodium à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt et de Cu(ED)-Pt

La Figure III-8 présente une étude RRDE dans une solution acide (pH 1.8) de NaNO_3 0.1 M à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt (Figure III-8 A) et de Cu(ED)-Pt (Figure III-8 B). Un voltammogramme a été réalisé à 100 rpm sur le disque (courbe noire) et un chronoampéromètre a été enregistré sur l'anneau à un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge).

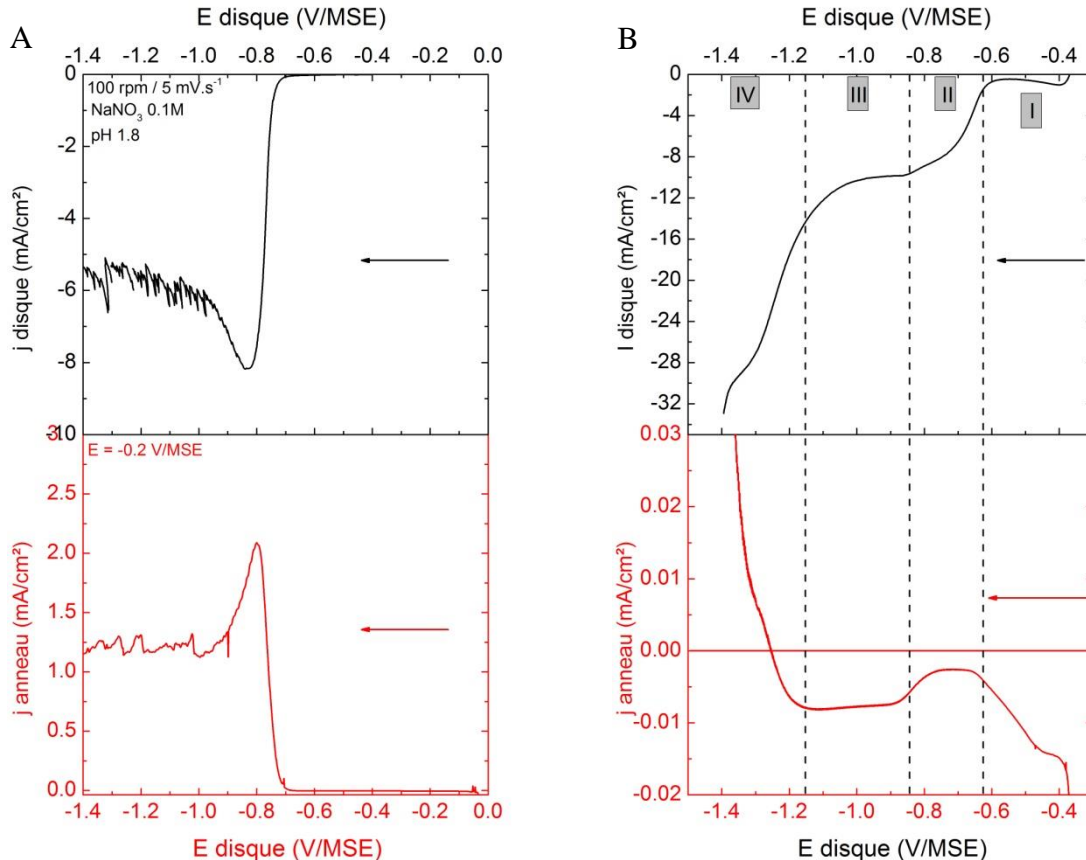


Figure III-8 : Analyse électrochimique d'un électrolyte acide (pH 1.8) de NaNO_3 0.1 M à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt (A) et de Cu(ED)-Pt (B); la courbe noire représente un voltammogramme sur le disque et la courbe rouge un chronoampéromètre sur l'anneau à un potentiel fixe de -0.2 V/MSE ($v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$; $\omega = 100 \text{ rpm}$).

La Figure III-8 A présente la même allure que la Figure III-7 B avec sur le disque le pic et le plateau de réduction des protons et sur l'anneau la densité de courant d'oxydation du dihydrogène produit sur le disque.

Le voltammogramme réalisé dans le même électrolyte mais avec un disque de cuivre électrodéposé présente plusieurs paliers de réduction (Figure III-8 B). Le voltammogramme commence à -0.37 V/MSE avec un premier palier de réduction (I) pour lequel la densité de courant diminue jusqu'à -0.6 V/MSE. Ce premier palier s'accompagne d'un courant de réduction à l'anneau dont l'intensité diminue en même temps que le palier de réduction sur le disque. On observe l'apparition d'un deuxième palier de réduction sur le disque à partir de -0.6 V (II) suivi d'un plateau de réduction (III). On constate à l'anneau une densité de courant de réduction constante qui augmente puis est de nouveau constante lorsque l'on atteint le plateau

de réduction III sur le disque. L'apparition du palier de réduction sur le disque (IV), à partir de -1.15 V, engendre une densité de courant d'oxydation à l'anneau.

En milieu acide et en présence d'ions nitrate, le cuivre se dissout par une réaction de corrosion en produisant des ions nitrites [131][132] :



Cette réaction se produit lors de l'immersion de l'électrode dans la solution. Le palier de réduction I de la Figure III-8 B correspond donc à la réduction du Cu^{2+} dissout au voisinage de l'électrode.

Au niveau du palier II et du plateau de réduction III, qui sont dans la gamme de potentiel de réduction des protons sur platine (Figure III-8 A), aucun courant d'oxydation à l'anneau n'est mesuré. On mesure en revanche un courant de réduction. Ce résultat indique que ce palier et ce plateau de réduction correspondent à la réduction des nitrates et non à la réduction des protons. L'absence de courant d'oxydation dans cette gamme de potentiel indique également qu'aucune production d'hydrogène n'a lieu à la surface du disque de cuivre électrodéposé. Ce résultat semble indiquer que les protons participent à la réaction de réduction des nitrates sur le disque.

D'après la littérature, la réduction des nitrates est possible sur cuivre métallique [117][118][119][120][131][133][134]. A. Duchatelet [102][111] a émis l'hypothèse que ce palier de réduction correspondrait à la réduction des nitrates avec les protons en nitrites :



La solution présente un large excès de nitrate (0.1 M) par rapport aux protons ($10^{-1.8}$ M). La réaction est alors limitée par la diffusion des protons à l'interface de l'électrode et explique la présence du plateau de réduction III et l'absence de courant d'oxydation à l'anneau. Le courant de réduction à l'anneau correspondrait alors à la détection d'un intermédiaire ou d'un produit réactionnel lié à la réduction des nitrates sur le disque.

3.1.4. Etude en milieu nitrate de cuivre à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt

La Figure III-9 présente une étude RRDE de la solution acide (pH 1.8) 13 mM de $Cu(NO_3)_2$ dans 0.1 M de $NaNO_3$ à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt. Un voltammogramme a été réalisé à 100 rpm sur le disque (courbe noire) et un chronoampérogramme a été enregistré sur l'anneau à un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge).

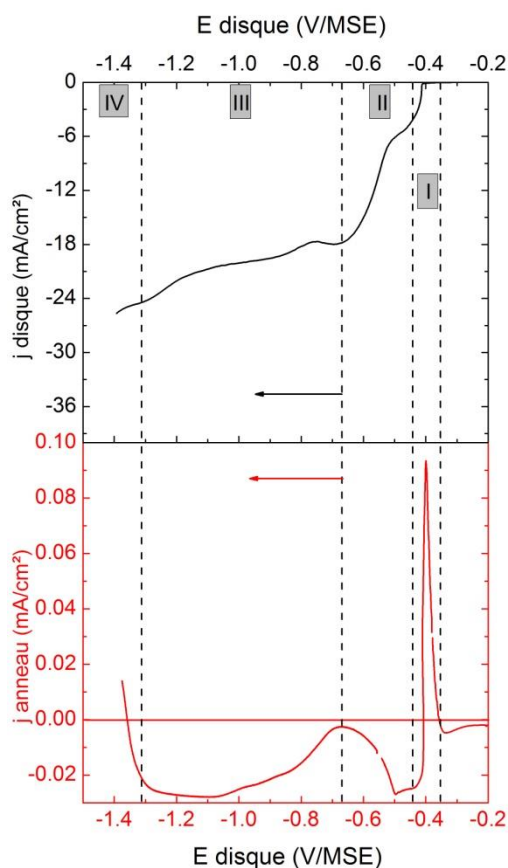


Figure III-9 : Analyse électrochimique d'un électrolyte acide (pH 1.8) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 13 mM dans 0.1 M de NaNO_3 à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt; la courbe noire représente un voltammogramme sur le disque et la courbe rouge un chronoampérogramme sur l'anneau à un potentiel fixe de -0.2 V/MSE ($v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $\omega = 100$ rpm).

Le voltammogramme réalisé sur le disque (courbe noire de la Figure III-9) présente plusieurs paliers de réduction. Dans la zone I, on observe la présence d'un palier de réduction sur le disque et un courant d'oxydation à l'anneau. Dans la zone II, on observe la présence d'un deuxième palier de réduction avec un courant de réduction à l'anneau qui diminue. Dans la zone III, on observe la présence d'un plateau de réduction avec un courant de réduction à l'anneau qui augmente avant de devenir constant. Dans la zone IV, on observe une augmentation de la densité de courant sur le disque et une diminution de la densité de courant à l'anneau.

Le premier palier de réduction de la zone I correspond à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique sur le disque de platine. La détection d'un courant d'oxydation à l'anneau indique que cette réaction de réduction passe par la formation de l'intermédiaire réactionnel Cu^+ . La réduction des ions cuivriques se fait donc d'après les réactions R. II-4 et R. II-5 présentées dans le Chapitre II.

Le palier et le plateau de réduction (II et III) correspondent à la réduction des ions nitrates. Comme précédemment, l'absence d'un courant d'oxydation à l'anneau dans cette gamme de potentiel indique que les protons sont consommés lors de la réduction des nitrates empêchant ainsi la formation de dihydrogène. On mesure en revanche un courant de réduction à l'anneau dans cette gamme de potentiel.

Une analyse par chromatographie ionique de la solution avant et après une électrolyse prolongée à -1.0 V/MSE a été effectuée et est présentée dans la Figure III-10. Ce potentiel se situe au niveau du plateau de réduction observé sur le disque (zone III) et donc au niveau de la mesure d'une densité de courant de réduction à l'anneau (Figure III-9).

Avant l'électrolyse à -1.0 V/MSE, l'analyse par chromatographie ionique montre uniquement la présence d'ions NO_3^- dans la solution (Figure III-10 A1 et A2). Après 5 heures et 30 minutes d'électrolyse à -1.0 V/MSE, l'analyse par chromatographie ionique met en évidence la présence d'ions nitrites NO_2^- dans l'électrolyte (Figure III-10 B1 et B2), en plus de la détection d'ions NO_3^- .

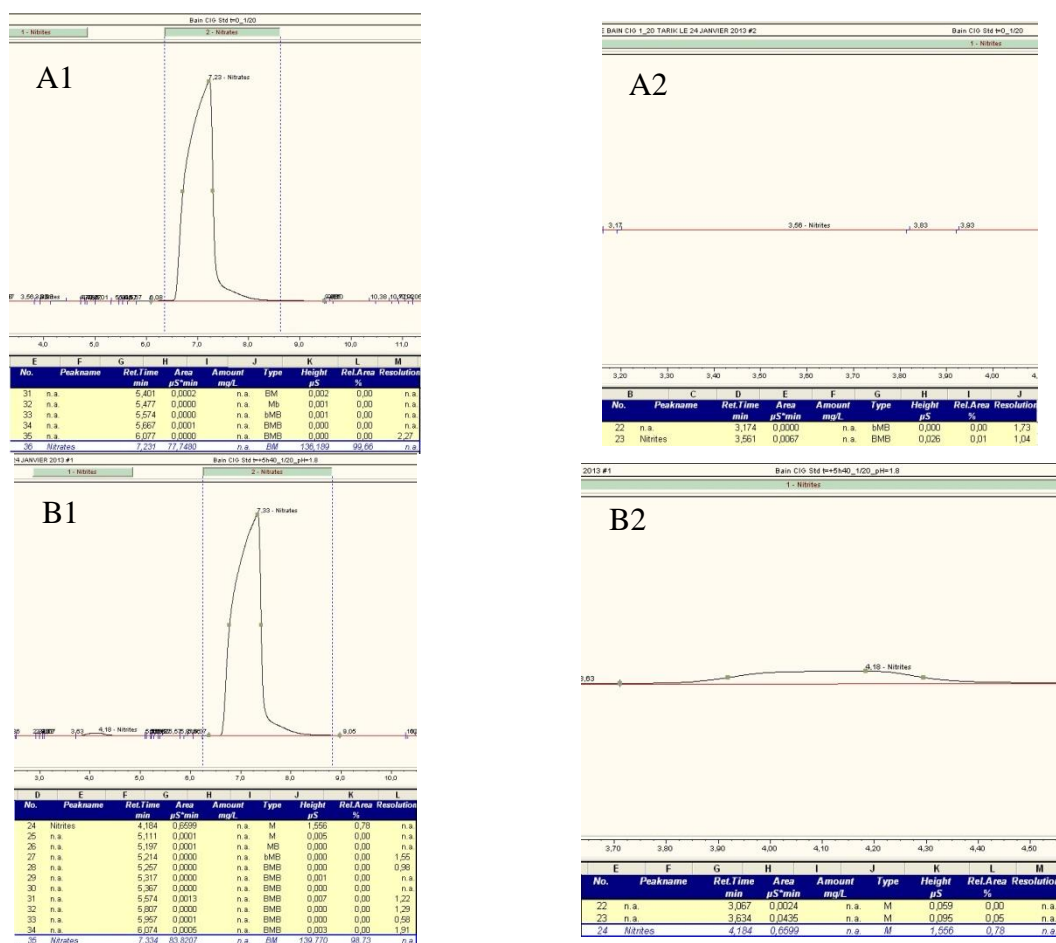


Figure III-10 : Analyse par chromatographie ionique de l'électrolyte dilué 20 fois avant (A1 et A2) et après une électrolyse prolongée à -1.0 V/MSE (B1 et B2).

3.1.5. Conclusion intermédiaire

L'étude RRDE montre que les nitrates se réduisent sur cuivre et sur platine en présence d'ions Cu^{2+} en consommant des protons. L'analyse par chromatographie ionique met en évidence la présence d'ions nitrites dans la solution après une électrolyse prolongée à

-1.0 V/MSE. La réaction de réduction des ions nitrates semble donc bien correspondre à la réaction R. III-2.

3.2. Etude en milieu nitrate et nitrite de sodium

Cette partie traite de l'étude de la réduction des ions nitrites NO_2^- par voltammétrie sur une électrode de travail en platine (Pt) et sur une électrode disque-anneau en Pt-Pt. Cette étude permettra de choisir les potentiels à appliquer à l'anneau pour mettre en évidence les produits intermédiaires et/ou réactionnels issus de la réduction des ions nitrates au potentiel de dépôt de la couche d'oxyde.

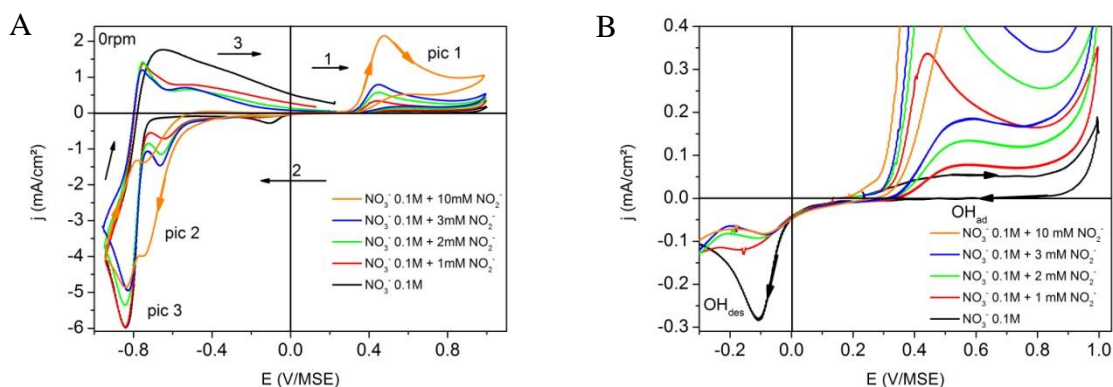
3.2.1. Conditions expérimentales

Les électrolytes étudiés dans cette partie sont composés d'une solution 0.1 M de nitrate de sodium (NaNO_3) ou d'une solution 0.1 M de nitrate de sodium contenant différentes concentrations en nitrite de sodium NaNO_2 . Les études se feront dans un premier temps en milieu acide (pH 1.8) et dans un deuxième temps en milieu alcalin (pH 11).

3.2.2. Etude électrochimique dans une solution de nitrite de sodium en milieu acide

- a. Etude électrochimique en milieu nitrate de sodium en présence de faibles concentrations en ions nitrites

Les Figure III-11 A et B présentent des voltammogrammes cycliques réalisés à 0 rpm sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide (pH 1.8) 0.1 M de NaNO_3 contenant de 0 à 10 mM de NaNO_2 . Les voltammogrammes ont été réalisés avec un balayage en potentiel dans le sens anodique du potentiel de circuit ouvert (OCP) à +0.9 V/MSE (étape 1), puis dans le sens cathodique jusqu'à -0.9 V/MSE (étape 2), puis un retour à l'OCP (étape 3). Les flèches dans la Figure III-11 A et B indiquent le sens de balayage. L'électrode de platine est polie entre chaque voltammogramme, afin d'enlever toute trace d'espèces adsorbées lors de chaque voltammogramme.



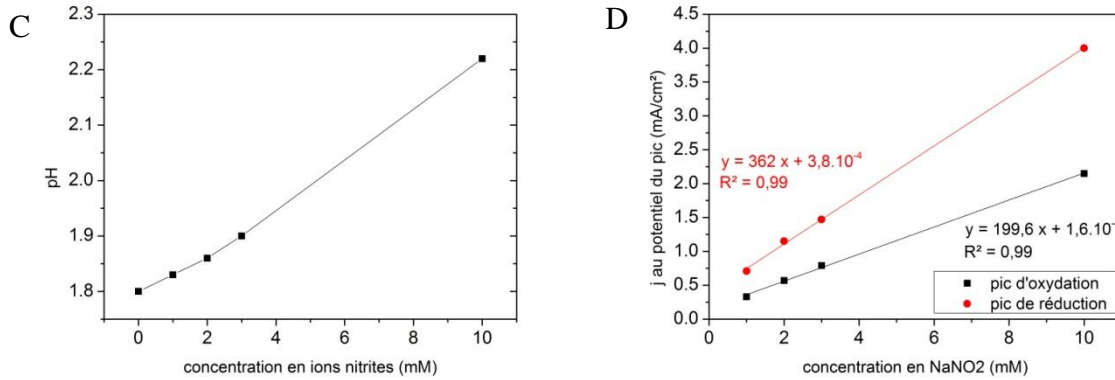
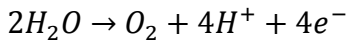


Figure III-11 : (A) Voltammogrammes dans le sens anodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide de NaNO_3 0.1M avec différentes concentrations en NaNO_2 allant de 0 à 10 mM ($v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 0 \text{ rpm}$). (B) Agrandissement local. (C) Evolution du pH en fonction de la concentration en NaNO_2 . (D) Evolution de la densité de courant du pic d'oxydation à 0.44 V/MSE (pic1) et de réduction compris entre [-0.65 ; -0.75] V/MSE (pic 2) en fonction de la concentration en NaNO_2 .

Le voltammogramme réalisé dans l'électrolyte acide contenant uniquement du NaNO_3 0.1 M (courbe noire, Figure III-11) présente (étape 1) un palier d'oxydation vers +0.4 V/MSE et un autre qui débute vers +0.9 V/MSE. Lors du balayage retour (étape 2), ce voltammogramme présente un premier pic de réduction à -0.11 V/MSE et un second pic à -0.84 V/MSE (pic 3). Le voltammogramme présente également un pic d'oxydation à -0.65 V/MSE lors du retour à l'OCP (étape 3).

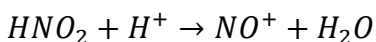
Les ions NO_3^- ne pouvant être oxydés, le pic d'oxydation observé vers +0.4 V/MSE en l'absence de NO_2^- (courbe noire, Figure III-11) provient de l'oxydation de la surface de l'électrode de platine [135][136]. Le palier d'oxydation à partir de +0.9 V/MSE est quant à lui attribué à l'oxydation de l'eau :



R. III-27

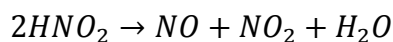
Lors du balayage retour, le pic de réduction observé à -0.11 V/MSE correspond alors à la réduction de la surface oxydée de platine [135]. Ce pic de réduction n'apparaît pas lorsque le voltammogramme est réalisé dans le sens cathodique, puisque le platine ne s'est pas oxydé. Le pic de réduction à -0.84 V/MSE (pic 3) est le pic de réduction des protons en dihydrogène et le pic d'oxydation à -0.65 V/MSE lors du balayage retour (étape 3) correspond à la réoxydation du dihydrogène adsorbé en protons.

Différentes concentrations de NaNO_2 ont été ajoutées dans l'électrolyte de NaNO_3 . L'évolution du pH de la solution à chaque ajout est présentée dans la Figure III-11 C. Celui-ci augmente avec la concentration en NaNO_2 . Le pKa du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ est de 3.3, ce qui signifie qu'à chaque ajout de NaNO_2 dans la solution électrolytique initialement à pH 1.8, il y a formation concomitante de HNO_2 non dissocié et donc une augmentation du pH. Notons que la formation de HNO_2 peut conduire en milieu acide à la formation de NO_2^- , NO^+ , NO_2 et NO [124]. Les ions NO^+ se forment par réaction entre l'acide nitreux et les protons :



R. III-28

et les espèces NO_2 et NO par la dismutation de l'acide nitreux [124][125] :



R. III-29

En présence de NaNO_2 dans l'électrolyte, on observe la présence d'un pic d'oxydation lors de l'étape 1 du voltammogramme (pic 1, Figure III-11 A) dont l'intensité augmente linéairement avec la concentration en NaNO_2 (courbe noire, Figure III-11 D). Le potentiel du pic augmente légèrement avec la concentration, de 0.44 V/MSE pour une concentration de 1 mM à 0.47 V/MSE pour 10 mM de NaNO_2 . Lors du balayage retour (étape 2), on constate également l'apparition d'un pic de réduction (pic 2, Figure III-11 A) dont l'intensité augmente avec la concentration en NaNO_2 (courbe rouge, Figure III-11 D). Ce pic de réduction se décale vers des potentiels plus négatifs avec l'augmentation de la concentration allant de -0.64 V/MSE pour 1 mM à -0.75 V/MSE pour 10 mM de NaNO_2 . On observe également une diminution progressive des pics de réduction à -0.11 V/MSE (pic OH_{des}) et à -0.84 V/MSE (pic 3) avec la concentration en NaNO_2 . On observe le même phénomène pour le palier d'oxydation présent lors de l'étape 3 jusqu'à une disparition complète en présence de 10 mM de NaNO_2 dans l'électrolyte.

L'augmentation linéaire de l'intensité du pic d'oxydation à 0.45 V/MSE (pic 1) avec la concentration en NaNO_2 indique que l'acide nitreux HNO_2 s'oxyde sur platine. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydation d'ordre 1. D'après le mécanisme réactionnel présenté en début de chapitre, l'acide nitreux peut s'oxyder en dioxyde d'azote NO_2 (R. III-30), ou en ions nitrates NO_3^- (R. III-31) :



Le coefficient de transfert de charge α de ces deux réactions peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857RT}{\alpha F} \quad \text{Équation III-9}$$

Avec E_p le potentiel du pic et $E_{p/2}$ le potentiel de demi vague.

Pour une réaction irréversible d'ordre 1 (du type $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ne^-$), la densité de courant varie linéairement avec la concentration de l'espèce oxydante :

$$j_p = (2.99 * 10^5) n^{3/2} \alpha^{1/2} C_{\text{Red}} D_{\text{Red}}^{1/2} v_b^{1/2} \quad \text{Équation III-10}$$

Le coefficient α estimé d'après le pic de réduction obtenu dans la solution contenant 10 mM de NaNO_2 est égal à 0.53. A l'aide de la pente de la courbe noire de la Figure III-11 D, du coefficient α calculé et de l'Équation III-10, le nombre d'électron n calculé est égal à 1.3.

On peut considérer qu'un électron est mis en jeu lors de la réaction d'oxydation à +0.4 V/MSE de l'acide nitreux en dioxyde d'azote NO_2 selon la réaction R. III-30 comme le propose également Wang *et al* [137].

Ainsi, l'acide nitreux peut être détecté sur platine. Lors de l'étude RRDE, la polarisation de l'anneau à un potentiel fixe proche de +0.4 V/MSE permettra de détecter HNO₂.

On constate lors du balayage retour (étape n°2), une forte diminution de l'intensité du pic de réduction à -0.11 V/MSE, pic caractéristique de réduction des oxydes de platine observé lors du balayage aller (étape 1, Figure III-11 B). L'oxydation de l'acide nitreux produirait du dioxyde d'azote NO₂ dont une partie serait fortement adsorbée à la surface de l'électrode de platine. Cette adsorption empêcherait l'oxydation du platine comme observé sur le voltammogramme en absence de NaNO₂. Ce phénomène a été observé dans une autre étude [126]. La diminution du pic de réduction des protons et de la réoxydation du dihydrogène s'explique en partie par l'ajout successif de NaNO₂ qui engendre une augmentation du pH de la solution et donc une diminution de la concentration en protons libre via la formation de HNO₂. L'intensité du pic de réduction à environ [-0.65 ; -0.75] V/MSE (pic 2) augmente avec la concentration en NaNO₂. Ce pic correspondrait à la réduction de HNO₂ ou à la réduction indirecte des ions nitrates, comme présenté dans la partie 2.3 du chapitre 2 (réaction R. III-11 à R. III-14 et R. III-15 à R. III-18) [125][124].

En comparant les pentes des courbes noire et rouge de la Figure III-11 D, on remarque que l'intensité du pic de réduction (2) est deux fois plus grande que l'intensité du pic d'oxydation (1). A l'aide de la pente de la courbe rouge de la figure Figure III-11 D, de l'Équation III-10 (avec α calculé et égal à 0.5) et en considérant que l'espèce électroactive est l'acide nitreux HNO₂, le calcul du nombre d'électrons n donne une valeur égale à 2. Ce pic pourrait provenir de la réduction de HNO₂ selon la réaction suivante :



Cette réaction consomme des protons et pourrait également participer à la diminution de l'intensité du pic de réduction des protons.

- b. Etude électrochimique en milieu nitrate de sodium en présence de fortes concentrations en ions nitrites

La Figure III-12 A présente les voltammogrammes réalisés à 0 rpm dans une solution 0.1 M de NaNO₃ avec des concentrations en NaNO₂ allant de 10 à 35 mM. Les voltammogrammes ont été réalisés avec un balayage dans le sens anodique de l'OCP à +1.0 V/MSE (étape 1), puis dans le sens cathodique jusqu'à -1.5 V/MSE (étape 2 et 3). Les flèches indiquent le sens de balayage. Le pH de la solution 0.1 M de NaNO₃ et 10 mM de NaNO₂ a été ajusté à 1,8. Le nitrite de sodium a ensuite été ajouté par incrément de 5mM dans la solution sans ajustement du pH. L'évolution du pH de la solution après chaque ajout est présentée dans la Figure III-12 B. Un dégagement gazeux a été observé lors des ajouts de NaNO₂.

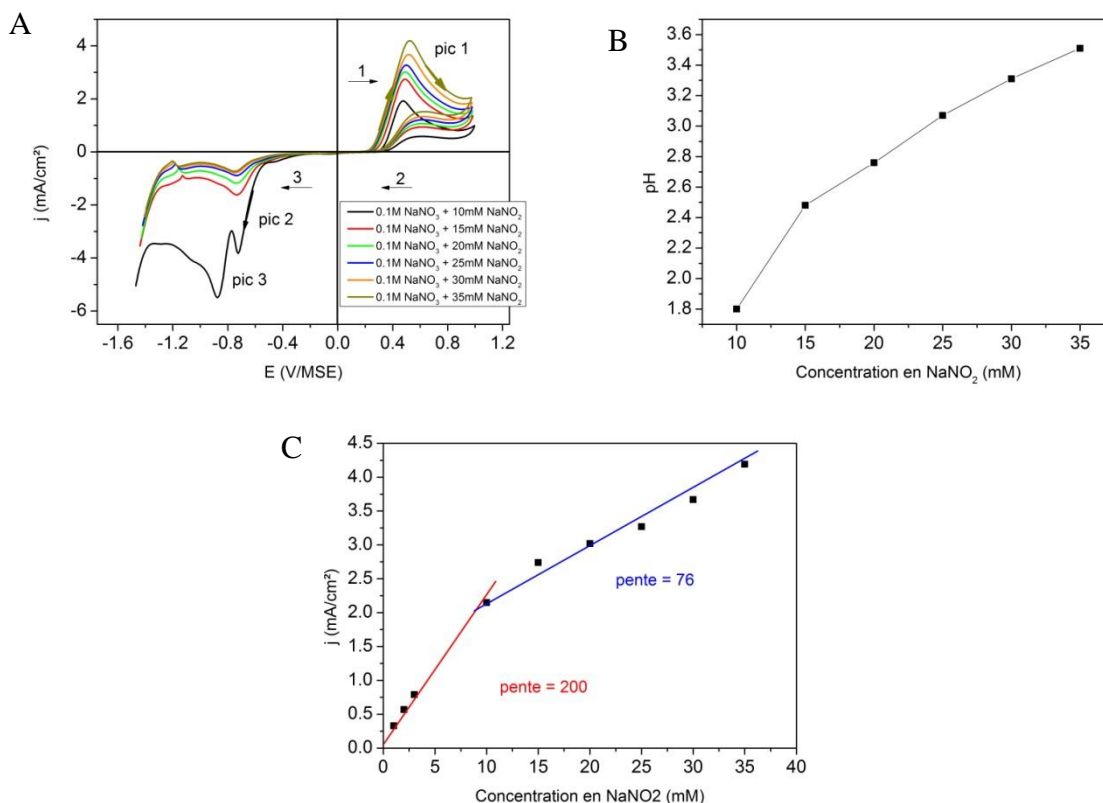


Figure III-12 : (A) Voltammogrammes dans le sens anodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide (pH 1.8) contenant 0.1 M de NaNO₃ et des concentrations en NaNO₂ allant de 10 à 35 mM ($v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ et $\omega = 0 \text{ rpm}$). (B) Evolution du pH en fonction de la concentration en NaNO₂ ajoutée dans la solution. (C) Evolution de la densité de courant du pic d'oxydation à 0.44 V/MSE en fonction de la concentration en NaNO₂.

Les voltammogrammes de la Figure III-12 A montrent une augmentation de l'intensité du pic d'oxydation (pic 1) avec la concentration en NaNO₂. Celle-ci est présentée en fonction de la concentration en NaNO₂ sur la Figure III-12 C. En comparant ces résultats à ceux obtenus en présence d'une faible quantité de NaNO₂, on remarque que l'évolution de la densité de courant du pic d'oxydation est moins rapide.

Lors du balayage retour (étape 3), on constate une forte diminution des pics de réductions de l'acide nitreux et des protons (pics 2 et 3 respectivement).

Le dégagement gazeux pourrait s'expliquer par la formation importante de NO₂ et de NO qui s'échappent de la solution. La faible évolution du courant d'oxydation peut s'expliquer par la perte de HNO₂ causée par la formation de ces gaz.

La forte diminution du pic de réduction de HNO₂ (pic 2) lors du balayage retour pourrait s'expliquer par la faible quantité de protons libres en solution participant à la réaction de réduction de HNO₂ (R. III-32). En effet, à chaque ajout de NaNO₂ dans la solution, la quantité de HNO₂ non dissocié formée augmente ce qui engendre une augmentation du pH de la solution (Figure III-12 B) et donc une diminution de la concentration en protons libres. On se trouve en effet dans la situation où l'acide nitreux est en excès par rapport aux protons contrairement aux concentrations utilisées lors de l'étude précédente. La réduction de HNO₂ selon la réaction R. III-32 serait alors limitée par les protons et pourrait expliquer la diminution progressive de l'intensité du pic de réduction (pic 2). De même la diminution de l'intensité du pic 3 (réduction

des protons) peut être expliquée par l'augmentation du pH et donc la diminution de la concentration en protons dans la solution.

La réduction de HNO_2 semble être fortement dépendante du pH de la solution électrolytique.

c. Etude électrochimique en milieu nitrate et nitrite de sodium en fonction du pH

La Figure III-13 présente les voltammogrammes réalisés à 0 rpm dans un électrolyte 10 mM de NaNO_2 dans 0.1 M de NaNO_3 à différents pH compris entre 1.8 et 10. La flèche indique le sens de balayage.

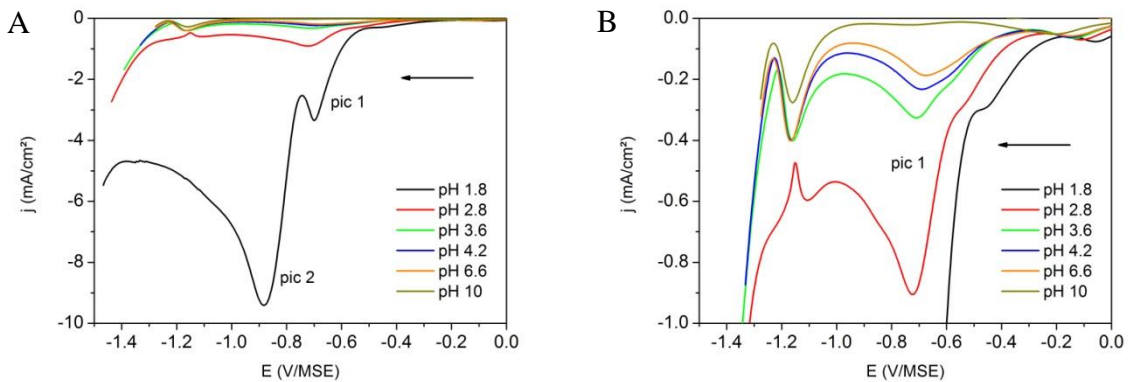


Figure III-13 : (A) Voltammogrammes dans le sens cathodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte contenant 10 mM de NaNO_2 dans 0.1 M de NaNO_3 à différents pH compris entre 1.8 et 10 ($v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $\omega = 0 \text{ rpm}$). (B) Agrandissement local.

On constate une forte diminution du pic de la réduction de HNO_2 (pic 1, Figure III-13 A et B) avec l'augmentation du pH jusqu'à une disparition complète à pH 10. Plus le pH augmente plus la concentration en proton libre diminue dans la solution, ce qui induit une diminution de la quantité de NO_2^- réduite à la surface de l'électrode. Ce résultat confirme que les ions nitrites ne peuvent se réduire sur platine en absence de protons dans l'électrolyte.

d. Détection des ions nitrites par électrolyse en mode potentiostatique

La Figure III-14 présente une chronoampérométrie réalisée à 100 rpm sur une électrode de platine dans une solution composée de 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 à un potentiel fixe de +0.4 V/MSE (Figure III-14 A) et -0.2 V/MSE (Figure III-14 B). Du nitrite de sodium NaNO_2 a été ajouté par aliquote de 1 mM au cours de la mesure.

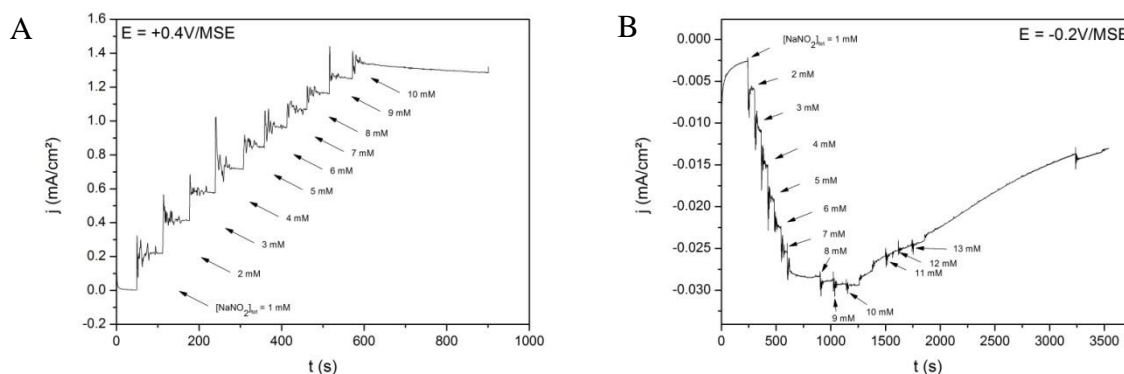


Figure III-14 : Chronoampérogramme enregistré à un potentiel fixe de $+0.4$ V/MSE (A) et -0.2 V/MSE (B) dans un électrolyte composé de 0.1 M de NaNO_3 avec ajouts successifs de NaNO_2 ($\omega = 100$ rpm).

La Figure III-14 A montre une augmentation de la densité de courant d'oxydation à chaque ajout de nitrite de sodium lorsque l'anneau est polarisé à $+0.4$ V/MSE. L'acide nitreux HNO_2 s'oxyde à l'électrode pour produire du NO_2 comme observé précédemment.

La Figure III-14 B montre une augmentation de la densité de courant de réduction jusqu'à 10 mM de NaNO_2 , lorsque l'anneau est polarisé à -0.2 V/MSE. Au-delà, la densité de courant diminue en valeur absolue et reste insensible à l'ajout supplémentaire de NaNO_2 dans la solution. Ce phénomène a été observé dans la Figure III-12. Le courant de réduction mesuré à ce potentiel correspond donc à la détection d'acide nitreux en milieu acide.

Cette étude confirme que l'acide nitreux s'oxyde et se réduit sur platine et que sa détection électrochimique, en milieu acide, est possible en imposant un potentiel fixe de $+0.4$ V/MSE (pour son oxydation) et -0.2 V/MSE (pour sa réduction).

3.2.3. Etude en milieu nitrate et nitrite de sodium en milieu alcalin

La Figure III-15 présente des voltammogrammes réalisés à 0 rpm sur une électrode de platine dans une solution 0.1 M de NaNO_3 à pH 11. Ces voltammogrammes ont été réalisés dans le sens cathodique de l'OCP à -1.5 V/MSE (étape 1), puis de -1.5 à $+1.0$ V/MSE (étape 2) et un retour de $+1.0$ V/MSE à l'OCP (Figure III-15 A) et dans le sens anodique de l'OCP à $+1.0$ V/MSE (étape 1), puis de $+1.0$ à -1.5 V/MSE (étape 2) et un retour de -1.5 V/MSE à l'OCP (Figure III-15 B).

La Figure III-15 A présente lors du balayage aller un palier de réduction à partir -1.05 V/MSE suivi d'une forte augmentation du courant de réduction à partir de -1.24 V/MSE. Ce palier de réduction correspond à l'adsorption des protons à la surface de l'électrode, et la forte augmentation qui suit à la réduction de l'eau. Aucun autre palier de réduction n'est observé, indiquant que les ions nitrates ne se réduisent pas sur platine en milieu alcalin. Lors du balayage retour, on distingue plusieurs paliers d'oxydation. Le premier pic d'oxydation à -1.3 V/MSE correspond à l'oxydation du dihydrogène produit lors de la réduction de l'eau. Le palier de réduction suivant à -0.8 V/MSE correspond à la désorption des protons. Le courant d'oxydation qui suit et le palier d'oxydation à $+0.56$ V/MSE correspondent aux étapes

d'adsorption des ions hydroxydes à l'électrode [135]. Enfin, le palier qui débute à +0.8 V/MSE correspond à l'oxydation de l'eau.

La Figure III-15 B présente, lors du balayage aller les deux paliers d'oxydation qui correspondent aux étapes d'adsorption des ions OH^- suivis d'une augmentation de la densité de courant attribuée à l'oxydation de l'eau. On observe lors du balayage retour l'apparition d'un pic de réduction à -0.7 V/MSE qui correspond à la désorption des ions OH^- adsorbés à la surface de l'électrode lors du balayage aller. En effet, ce pic n'apparaît pas quand le voltammogramme est réalisé dans le sens cathodique car l'adsorption des OH^- ne peut se faire que lorsque le voltammogramme débute par un balayage vers des potentiels positifs. On observe ensuite le pic d'adsorption des protons et le courant attribué à la réduction de l'eau. On remarque lors du balayage retour vers l'OCP un pic d'oxydation qui correspond à l'oxydation du dihydrogène.

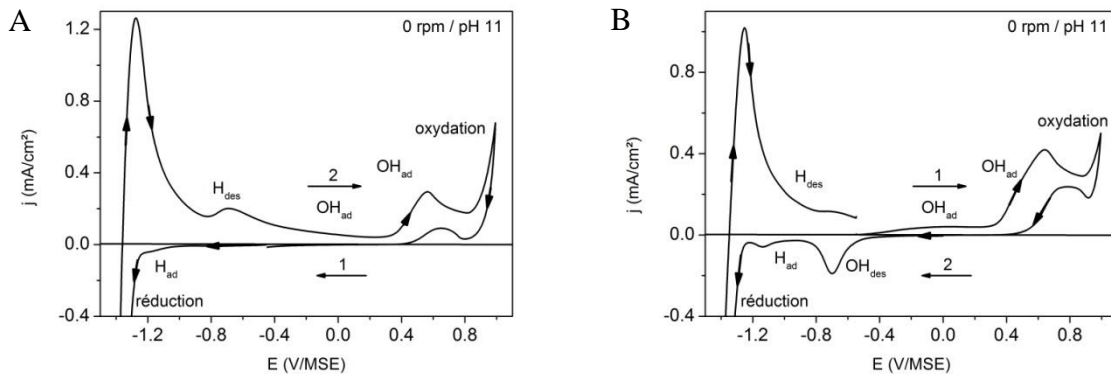


Figure III-15 : Voltammogrammes obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte de 0.1 M de NaNO_3 à pH 11 réalisé avec une vitesse de balayage égale à $v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, à 0 rpm, dans le sens cathodique (A) et dans le sens anodique (B).

La Figure III-16 présente des voltammogrammes réalisés sur une électrode de platine dans une solution 0.1 M de NaNO_3 à pH 11 (courbe en pointillés) et avec ajout de 10 mM de NaNO_2 dans la solution (courbe rouge). Ces voltammogrammes ont été réalisés dans le sens cathodique (Figure III-16 A) et dans le sens anodique (Figure III-16 B).

Le voltammogramme rouge de la Figure III-16 A se superpose au voltammogramme en pointillés lors du balayage aller. Cette observation indique que les ions nitrites NO_2^- ne se réduisent pas sur platine en milieu alcalin. On constate en revanche l'apparition d'un pic d'oxydation à +0.45 V/MSE lors du balayage retour (pic 1), ce qui signifie que les nitrites s'oxydent sur platine en milieu alcalin.

La Figure III-16 B montre, comme précédemment un pic d'oxydation à +0.45 V/MSE lors du balayage aller (pic 1). Lors du balayage retour, on observe l'apparition d'un pic de réduction de faible intensité à -0.2 V/MSE et à -1.2 V/MSE (pics 2 et 3 respectivement). On constate en revanche la disparition du pic caractéristique de la désorption des ions OH^- à -0.7 V/MSE. L'apparition de ces pics de réduction (pic 2 et 3) signifie qu'il s'agit de la réduction

d'espèces produites par l'oxydation des nitrites lors du balayage aller et probablement adsorbées à la surface de l'électrode.

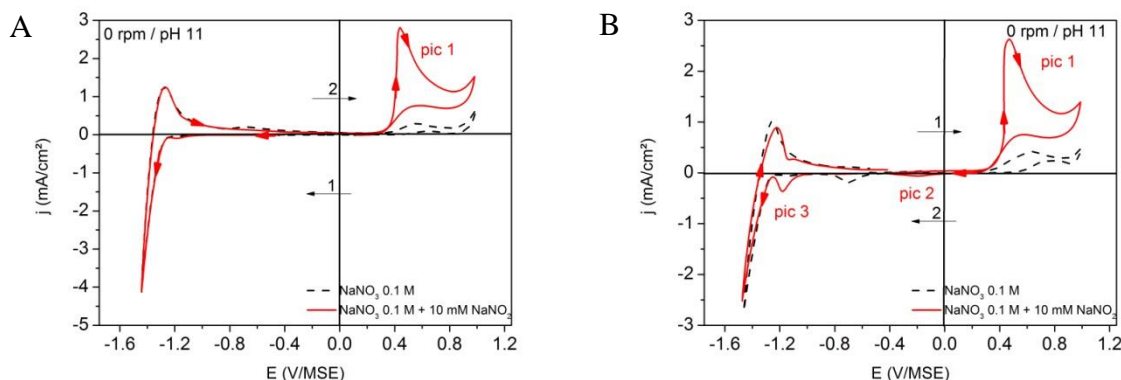
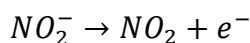


Figure III-16 : Voltammogrammes obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte de 0.1 M de NaNO₃ à pH 11 (courbe en pointillé) et avec 10 mM de NaNO₂ réalisé dans le sens cathodique (A) et dans le sens anodique (B) ($v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, à 0 rpm).

La Figure III-17 présente des voltammogrammes dans le sens anodique réalisés dans une solution 0.1 M de NaNO₃ avec différentes concentrations en NaNO₂ allant de 1 à 20 mM à pH 11. La Figure III-17 A présente les voltammogrammes complets, la Figure III-17 B un agrandissement entre [+0.4 ; -1.1] V/MSE, et la Figure III-17 C l'évolution de la densité du courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration en NaNO₂. Contrairement à l'ajout de NaNO₂ en milieu acide, aucun dégagement gazeux n'est observé.

Lors du balayage aller, les voltammogrammes montrent que la densité de courant du pic d'oxydation à environ +0.5 V/MSE augmente linéairement avec la concentration en NaNO₂ dans la solution (pic 1, Figure III-17 A). Le calcul du coefficient α à partir de l'Équation III-9 conduit à une valeur égale à 0.5. Le calcul du nombre d'électron à partir de l'Équation III-10 et de la pente de la courbe de la Figure III-17 C donne une valeur égale à 1.3. On peut donc considérer qu'un électron est mis en jeu lors de la réaction d'oxydation des ions NO₂⁻ et semble correspondre à l'oxydation de NO₂⁻ en dioxyde d'azote NO₂ :



R. III-33

On note également que la pente de la Figure III-17 C est identique à celle obtenue en milieu acide à faible concentration en NaNO₂. L'ajout de 15 et 20 mM de NaNO₂ dans la solution basique n'a aucune influence sur l'intensité du pic d'oxydation contrairement à ce qui a été observé en milieu acide. En effet, aucun dégagement gazeux n'a été observé à chaque ajout de NaNO₂ dans l'électrolyte basique.

Lors du balayage retour, on constate une diminution progressive du pic de désorption des ions OH⁻ à -0.7 V/MSE et l'apparition d'un pic de réduction à environ -0.2 V/MSE dont l'intensité augmente avec la concentration en NaNO₂ (pic 2, Figure III-17 A et B). Comme observé dans la Figure III-16 B, ce pic de réduction correspond à la réduction de l'espèce formée lors de l'oxydation des ions nitrites. Ainsi, ce pic pourrait correspondre à la réduction de NO₂. La faible intensité de ce pic de réduction et la diminution progressive du pic de désorption des

ions OH^- semblent indiquer qu'une partie des NO_2 produits par l'oxydation des nitrites NO_2^- est adsorbée à la surface de l'électrode empêchant l'adsorption des OH^- lors du balayage aller. Le NO_2 restant aurait diffusé dans la solution.

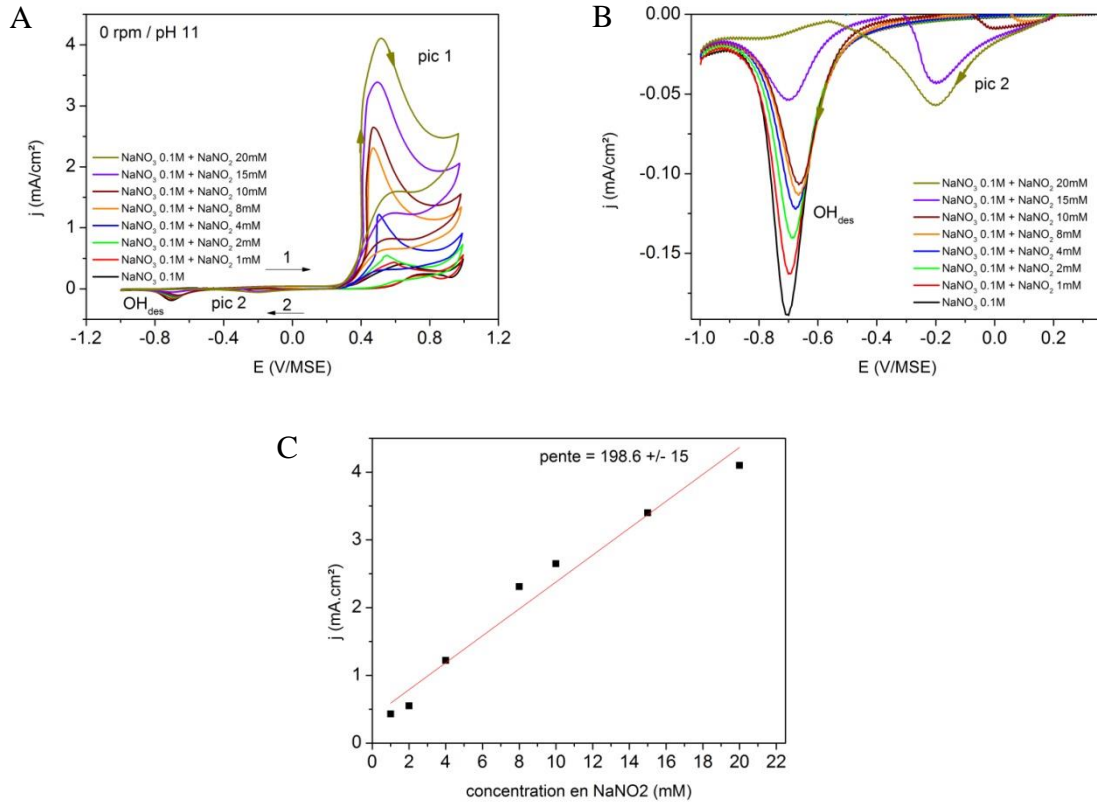


Figure III-17 : (A) Voltammogrammes dans le sens anodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte alcalin (pH 11) contenant 0.1 M de NaNO₃ et différentes concentrations en NaNO₂ allant de 0 à 20 mM ($v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ et $\omega = 0 \text{ rpm}$). (B) Agrandissement local. (C) Evolution de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration en NaNO₂.

La Figure III-18 présente une analyse électrochimique réalisée à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt dans une solution 10 mM de NaNO₂ dans 0.1 M de NaNO₃ à pH 11. Un voltammogramme a été réalisé sur le disque dans le sens anodique, une chronoampérométrie a été réalisée à l'anneau avec un potentiel fixe de -0.2 V/MSE.

Au début de l'analyse, aucun courant n'est mesuré sur le disque. De même à l'anneau polarisé à -0.2 V/MSE. On constate ensuite l'apparition d'un courant de réduction à l'anneau lorsque les nitrites s'oxydent sur le disque à partir de +0.2 V/MSE. Contrairement à ce qui a été observé en milieu acide, la présence d'ions nitrites en milieu alcalin n'engendre pas la mesure d'un courant de réduction à -0.2 V/MSE. L'apparition du courant de réduction à l'anneau indique que le produit de l'oxydation des nitrites au disque, en l'occurrence le NO_2 , est détectable sur platine à -0.2 V/MSE en milieu alcalin. Ce courant de réduction correspond au pic de réduction à -0.2 V/MSE observé dans la Figure III-17 B.

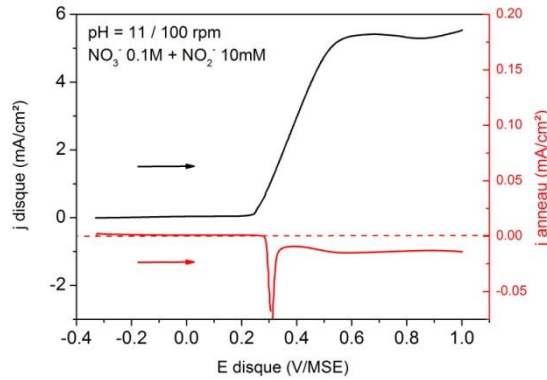


Figure III-18 : Analyse électrochimique dans un électrolyte composé de 10 mM de NaNO_2 dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 11 avec l'utilisation d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt : un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE a été appliqué sur l'anneau (courbe rouge) ($v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$; $\omega = 100 \text{ rpm}$).

Comme en milieu acide, les nitrites s'oxydent sur platine et peuvent être détectées à +0.4 V/MSE en milieu alcalin. Cette étude a montré que les nitrites ne se réduisent pas sur platine en milieu alcalin et ne peuvent être détectés à -0.2 V/MSE. En revanche, il est possible de détecter le dioxyde d'azote NO_2 à ce potentiel.

3.2.4. Conclusion intermédiaire

Cette étude a permis de mettre en évidence que les ions nitrites s'oxydent sur platine en milieu acide et en milieu alcalin. Ainsi, appliquer un potentiel fixe et positif, par exemple +0.4 V/MSE, permettra de détecter la production éventuelle d'ions nitrites sur le disque.

Lorsqu'un potentiel fixe de -0.2 V/MSE est appliqué à l'anneau, l'apparition d'un courant de réduction, en milieu acide, permettra de mettre en évidence la production d'acide nitreux HNO_2 sur le disque. En revanche, en milieu alcalin, l'apparition d'un courant de réduction indiquera la production de dioxyde d'azote NO_2 sur le disque.

3.3. Etude en milieu nitrate de cuivre (C)

Cette étude traite dans un premier temps de l'influence des nitrates NO_3^- sur la réduction des protons en dihydrogène. L'objectif est de montrer la consommation progressive des protons par les nitrates à travers la réduction des protons en dihydrogène sur le disque.

Cette étude traite dans un deuxième temps de l'influence des protons, et donc du pH de l'électrolyte, sur la réduction des nitrates. L'objectif est de confirmer que la réduction des nitrates est bien limitée par la diffusion des protons.

3.3.1. Conditions expérimentales

Dans le paragraphe 3.1.4 Chapitre III, on a montré que la réduction des nitrates est possible en présence d'ions cuivriques Cu^{2+} dans l'électrolyte. Le dépôt serait initié par l'électrodépôt

de cuivre métallique qui catalyserait la réduction des nitrates. Ce processus est semblable à la réduction des nitrates sur une électrode de cuivre métallique.

La première étude a été réalisée dans une solution 0.1 M de H_2SO_4 à pH 1.8 avec différentes concentrations de nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2$. Les ions nitrates sont ajoutés sous forme de nitrate de cuivre. Ainsi, pour 1mM de $Cu(NO_3)_2$, les ions Cu^{2+} et NO_3^- ont une concentration égale à 1 mM et 2 mM respectivement.

La deuxième étude a été réalisée dans une solution 13 mM de $Cu(NO_3)_2$ dans 0.1 M de $NaNO_3$ à différents pH.

3.3.2. Influence de la concentration en ions nitrates

La Figure III-19 A présente une analyse électrochimique réalisée à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt dans une solution acidifiée à pH 1.8 composée de 0.1 M de Na_2SO_4 avec différentes concentrations de $Cu(NO_3)_2$. Des voltammogrammes ont été réalisés sur le disque et des chronoampéromètres sur l'anneau à un potentiel fixe de -0.2 V/MSE. Ce potentiel doit permettre de détecter l'oxydation de H_2 et les produits intermédiaires ou réactionnels de la réduction des nitrates produits sur le disque tout en évitant le dépôt de cuivre métallique sur l'anneau ($E^\circ Cu^{2+}/Cu = -0.318$ V/MSE). La Figure III-19 B et C présente un agrandissement du courant mesuré à l'anneau entre -0.35 et -0.6 V/MSE (B) et entre -0.6 V/MSE et -1.4 V/MSE (C).

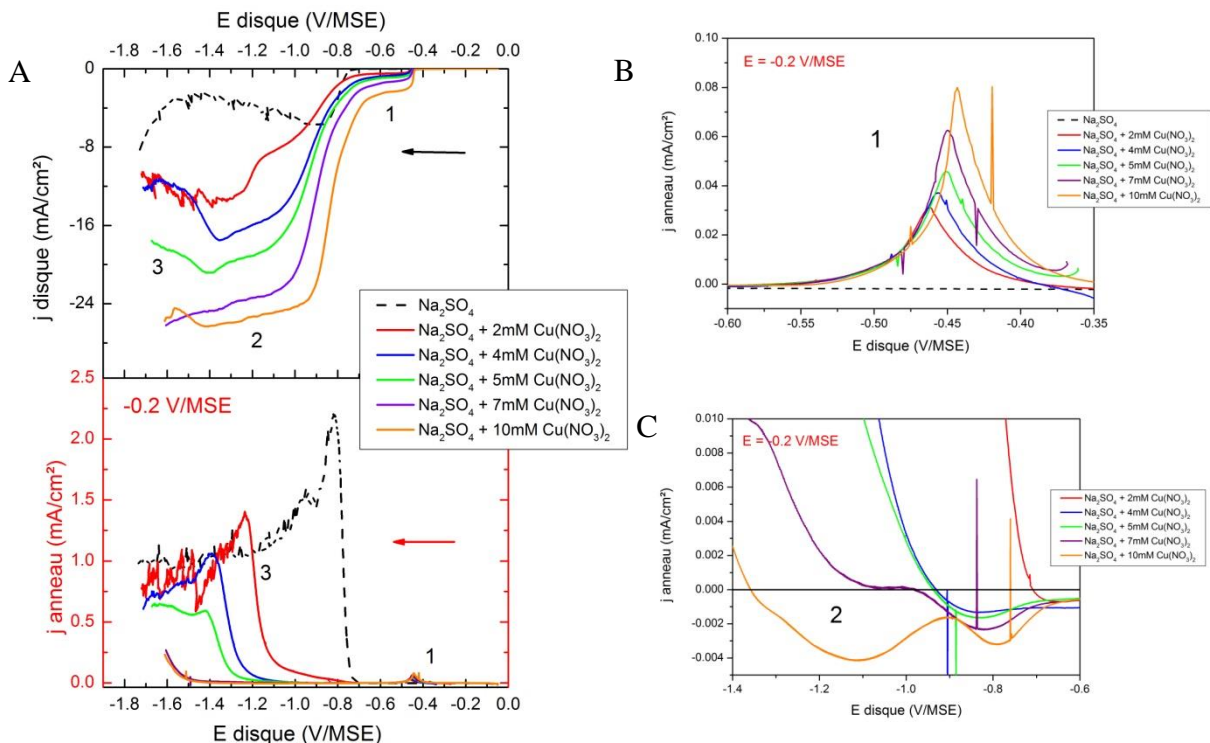


Figure III-19 : (A) Analyse électrochimique dans un électrolyte de 0.1 M de Na_2SO_4 à pH 1.8 et différentes concentrations en $Cu(NO_3)_2$ sur une électrode disque-anneau en Pt-Pt ; un voltammogramme a été réalisé sur le disque et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE a été appliqué sur l'anneau ($v_b = 5$ mV.s⁻¹ ; $\omega = 100$ rpm). (B) Agrandissement à l'anneau entre -0.35 et -0.6 V/MSE. (C) Agrandissement à l'anneau entre -0.6 et -1.4 V/MSE.

Le voltammogramme en pointillé de la Figure III-19 A a été réalisé dans une solution de Na_2SO_4 à pH 1.8. Le voltammogramme présente un pic de réduction à -0.88 V/MSE . Ce pic de réduction s'accompagne d'un courant d'oxydation à l'anneau. Comme on l'a vu en milieu acide de perchlorate de sodium (paragraphe 3.1.2, Chapitre III), seule la réduction des protons en dihydrogène peut avoir lieu dans ce milieu. Ainsi, le courant d'oxydation à l'anneau correspond à la réoxydation du dihydrogène produit par la réduction des protons sur le disque.

En présence de nitrate de cuivre dans la solution, les voltammogrammes présentent plusieurs paliers de réduction, en fonction de la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans la solution. Ils ont tous en commun le premier plateau de réduction qui débute à environ -0.45 V/MSE . La densité de courant au niveau de ce plateau de réduction augmente linéairement avec la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Figure III-20 A). Ce plateau s'accompagne d'un courant d'oxydation dont l'intensité augmente et apparaît à l'anneau à des potentiels de moins en moins négatifs avec l'augmentation de la concentration en nitrate de cuivre (Figure III-19 B). Un deuxième plateau de réduction apparaît ensuite (Figure III-19 A) et l'évolution de son intensité est présentée sur la Figure III-20 B. En présence de 2, 4 et 5 mM, les voltammogrammes présentent un troisième plateau de réduction, absent pour les concentrations plus élevées en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Le plateau n°1 correspond à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique sur le disque de platine. La détection d'un courant d'oxydation à l'anneau indique que cette réaction de réduction passe par la formation intermédiaire de l'ion cuivreux Cu^+ , comme présenté dans le Chapitre II. La réduction des ions cuivriques se fait donc en deux étapes selon les réactions R. II-4 et R. II-5 présentées dans le Chapitre II.

Le plateau de réduction n°3 s'accompagne de la mesure d'un fort courant d'oxydation à l'anneau. Ce plateau correspond à la réduction des protons en dihydrogène détecté à l'anneau par sa réoxydation en protons.

On constate une augmentation de l'intensité du plateau n°2 avec l'augmentation de la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans l'électrolyte (Figure III-20 B). De plus, le pic d'oxydation à l'anneau, correspondant à la détection de l'hydrogène, se décale vers des potentiels plus négatifs lorsque la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ augmente dans la solution et sa densité de courant diminue simultanément. Le plateau de réduction n°2 au niveau du disque correspond à la réduction des nitrates NO_3^- . La forte diminution du courant d'oxydation liée à la détection de dihydrogène à l'anneau indique que les protons participent à la réaction de réduction des nitrates. On mesure dans cette gamme de potentiel un courant de réduction très faible à l'anneau, uniquement visible sur l'agrandissement présenté sur la Figure III-19 C, qui augmente avec la concentration (Figure III-19 C). Ce courant semble être lié à la détection de produits intermédiaires et/ou réactionnels formés lors de la réduction des nitrates sur le disque. D'après le paragraphe 3.2, Chapitre III, il pourrait s'agir de la détection des nitrites ou de NO_2 .

La Figure III-20 B présente l'évolution de la densité de courant de ce plateau en fonction de la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. L'augmentation de la densité de courant avec la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ est linéaire jusqu'à 7 mM et tend à se stabiliser à partir de 10 mM, ce qui correspond à une concentration de 20 mM en ions nitrates dans la solution. La quantité de protons dans la solution commence à devenir insuffisante pour la réduction des nitrates. Ainsi,

plus la concentration en nitrate augmente, plus les protons sont consommés ce qui engendre une augmentation du pH à la surface de l'électrode. On se trouve donc en milieu alcalin à la surface de l'électrode dès l'apparition du deuxième plateau lorsque l'on est en excès de nitrate par rapport aux protons. Avec la détection d'un courant de réduction à l'anneau polarisé à -0.2 V/MSE, l'une des réactions possible est la réduction des nitrates en dioxyde d'azote :

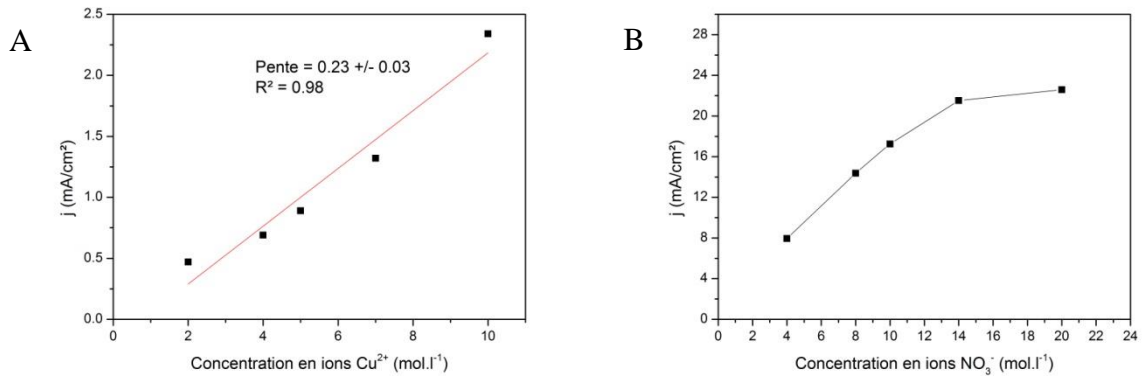
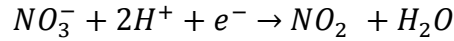


Figure III-20 : Evolution de la densité de courant du plateau 1 en fonction de la concentration en Cu^{2+} (A) et du plateau 2 en fonction de la concentration en NO_3^- (B).

3.3.3. Influence du pH sur la réduction des nitrates

La Figure III-21 présente une analyse électrochimique à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt réalisée dans une solution 13 mM de $Cu(NO_3)_2$ dans 0.1 M de $NaNO_3$ à différents pH. Un voltammogramme a été réalisé sur le disque et un chronoampérogramme a été enregistré sur l'anneau à potentiel fixe de +0.4 V/MSE (Figure III-21 A) et -0.2 V/MSE (Figure III-21 B). La Figure III-21 C présente un agrandissement des chronoampérogrammes obtenus à -0.2 V/MSE.

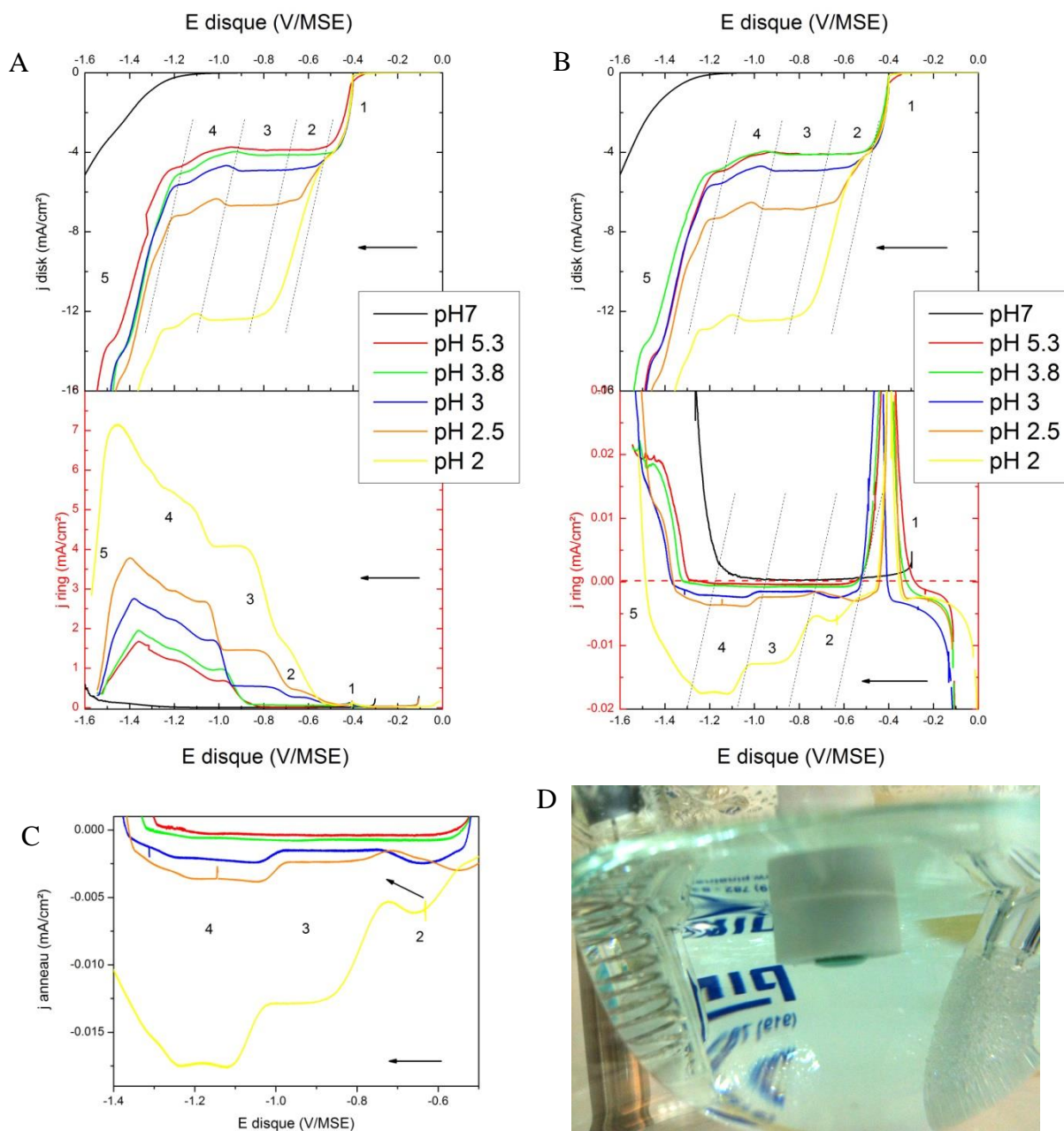


Figure III-21 : Analyse électrochimique dans un électrolyte de 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans 0.1 M de NaNO_3 à différents pH avec une électrode disque-anneau en Pt-Pt ; un voltammogramme a été réalisé sur le disque et un potentiel fixe de +0.4 (A) et -0.2 V/MSE (B) a été appliqué sur l'anneau ($v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $\omega = 100 \text{ rpm}$). (C) Agrandissement de l'anneau (B) entre -0.5 et -1.4 V/MSE. (D) Photographie du disque de platine lorsque le voltammogramme atteint la zone 4.

A pH 7, on observe la précipitation d'hydroxyde de cuivre en solution. On observe un seul palier de réduction à partir de -1.1 V/MSE sur le voltammogramme réalisé dans cette solution (courbe noire, Figure III-21), qui correspond à la réduction de l'eau en dihydrogène. Cette réduction est détectée à l'anneau à +0.4 V/MSE et à -0.2 V/MSE par un courant d'oxydation.

De pH 2 à pH 5.3, les voltammogrammes réalisés sur le disque présentent plusieurs plateaux de réduction. Le plateau 1, pour lequel la densité de courant est identique quel que soit le pH, correspond à la réduction de Cu^{2+} en cuivre métallique avec la détection de

l'intermédiaire réactionnel Cu^+ , détecté à l'anneau à +0.4 et -0.2 V/MSE par la présence d'un courant d'oxydation.

Pour des potentiels plus négatifs, on observe sur les voltammogrammes l'apparition d'un palier de réduction (zone n°2) suivi d'un plateau (zone n°3), correspondant à la réduction des nitrates. La densité de courant de ce plateau de réduction augmente lorsque le pH de la solution diminue confirmant que la réaction de réduction des nitrates est limitée par la diffusion des protons. Enfin, un nouveau palier de réduction de faible amplitude apparaît sur les voltammogrammes dans la zone 4, suivi d'une augmentation brutale du courant de réduction dans la zone 5.

Les zones 2, 3 et 4 s'accompagnent de l'apparition simultanée d'un courant d'oxydation, lorsque l'anneau est polarisé à +0.4 V/MSE, et de réduction, lorsque l'anneau est polarisé à -0.2 V/MSE. La densité de courant au niveau de ces paliers augmente lorsque le pH de la solution diminue. On notera que le palier 2 détecté à l'anneau n'est réellement visible que pour un pH compris entre 2 et 3.

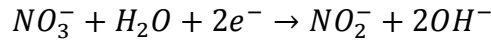
Dans la zone 2, les courants d'oxydation et de réduction mesurés à l'anneau lorsqu'il est polarisé à +0.4 V/MSE et -0.2 V/MSE, respectivement, correspondent à la détection de NO_2^- produits sur le disque. En effet, il a été démontré dans le paragraphe 3.2.2 Chapitre III que les ions nitrites (sous leur forme protonée ou non) pouvaient être détectés en milieu acide à ces deux potentiels. On constate en revanche une diminution du courant de réduction à l'anneau polarisé à -0.2 V/MSE vers la fin de la zone 2 (Figure III-21 C). Ce phénomène est difficilement explicable. On peut néanmoins émettre l'hypothèse que la réduction de HNO_2 à l'anneau polarisé à -0.2 V/MSE génèrerait un produit réactionnel qui « empoisonnerait », par adsorption, la surface de l'anneau. Le monoxyde d'azote NO pourrait être un des produits formés à l'anneau [138][139].

Dans la zone 3, la réduction des nitrates est limitée par la diffusion des protons. Par conséquent, le pH à la surface de l'électrode a augmenté, passant ainsi d'un milieu acide à un milieu basique. A +0.4 V/MSE, la mesure du courant d'oxydation indique la production d'ions nitrites NO_2^- sur le disque (cf. paragraphe 3.2.3, Chapitre III), selon la réaction R. III-33. A -0.2 V/MSE, la mesure du courant de réduction correspond en revanche à la détection de NO_2 produits sur le disque. En effet, le passage d'un milieu alcalin rend la détection de NO_2 possible à ce potentiel, à la différence de celle des ions NO_2^- (cf. paragraphe 3.2.3, Chapitre III). Ainsi, la réduction des ions nitrites en milieu acide de nitrate de cuivre passe par la formation de l'intermédiaire réactionnel NO_2 .

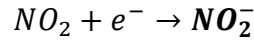
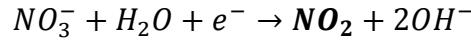


Dans la zone 4, on remarque l'augmentation des courants d'oxydation à l'anneau polarisé à +0.4 V/MSE et de réduction à l'anneau polarisé à -0.2 V/MSE, ce qui semble confirmer une détection accrue de NO_2^- et NO_2 . Cette augmentation coïncide avec la formation d'un gel bleu à la surface de l'électrode (Figure III-21 D). La réduction des nitrates est déjà limitée par la

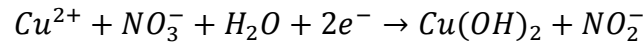
diffusion des protons dans cette gamme de potentiel. Cela correspond alors à une reprise de la réduction des nitrates avec l'eau :



La détection de NO_2 à l'anneau à -0.2 V/MSE indique que cette réaction de réduction passe aussi par un intermédiaire réactionnel :



La formation d'ions hydroxyde par la réduction des nitrates avec l'eau expliquerait la formation du gel bleu et correspondrait à la précipitation d'hydroxyde de cuivre à la surface de l'électrode :



L'augmentation brutale de courant de réduction dans la zone 5 s'accompagne d'une chute importante du courant d'oxydation à l'anneau polarisé à +0.4 V/MSE, et de l'apparition d'un courant d'oxydation à l'anneau polarisé à -0.2 V/MSE. Ces variations indiquent un net changement des produits intermédiaires et/ou réactionnels de la réduction des nitrates dans cette gamme de potentiel. Il pourrait s'agir de la formation de NO , voire de NH_2OH ou de NH_3 .

La diminution du pH engendre une augmentation de la densité de courant de réduction des nitrates. Cela engendre donc une augmentation de la quantité de nitrites et de dioxyde d'azote produits. C'est ce qu'on observe à l'anneau à +0.4 V/MSE avec un courant d'oxydation (respectivement de réduction à -0.2 V/MSE) qui augmente avec l'augmentation de la concentration en protons dans la solution.

3.3.4. Conclusion

Afin d'illustrer les conclusions de cette étude, la Figure III-22 reprend une analyse RRDE réalisée dans une solution 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt à 100 rpm. Un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge) et +0.4 V/MSE (courbe verte) a été appliqué à l'anneau.

Ainsi, le voltammogramme est dans un premier temps initié par le dépôt de cuivre métallique en passant par la formation de l'intermédiaire Cu^+ (zone I). Le cuivre métallique va permettre la réduction des nitrates avec la consommation de protons en produisant de l'acide nitreux (zone II). Jusqu'à présent, on se trouve toujours en milieu acide à la surface de l'électrode disque-anneau. Les espèces HNO_2 produites par la réduction des nitrates sont détectées à l'anneau à +0.4 V/MSE par leur réoxydation et à l'anneau à -0.2 V/MSE par leur réduction. La diminution du courant de réduction à l'anneau à -0.2 V/MSE observé dans la zone

II pourrait correspondre à un empoisonnement de l'électrode par un produit azoté NO_x formé par la réduction de HNO_2 .

Dans la zone III, la réduction des nitrates est ensuite limitée par la diffusion des protons ce qui conduit à une augmentation du pH à la surface de l'électrode. Cette réaction de réduction augmente la quantité d'ions nitrites produits et cette augmentation se traduit par une augmentation de la densité de courant à l'anneau à $+0.4$ V/MSE. En milieu alcalin, les nitrites ne se réduisent pas sur platine à -0.2 V/MSE. Le courant de réduction observé indique la formation de NO_2 sur le disque. Le passage d'un milieu acide à un milieu alcalin réactiverait la surface de l'anneau. Ainsi, la réduction des nitrates en nitrites passe alors par un intermédiaire réactionnel, le NO_2 .

L'augmentation en valeur absolue de la densité de courant à $+0.4$ V/MSE et à -0.2 V/MSE dans la zone IV indique respectivement une augmentation de la production d'ions NO_2^- et de NO_2 . La réduction des nitrates se fait dans cette gamme de potentiel avec la consommation de molécules d'eau produisant des ions hydroxydes. Ces ions hydroxydes sont à l'origine de la précipitation de l'hydroxyde de cuivre. La réduction des nitrates en nitrites passe aussi par le NO_2 comme intermédiaire réactionnel.

Dans la zone V, la diminution du courant à l'anneau indique que les ions nitrites sont consommés sur le disque. Les ions nitrites sont probablement réduits en NO , NH_2OH ou en NH_3 comme expliqué dans le contexte 2.3, Chapitre III.

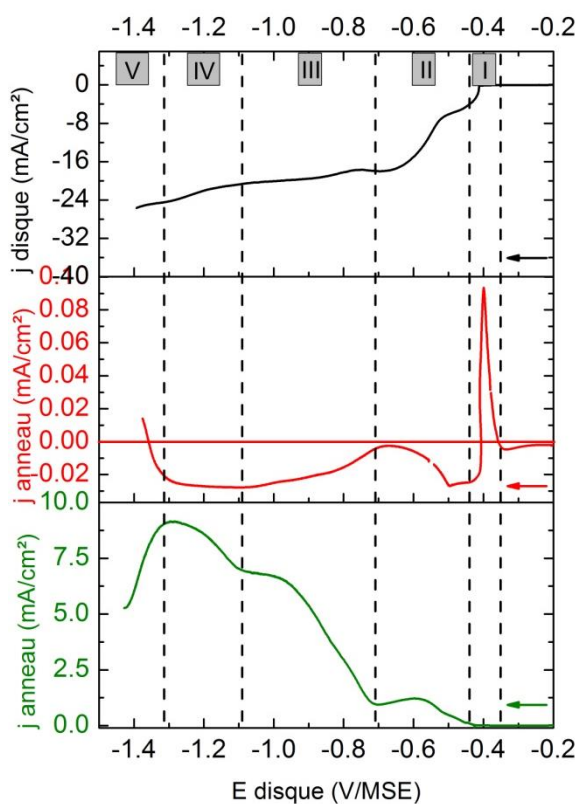


Figure III-22 : Analyse électrochimique dans un électrolyte de 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 avec l'utilisation d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt : un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge) et $+0.4$ V/MSE (courbe verte) a été appliqué sur l'anneau ($v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 100 rpm).

Le Tableau III-1 présente un résumé des réactions qui ont lieu sur le disque et sur l'anneau polarisé à -0.2 et +0.4 V/MSE.

Tableau III-1 : Réactions redox qui ont lieu à la surface du disque et de l'anneau polarisé à -0.2 V/MSE et +0.4 V/MSE.

	Disque	Anneau -0.2 V/MSE	Anneau +0.4 V/MSE
I (acide)	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+ + e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$	$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$
II (acide)	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	$HNO_2 + ne^- \rightarrow NO_x$	$HNO_2 \rightarrow NO_2 + H^+ + e^-$
III (basique)	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$ $NO_2 + e^- \rightarrow NO_2^-$	$NO_2 \xrightarrow{+ne^-} NO?, NH_3?$	$NO_2^- \rightarrow NO_2 + e^-$
IV (basique)	$NO_3^- + H_2O + e^- \rightarrow NO_2 + 2OH^-$ $NO_2 + e^- \rightarrow NO_2^-$	$NO_2 \xrightarrow{+ne^-} NO?, NH_3?$	$NO_2^- \rightarrow NO_2 + e^-$

La présence d'ions cuivriques dans la solution ou de Cu métallique sur le disque semble indispensable pour que la réduction des nitrates se produise.

En milieu nitrate de sodium seul et sur une électrode de cuivre (Figure III-8 B), on constate la même tendance sur l'anneau lorsqu'un potentiel fixe de -0.2 V/MSE lui est appliqué. On peut donc attribuer le palier de réduction observé à la réduction des nitrates en nitrites limitée par la diffusion des protons selon les réactions présentées dans le Tableau III-1.

3.4. Etude en milieu nitrate de cuivre et d'indium (CI), nitrate de cuivre et de gallium (CG) et nitrate de cuivre, d'indium et de gallium (CIG)

Cette étude a pour objectif de déterminer si la réduction des ions nitrates sur platine, dans une solution acide de nitrate de sodium, de nitrate de cuivre, de nitrate d'indium et/ou de gallium, a lieu aux mêmes potentiels et de façon similaire que sur une électrode de molybdène, comme présenté dans le paragraphe 2.2, Chapitre III.

3.4.1. Etude en milieu nitrate de cuivre et d'indium (CI)

100 rpm :

La Figure III-23 présente des voltammogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de platine dans une solution 0.1 M de $NaNO_3$, 13 mM de $Cu(NO_3)_2$ et différentes concentration en $In(NO_3)_3$ à pH 1.8.

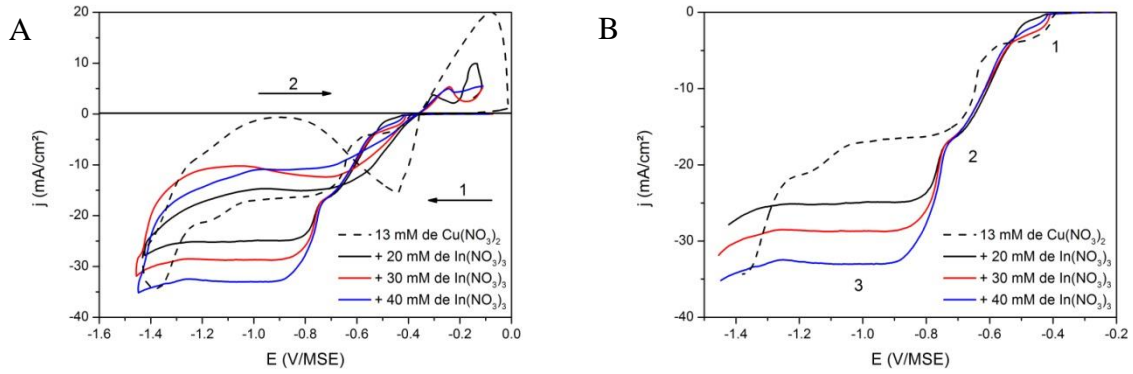


Figure III-23 : Voltammogrammes dans le sens cathodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide (pH 1.8) de 0.1 M de NaNO₃ et 13 mM de Cu(NO₃)₂ (courbe en pointillé) avec 20 (courbe noire), 30 (courbe rouge) et 40 mM de In(NO₃)₃ (courbe bleue) enregistrés à 100 rpm ($v_b = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) : voltammogrammes complets (A), balayage aller (B).

Les voltammogrammes ont une allure semblable en présence ou en absence de In(NO₃)₃ jusqu'à -0.7 V/MSE environ, comme présenté dans le paragraphe 3.3.4, avec le premier palier de réduction, noté 1, attribué à la réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ puis en Cu(s) et le deuxième palier, noté 2, attribué à la réduction des nitrates limitée par la diffusion des protons. En présence de nitrate d'indium dans la solution, on constate l'apparition d'un nouveau palier de réduction, noté 3, à partir de -0.75 V/MSE. L'évolution de la densité de courant limite au niveau du plateau à -1.0 V/MSE du voltammogramme réalisé à 100 rpm est présenté dans la Figure III-24. Celle-ci augmente linéairement avec la concentration en In(NO₃)₃ dans la solution.

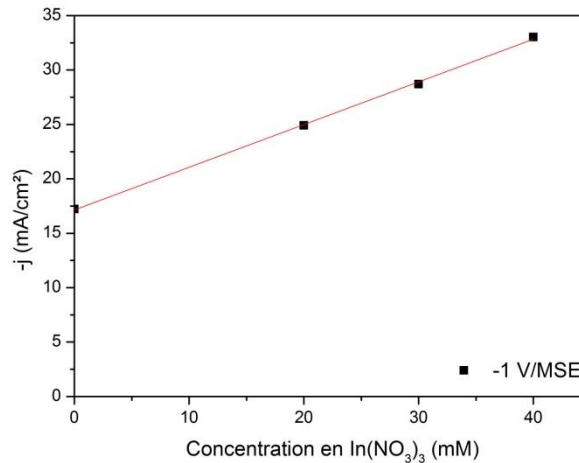
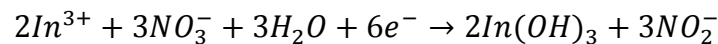


Figure III-24 : Densité de courant limite à -1.0 V/MSE en fonction de la concentration en In(NO₃)₃

Ce palier de réduction correspond à la réaction de précipitation de l'hydroxyde d'indium :



Contrairement à la réduction des nitrates limitée par la diffusion des protons, cette réaction est limitée par la diffusion des cations métalliques In^{3+} . La densité de courant totale peut s'exprimer de la façon suivante :

$$j_{\text{totale}}^{\text{lim}} = j_{\text{NO}_3^-}^{\text{lim}} + j_{\text{Cu}}^{\text{lim}} + j_{\text{Cu(OH)}_2}^{\text{lim}} + j_{\text{In(OH)}_3}^{\text{lim}}$$

Avec : $j_{\text{NO}_3^-}^{\text{lim}}$ la densité de courant limite liée à la réduction des nitrates limitée par les protons

$j_{\text{Cu}}^{\text{lim}} + j_{\text{Cu(OH)}_2}^{\text{lim}}$ la densité de courant limite liée à la réduction de Cu^{2+} en $\text{Cu}_{(s)}$ et à la précipitation de Cu(OH)_2

$j_{\text{In(OH)}_3}^{\text{lim}}$ la densité de courant liée à la précipitation de In(OH)_3

A partir de l'équation de Levich, leurs densités de courant s'expriment selon les Équation III-2, Équation III-3 et Équation III-4 présentées dans le paragraphe 2.2 du Chapitre III.

Lors du balayage retour, on constate l'apparition d'une hystérésis à environ -0.65 V/MSE. Cette hystérésis pourrait correspondre à la réduction des ions nitrites accumulés à la surface de l'électrode et produits lors du balayage aller. Elle pourrait également correspondre à la réduction de Cu^{2+} en Cu qui se déposerait à un potentiel plus négatif qu'à l'aller du fait de la modification de surface de l'électrode par le dépôt de Cu(OH)_2 et de In(OH)_3 en présence de In^{3+} dans la solution. On constate également l'apparition d'un pic d'oxydation à partir de -0.4 V/MSE qui se dédouble en présence de In^{3+} dans la solution. Ces pics sont attribués à la réoxydation de Cu (ou de Cu_2O) déposés lors du balayage aller.

0 rpm :

La Figure III-25 présente des voltammogrammes enregistrés à 0 rpm sur une électrode de platine dans une solution 0.1 M de NaNO_3 , 13 mM de $\text{Cu(NO}_3)_2$ et différentes concentrations en $\text{In(NO}_3)_3$ à pH 1.8.

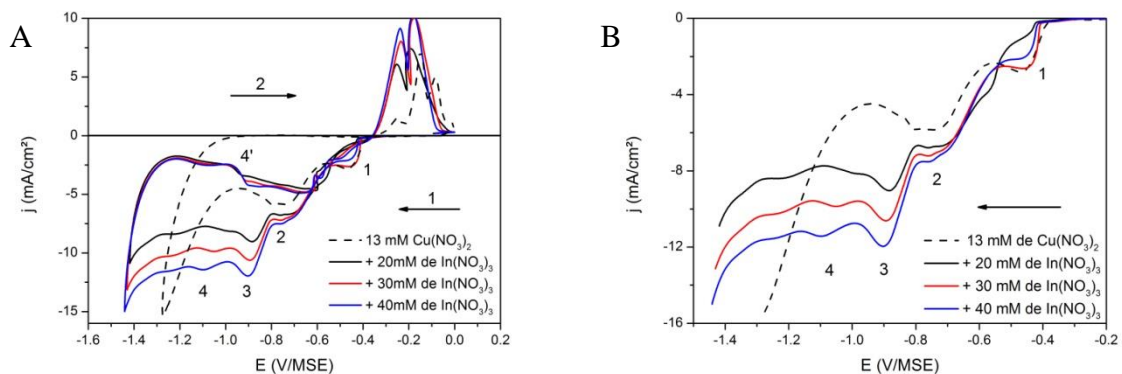


Figure III-25 : Voltammogrammes dans le sens cathodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide (pH 1.8) de 0.1 M de NaNO_3 et 13 mM de $\text{Cu(NO}_3)_2$ (courbe en pointillés) avec 20 (courbe noire), 30 (courbe rouge) et 40 mM de $\text{In(NO}_3)_3$ (courbe bleue) enregistrés à 0 rpm et à 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$: voltammogrammes complets (A), balayages aller (B).

En effet, les différents paliers de réduction observés précédemment sont mieux définis à 0 rpm.

On remarque l'apparition d'un palier de réduction supplémentaire à environ -1.1 V/MSE, noté 4. Le potentiel d'oxydoréduction du couple In^{3+}/In est égal à -0.996 V/MSE. Le pic de réduction 4 pourrait correspondre à la réduction de In^{3+} en $\text{In}_{(s)}$ et le pic d'oxydation 4' observé lors du balayage retour à sa réoxydation.

Les voltammogrammes enregistrés à 0 et à 100 rpm sur platine dans ces solutions sont semblables aux voltammogrammes obtenus par A. Duchatelet sur une électrode de molybdène [102].

RRDE :

La Figure III-26 présente une analyse RRDE réalisée dans une solution 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt. Un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge) a été appliqué à l'anneau.

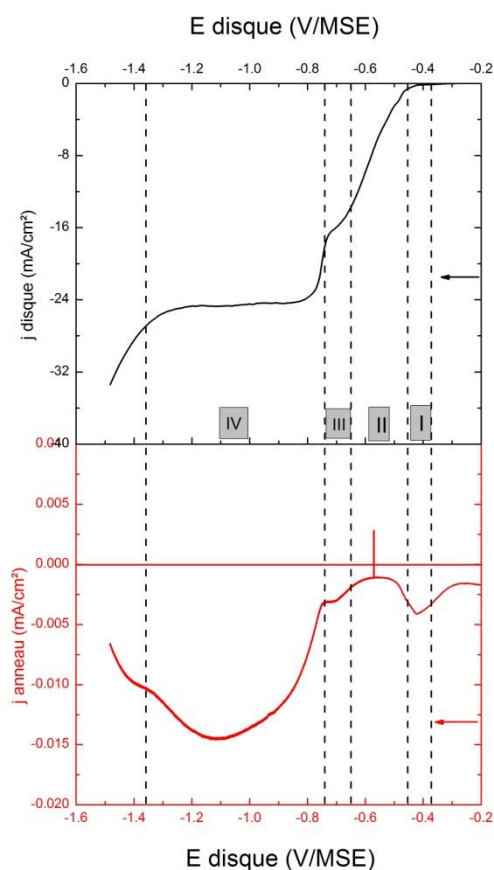
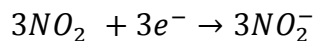
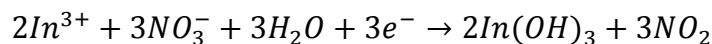


Figure III-26 : Analyse électrochimique dans un électrolyte de 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 avec l'utilisation d'une électrode disque-anneau en Pt-Pt : un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge) a été appliqué sur l'anneau ($\omega = 100$ rpm).

Les domaines I, II et III correspondent aux domaines présentés dans le paragraphe 3.3.4.

La détection d'une densité de courant de réduction à l'anneau avec l'apparition du plateau de réduction lié à la précipitation de $\text{In}(\text{OH})_3$ indique que cette réaction de précipitation passe par un intermédiaire réactionnel, le NO_2 . Ainsi, la réaction de précipitation de l'hydroxyde d'indium peut s'écrire de la façon suivante :



3.4.2. Etude en milieu nitrate de cuivre et de gallium (CG)

100 rpm :

La Figure III-27 présente des voltammogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de platine dans une solution 0.1 M de NaNO_3 , 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et différentes concentration en $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ à pH 1.8.

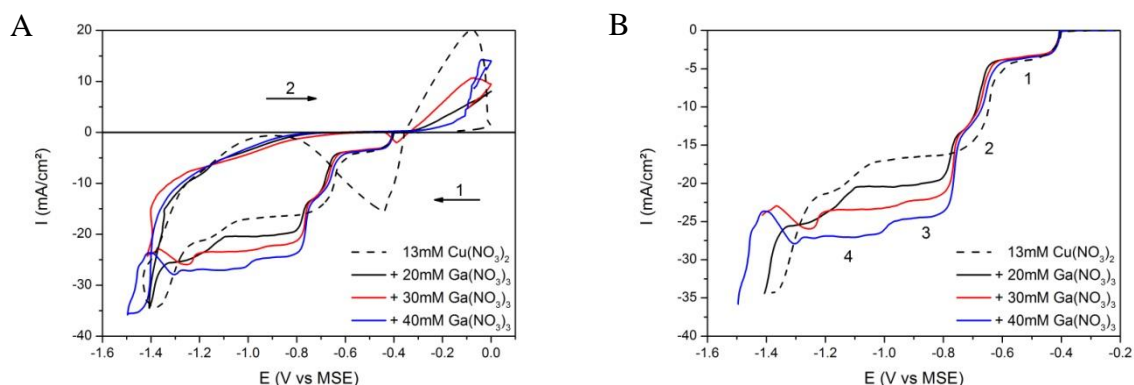


Figure III-27 : Voltammogrammes dans le sens cathodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide (pH 1.8) de 0.1 M de NaNO_3 et 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (courbe en pointillés) avec 20 (courbe noire), 30 (courbe rouge) et 40 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (courbe bleue) enregistrés à 100 rpm ($v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) : voltammogrammes complets (A), balayages aller (B).

Les voltammogrammes enregistrés en présence de nitrate de gallium ont la même allure qu'en leur absence jusqu'à -0.7 V/MSE environ, comme présenté dans le paragraphe 3.3.4, avec le premier palier de réduction 1 attribué à la réduction de Cu^{2+} et le deuxième palier 2 attribué à la réduction des nitrates limitée par la diffusion des protons. En présence de nitrate de gallium dans la solution, on constate l'apparition d'un nouveau palier de réduction, noté 3, après le palier de réduction des nitrates limité par les protons (2) comme observé en présence d'indium dans la solution. L'évolution de la densité de courant limite au niveau du plateau à -1.0 V/MSE du voltammogramme réalisé à 100 rpm est présenté dans la Figure III-28. Celle-ci augmente linéairement avec la concentration en $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans la solution.

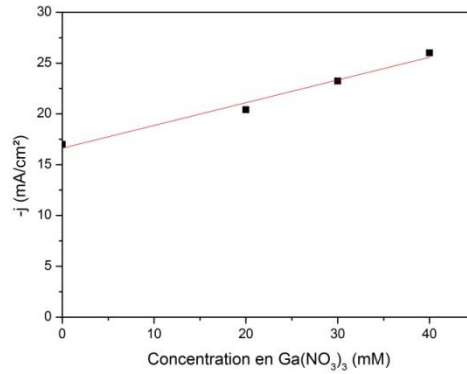
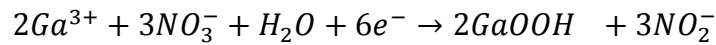


Figure III-28 : densité de courant limite à -1.0 V/MSE en fonction de la concentration en Ga(OH)₃

Ce palier de réduction correspond à la réaction de précipitation de l'hydroxyde de gallium :



Comme en présence d'In³⁺ dans la solution, cette réaction est limitée par la diffusion des cations métalliques Ga³⁺. La densité de courant totale peut s'exprimer de la façon suivante :

$$j_{totale}^{lim} = j_{NO_3^-}^{lim} + j_{Cu}^{lim} + j_{Cu(OH)_2}^{lim} + j_{GaOOH}^{lim}$$

Avec j_{GaOOH}^{lim} la densité de courant liée à la précipitation de GaOOH selon l'Équation III-5.

On constate l'apparition d'un quatrième palier de réduction, noté 4, à partir de -1.05 V/MSE. Il est assez difficile d'attribuer l'origine de ce palier de réduction car les réactions de réduction des oxydes de gallium impliquent la consommation de protons. Or, dans cette gamme de potentiel, on est déjà limité par la diffusion des protons lié à la réduction des nitrates. Le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple Ga³⁺/Ga est de -1.19 V/MSE, ce palier pourrait correspondre à la réduction de Ga³⁺ en gallium métallique.

Lors du balayage retour, aucun phénomène d'hystérésis n'est observé, contrairement à l'électrolyte composé de nitrate de cuivre seul ou avec du nitrate d'indium. On constate également l'apparition d'un pic d'oxydation à partir de -0.4 V/MSE attribué à la réoxydation de Cu (ou de Cu₂O) déposé lors du balayage aller.

0 rpm :

La Figure III-29 présente des voltammogrammes enregistrés à 0 rpm sur une électrode de platine dans une solution 0.1 M de NaNO₃, 13 mM de Cu(NO₃)₂ et différentes concentrations en Ga(NO₃)₃ à pH 1.8.

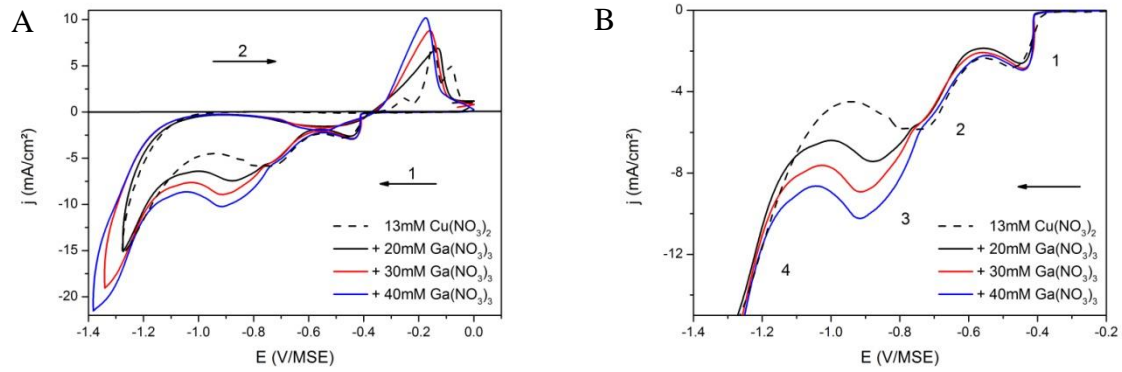


Figure III-29 : Voltammogrammes dans le sens cathodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide (pH 1.8) de 0.1 M de NaNO₃ et 13 mM de Cu(NO₃)₂ (courbe en pointillés) avec 20 (courbe noire), 30 (courbe rouge) et 40 mM de Ga(NO₃)₃ (courbe bleue) enregistrés à 0 rpm ($v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$) : voltammogrammes complets (A), balayages aller (B).

On retrouve les trois premiers paliers présentés à 100 rpm. En revanche, le quatrième palier de réduction correspond ici à la poursuite de la réduction des nitrates en NO voire NH₃.

Les voltammogrammes enregistrés à 0 et à 100 rpm sur platine dans ces solutions sont également semblables aux voltammogrammes obtenus par A. Duchatelet sur une électrode de molybdène [102].

RRDE :

La Figure III-30 présente une analyse RRDE réalisée dans une solution 13 mM de Cu(NO₃)₂, 20 mM de Ga(NO₃)₃ dans 0.1 M de NaNO₃ à pH 1.8 à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt. Un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge) a été appliqué à l'anneau.

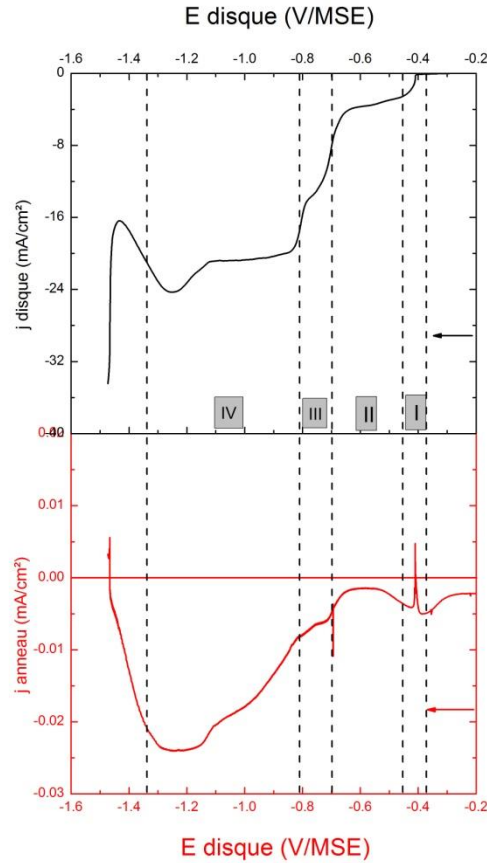
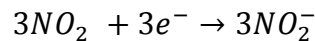
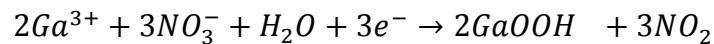


Figure III-30 : Analyse électrochimique dans un électrolyte de 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 avec l'utilisation d'une électrode disque-anneau en Pt-Pt ; un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de - 0.2 V/MSE (courbe rouge) a été appliqué sur l'anneau ; 100 rpm

Les domaines I, II et III correspondent aux domaines présentés dans le paragraphe 3.3.4.

La détection d'une densité de courant de réduction à l'anneau avec l'apparition du plateau de réduction lié à la précipitation de GaOOH (IV) indique que cette réaction de précipitation passe par un intermédiaire réactionnel, le NO_2 . Ainsi, la réaction de précipitation de l'hydroxyde d'indium peut s'écrire de la façon suivante :



3.4.3. Etude en milieu nitrate de cuivre, d'indium et de gallium (CIG)

100 rpm :

La Figure III-31 présente un voltammogramme enregistré à 100 rpm sur une électrode de platine dans une solution de CIG. Celui-ci est comparé aux voltammogrammes enregistrés dans un électrolyte C, CI et CG à pH 1.8.

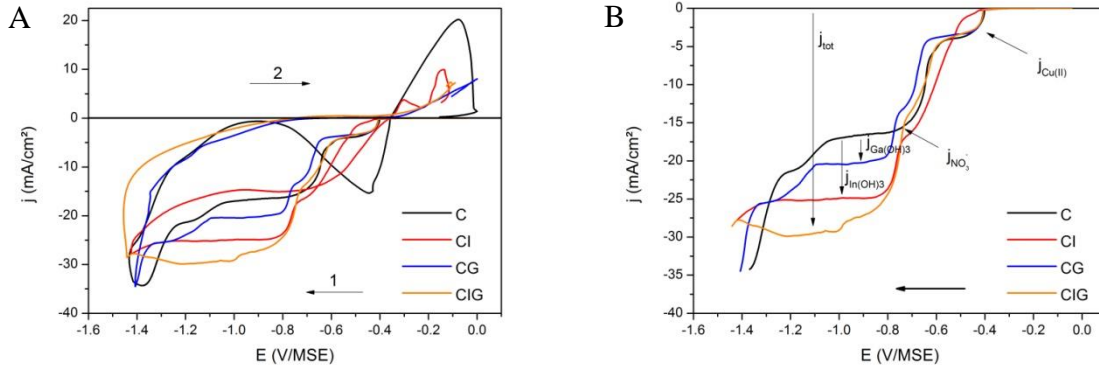


Figure III-31 : Voltammogrammes dans le sens cathodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide (pH 1.8) de 0.1 M de NaNO₃ avec 13 mM de Cu(NO₃)₂ (courbe C), 13 mM de Cu(NO₃)₂ et 20 mM de In(NO₃)₃ (courbe CI), 13 mM de Cu(NO₃)₂ et 20 mM de Ga(NO₃)₃ (courbe CG) et 13 mM de Cu(NO₃)₂, 20 mM de In(NO₃)₃ et 20 mM de Ga(NO₃)₃ (courbe CIG) enregistrés à 100 rpm ($v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) : voltammogrammes complets (A), balayages aller (B).

L'allure des voltammogrammes est semblable pour les potentiels supérieurs à -0.7 V/MSE. On y retrouve les paliers de réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ puis Cu_(s) et celui de la réduction des nitrates limitée par les protons. Aux potentiels inférieurs à -0.7 V/MSE, on retrouve sur le voltammogramme enregistré dans la solution CIG le troisième palier présent dans les solutions CI et CG d'une densité de courant plus grande.

L'augmentation de la densité de courant de ce quatrième palier peut être attribuée à la réduction des nitrates avec les ions In³⁺ et Ga³⁺. La densité de courant totale peut être exprimée de la manière suivante :

$$j_{\text{totale}}^{\text{lim}} = j_{\text{NO}_3^-}^{\text{lim}} + j_{\text{Cu}}^{\text{lim}} + j_{\text{Cu(OH)}_2}^{\text{lim}} + j_{\text{In(OH)}_3}^{\text{lim}} + j_{\text{GaOOH}}^{\text{lim}}$$

0 rpm :

La Figure III-32 présente un voltammogramme enregistré à 0 rpm sur une électrode de platine dans une solution de CIG. Celui-ci est comparé aux voltammogrammes enregistrés dans un électrolyte C, CI et CG.

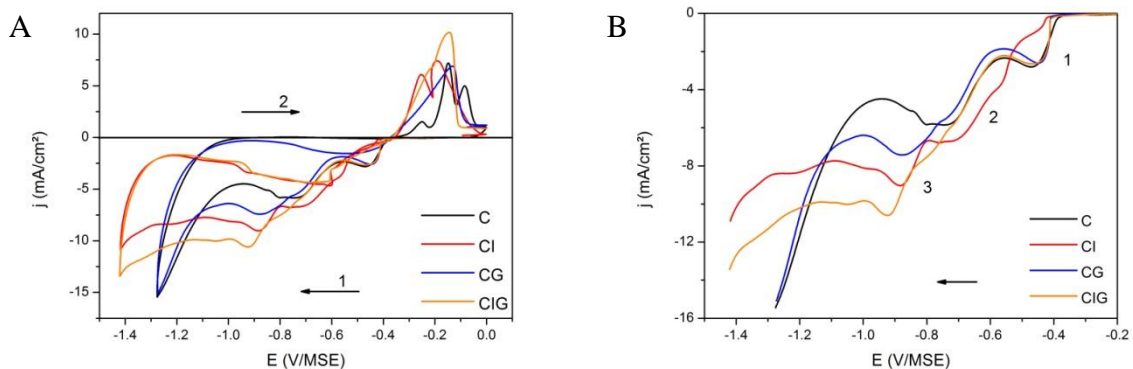


Figure III-32 : Voltammogrammes dans le sens cathodique obtenus sur une électrode de Pt dans un électrolyte acide (pH 1.8) de 0.1 M de NaNO₃ avec 13 mM de Cu(NO₃)₂ (courbe C), 13 mM de Cu(NO₃)₂ et 20 mM de In(NO₃)₃ (courbe CI), 13 mM de Cu(NO₃)₂ et 20 mM de Ga(NO₃)₃ (courbe CG) et 13 mM de Cu(NO₃)₂, 20 mM de In(NO₃)₃ et 20 mM de Ga(NO₃)₃ (courbe CIG) enregistrés à 0 rpm et à 20 mV·s⁻¹ ; voltammogramme complet (A), balayage aller (B).

Les observations sont les mêmes qu'à 100 rpm. On retrouve d'ailleurs sur le voltammogramme réalisé dans la solution CIG le pic de réduction à environ -1.1 V/MSE attribué à la réduction de In^{3+} en $\text{In}_{(s)}$. On observe également sur le voltammogramme enregistré dans la solution CIG, le palier lié à la précipitation de l'hydroxyde de gallium et le palier lié à la précipitation de l'hydroxyde d'indium à respectivement -0.8 et -0.92 V/MSE. On observe également un pic d'oxydation lors du balayage retour, à partir de -0.35 V/MSE, correspondant à l'oxydation de Cu (ou de Cu_2O) déposé lors du balayage aller.

RRDE :

La Figure III-33 présente une analyse RRDE réalisée dans une solution 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 20 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt. Un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe à -0.2 V/MSE (courbe rouge) et à +0.4 V/MSE (courbe verte) a été appliqué à l'anneau.

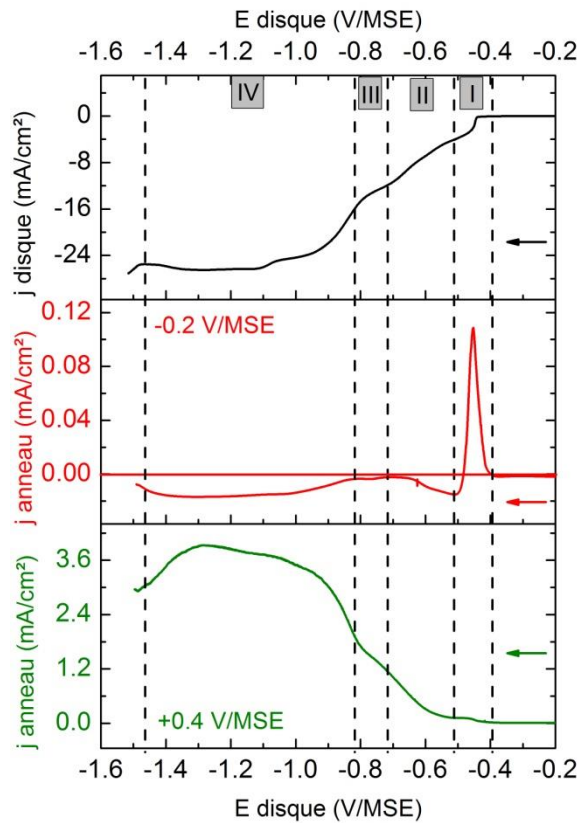


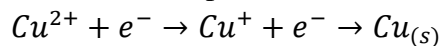
Figure III-33 : Analyse électrochimique dans un électrolyte de 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 20 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 avec l'utilisation d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt ; un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge) et de +0.4 V/MSE (courbe verte) a été appliqué sur l'anneau ; 100 rpm.

Dans la solution de nitrate de cuivre, indium et gallium, on retrouve dans la zone I la détection à -0.2 V/MSE du Cu^+ qui correspond à l'étape intermédiaire de la réduction de Cu^{2+} en $\text{Cu}_{(s)}$ sur le disque. Ce dépôt est suivi, dans la zone II, de la réduction des nitrates en HNO_2 détecté à l'anneau à -0.2 V/MSE et à +0.4 V/MSE. Dans la zone III, la réduction des nitrates

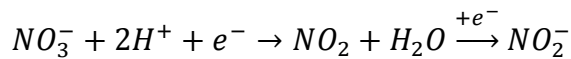
en nitrite, détectés à l'anneau à +0.4 V/MSE, est limitée par la diffusion des protons ce qui engendre une augmentation du pH à l'interface de l'électrode. La détection de NO₂ à l'anneau à -0.2 V/MSE indique que la réduction des nitrates en nitrites passe par un intermédiaire réactionnel. La zone IV correspond à la gamme de potentiel où les nitrates se réduisent avec les ions In³⁺ et Ga³⁺ conduisant à la formation d'hydroxyde d'indium et de gallium. Cette réaction de réduction produit des ions nitrites détectés à +0.4 V/MSE et des espèces NO₂ à -0.2 V/MSE comme intermédiaires réactionnels.

Ainsi, le mécanisme de dépôt d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium peut s'écrire de la façon suivante :

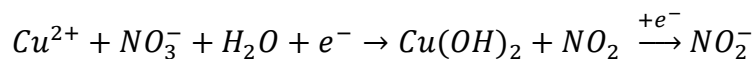
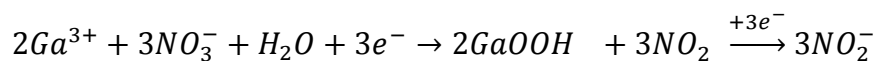
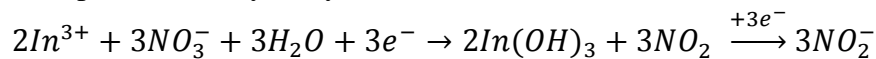
1) Initiation du dépôt :



2) Augmentation locale du pH :



3) Précipitation des hydroxydes :



Cette étude confirme le mécanisme présenté par A. Duchatelet [111] grâce à la détection des ions nitrites à l'anneau. Cette étude met en évidence que la réduction des nitrates en nitrites passe par un intermédiaire réactionnel de dioxyde d'azote.

3.5. Etude de la réduction des nitrates en absence de cuivre

L'initiation par l'électrodeposition de cuivre métallique, en présence d'ions cuivriques Cu²⁺ dans la solution électrolytique, semble indispensable pour la réduction des nitrates. En effet, en leur absence, elle ne peut avoir lieu ni sur platine, ni sur molybdène dans la gamme de potentiel considéré.

Cette partie traite de la faisabilité de la réduction des nitrates en présence d'autres cations métalliques dans la solution électrolytique, en l'occurrence les cations In³⁺ et Ga³⁺.

3.5.1. Etude en milieu nitrate d'indium et/ou de gallium (I, G et IG) sur une électrode de Mo et de Cu

Cette partie traite de l'étude de la réduction des nitrates en présence de cations In³⁺ et/ou de Ga³⁺ dans l'électrolyte.

La Figure III-34 présente les voltammogrammes enregistrés dans une solution 20 mM de In(NO₃)₃ (Figure III-34 A), 15 mM de Ga(NO₃)₃ (Figure III-34 B) et 20 mM de In(NO₃)₃ et

15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (Figure III-34 C) dans 0,1 M de NaNO_3 à pH 1,8 sur une électrode de molybdène (courbe noire) et sur une électrode de cuivre (courbe rouge). Les voltammogrammes en pointillés ont été enregistrés dans une solution 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 sur Mo (courbe en pointillés noire) et sur Cu (courbe en pointillés rouge) pour comparaison. Ces voltammogrammes ont été réalisés à 0 rpm.

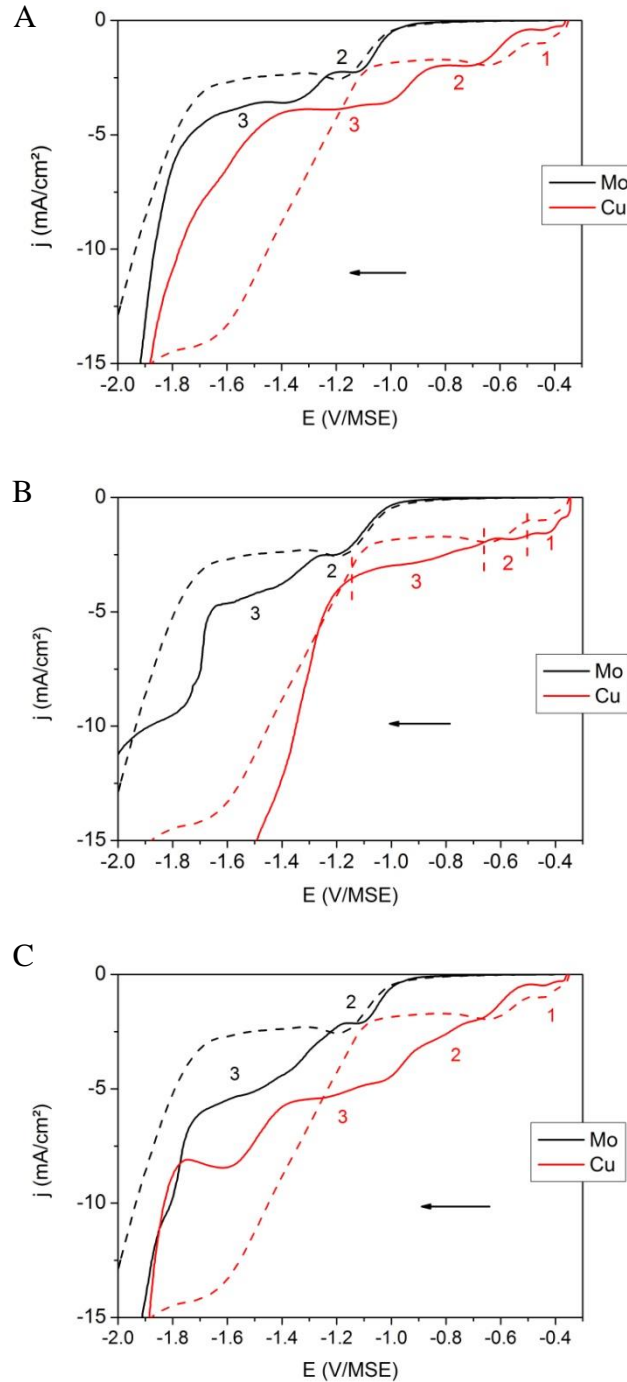


Figure III-34 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (A), de 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (B) et de 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (C) dans 0,1 M de NaNO_3 à pH 1,8 sur une électrode de cuivre (courbe rouge) et de molybdène (courbe noire). Les voltammogrammes en pointillés ont été enregistrés dans une solution de 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 sur Mo (pointillés noirs) et sur Cu (pointillés rouges) ($v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 0 \text{ rpm}$).

Dans la solution 0.1 M de NaNO_3 , c'est-à-dire en absence de cations métalliques, seule la réduction des protons en hydrogène a lieu sur molybdène et présente un palier de réduction qui débute à -0.9 V/MSE (voltammogramme en pointillé noir, Figure III-34 A, B et C). En effet, un dégagement gazeux est observé à la surface de l'électrode dès l'apparition de ce palier. Comme sur platine, les nitrates ne semblent pas se réduire sur Mo [102].

En revanche, la réduction des nitrates est possible sur cuivre. Sur cuivre (courbe en pointillé rouge, Figure III-34 A, B et C), on distingue deux paliers de réduction. Le premier correspond à la réduction du Cu^{2+} dissout lors de l'immersion de l'électrode dans la solution d'après la réaction **R. III-25** et le deuxième à la réduction des nitrates en nitrites limitée par la diffusion des protons comme expliqué dans les paragraphes 3.1.3 et 3.3.4 (réaction **R. III-2**).

En présence d'ions In^{3+} dans l'électrolyte, le voltammogramme réalisé sur une électrode de cuivre (courbe rouge, Figure III-34 A) présente, en plus des deux premiers paliers, un troisième palier de réduction. Celui-ci correspond à la réduction des nitrates en nitrites limitée par la diffusion d' In^{3+} , c'est-à-dire à la précipitation de l'hydroxyde d'indium à la surface de l'électrode, comme expliqué dans le paragraphe 3.4.1.

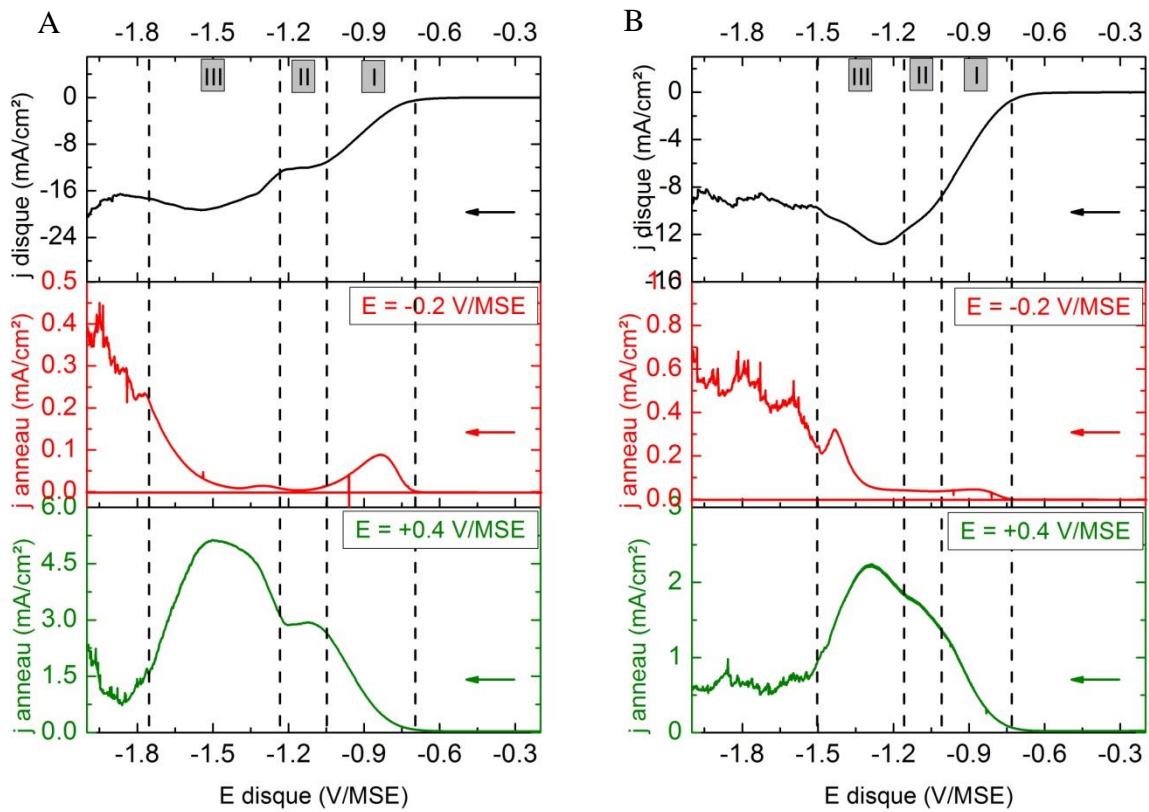
Lorsque le voltammogramme est enregistré sur une électrode de molybdène (courbe noire, Figure III-34 A), la courbe présente la même allure que celle enregistrée sur une électrode de Cu mais décalée vers des potentiels plus négatifs. Le voltammogramme présente deux paliers de réduction, nommés 2 et 3. L'absence du palier 1 s'explique par l'absence de cuivre sur l'électrode. Les paliers 2 et 3 enregistrés sur l'électrode de Mo ont une densité de courant semblable à ceux des paliers 2 et 3 du voltammogramme enregistré sur Cu mais apparaissent à des potentiels plus négatifs. Le palier 2 est décalé de -450 mV et le palier 3 de -350 mV. Aucun dégagement gazeux n'est observé à la surface de l'électrode de Mo à l'apparition des paliers 2 et 3, ce qui indique l'absence de dégagement de dihydrogène lié à la réduction des protons. L'apparition des paliers 2 et 3 semble indiquer que les nitrates se réduisent sur Mo en présence d'ions In^{3+} dans la solution électrolytique mais à des potentiels plus négatifs que sur une électrode de Cu.

En présence de Ga^{3+} ou d'un mélange de Ga^{3+} et de In^{3+} dans la solution, on retrouve la même tendance sur Mo qu'observé précédemment en présence de In^{3+} avec la présence de deux paliers de réduction. Ceux-ci apparaissent dans les trois cas à -0.9V et proche de -1.35 V, respectivement. Sur l'électrode de Cu, on observe également la même tendance, mais les paliers de réduction sont moins bien définis. On remarque également qu'en présence de In^{3+} et/ou Ga^{3+} , le palier de réduction (2) sur l'électrode de Mo apparait au même potentiel que le palier de réduction des protons observé dans la solution 0.1 M de NaNO_3 avec une densité de courant très proche. Si le palier (2) sur Mo et en présence de In^{3+} et/ou de Ga^{3+} correspond bien à la réduction des nitrates, cela semble indiquer qu'elle a lieu à un potentiel proche de celui de la réduction des protons et que cette réaction est limitée par la diffusion des protons.

3.5.2. Etude RRDE en milieu nitrate d'indium et/ou de gallium (I, G et IG)

Une étude électrochimique à l'aide d'une électrode disque-anneau est réalisée afin de mieux comprendre l'origine du décalage des paliers de réduction 2 et 3 vers des potentiels plus négatifs, et d'apporter plus de précision sur le mécanisme réactionnel de ces réactions.

La Figure III-35 présente une analyse RRDE réalisée dans une solution de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (A), de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (B) et de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (C) à pH 1.8 à l'aide d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt à 100 rpm. Un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 (courbe rouge) et de +0.4 V/MSE (courbe verte) a été appliqué à l'anneau.



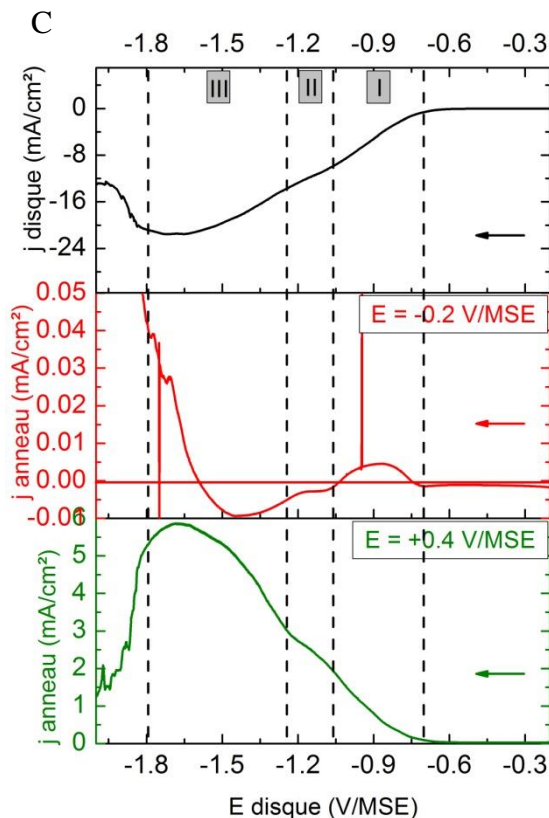


Figure III-35 : Analyse électrochimique dans une solution de 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (A), de 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (B) et de 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (C) dans 0,1 M de NaNO_3 à pH 1,8 avec l'utilisation d'une électrode disque-anneau de Pt-Pt ; un voltammogramme a été réalisé sur le disque (courbe noire) et un potentiel fixe de -0.2 V/MSE (courbe rouge) et de +0.4 V/MSE (courbe verte) a été appliqué sur l'anneau ; 100 rpm, $v_b = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les courbes obtenues sur le disque (courbe noire) sont divisées en trois zones. La première zone correspond à l'apparition du premier palier de réduction à partir de -0.7 V/MSE, la deuxième zone à partir de -1.0 V/MSE au plateau de réduction de ce dernier et la troisième zone au deuxième palier de réduction qui débute à environ -1.2 V/MSE comme observé sur Mo (paragraphe 3.5.1, Chapitre III).

On va dans un premier temps s'intéresser à ce qui se passe à l'anneau lorsqu'un potentiel de +0.4 V/MSE lui est appliqué (courbes vertes). Dans les trois électrolytes, dès l'apparition du premier palier de réduction sur le disque dans la zone I, on observe l'apparition d'un courant d'oxydation sur l'anneau. Lorsque le plateau de réduction est atteint (zone II), ce courant d'oxydation se stabilise puis réaugmente lorsque l'on atteint le deuxième palier de réduction sur le disque (zone III). Le deuxième plateau de réduction sur le disque est suivi de la réduction de l'eau en dihydrogène et s'accompagne d'une diminution du courant d'oxydation à l'anneau suivie d'une fluctuation de la densité de courant dès la réduction de l'eau sur le disque.

Le profil du courant d'oxydation à l'anneau est similaire au profil obtenu en milieu C, CI, CG et CIG et correspond à l'oxydation d'ions nitrites produits sur le disque lors de la réduction des nitrates. De plus, la densité de courant d'oxydation est plus grande dans le cas d'une solution contenant un mélange de In^{3+} et Ga^{3+} que dans le cas des solutions ne contenant qu'un seul de ces cations métalliques. En effet, la quantité de nitrates réduits est plus importante dans le cas du mélange et donc une quantité plus grande de nitrites est formée sur le disque. Ce

courant d'oxydation confirme que les plateaux de réduction observés sur le disque correspondent à la réduction des nitrates en nitrites en présence de In^{3+} et/ou de Ga^{3+} dans la solution.

Lorsqu'un potentiel fixe de -0.2 V/MSE est appliqué à l'anneau (courbes rouges, Figure III-35), on constate un léger courant d'oxydation à l'anneau dans les 3 zones dans les solutions composées de In^{3+} ou de Ga^{3+} . Dans la solution contenant un mélange de ces cations métalliques, on constate un courant d'oxydation uniquement dans la zone I, avec une intensité plus faible qu'en présence de In^{3+} ou de Ga^{3+} seuls. Les zones II et III se caractérisent par un courant de réduction à l'anneau.

Les ions In^{3+} et Ga^{3+} ne peuvent se réduire dans la gamme de potentiel correspondant à la zone I. En effet, le potentiel standard d'oxydo-réduction des couples In^{3+}/In et Ga^{3+}/Ga sont de -0.996 et -1.207 V/MSE respectivement. Le courant d'oxydation ne peut donc provenir de la réoxydation d'intermédiaires liée à la réduction de In^{3+} et de Ga^{3+} sur le disque. On se trouve en revanche dans la gamme de potentiel de la réduction des protons en dihydrogène. Le courant d'oxydation pourrait correspondre à la réoxydation de dihydrogène produit sur le disque. On remarque que cette densité de courant d'oxydation est beaucoup plus faible que dans le cas d'une analyse RRDE en solution NaNO_3 seul (Figure III-8 A). Il y aurait donc dans cette gamme de potentiel une compétition entre la réduction des nitrates consommant des protons (R. III-2) qui conduit à un courant de réduction à l'anneau, et la réduction des protons ne participant pas à la réduction des nitrates (R. III-24), qui conduit à un courant d'oxydation à l'anneau. Ce courant d'oxydation à l'anneau empêche de voir le courant de réduction lié à la détermination de l'intermédiaire réactionnel de la réduction des nitrates lorsque l'électrolyte est composé de In^{3+} ou de Ga^{3+} seul. Dans le cas d'un mélange, la quantité de nitrates réduits augmente en consommant davantage de protons. Ceci explique la diminution de la densité de courant d'oxydation à l'anneau dans la zone I et l'apparition d'un courant de réduction lorsque l'on atteint les plateaux de réduction dans les zones II et III caractéristiques de la détection de l'intermédiaire NO_2 à l'anneau.

3.5.3. Discussion

Safonova *et al* [126], [129] ont montré que la réduction des nitrates en milieu acide a lieu sur platine dans la gamme de potentiel de la réduction des protons en hydrogène. Celle-ci dépend fortement du taux de recouvrement des protons adsorbés à la surface de l'électrode. Dans le cas d'une surface entièrement recouverte de protons adsorbés, aucun site actif n'est disponible pour l'adsorption des ions NO_3^- . La réduction des nitrates ne peut avoir lieu dans ce cas. En revanche, lorsque les protons recouvrent partiellement la surface de l'électrode, des sites actifs sont disponibles pour l'adsorption des ions NO_3^- . Les nitrates peuvent alors se réduire. Safonova *et al* [129] ont également montré l'influence de la présence de cations métalliques comme le Ni^{2+} , le Co^{2+} , le Cd^{2+} et le Ge^{4+} dans l'électrolyte sur la réduction des nitrates sur platine. L'adsorption de ces cations à la surface de l'électrode de platine rend la réduction des nitrates possible dans la gamme de potentiel de la réduction des protons.

Dans notre étude, seule la réduction des protons est observée sur platine et sur molybdène dans une solution acide de NaNO_3 . L'énergie d'adsorption des protons est plus grande sur Mo que sur platine [140]. Comme sur platine, on peut supposer que la forte adsorption des protons sur Mo empêche l'adsorption des ions NO_3^- et donc leur réduction électrochimique. La présence de cations métalliques comme In^{3+} et/ou le Ga^{3+} rend la réduction des nitrates possible aussi bien sur platine que sur molybdène. Cela s'expliquerait par l'adsorption d' In^{3+} et de Ga^{3+} à la surface de l'électrode qui permettrait la réduction des nitrates dans la gamme de potentiel de réduction des protons.

Un mécanisme analogue a été proposé par Yoshida *et al* pour l'électrodeposition de ZnO en milieu nitrate [141]. L'adsorption d'ions Zn^{2+} permet la réduction des nitrates en nitrites et ions OH^- . Les Zn^{2+} adsorbés réagissent avec les ions OH^- produits pour former le composé $\text{Zn}(\text{OH})_2$. La Figure III-36 présente un schéma explicatif de la réduction des nitrates sur platine et sur molybdène en présence de In^{3+} et/ou Ga^{3+} .

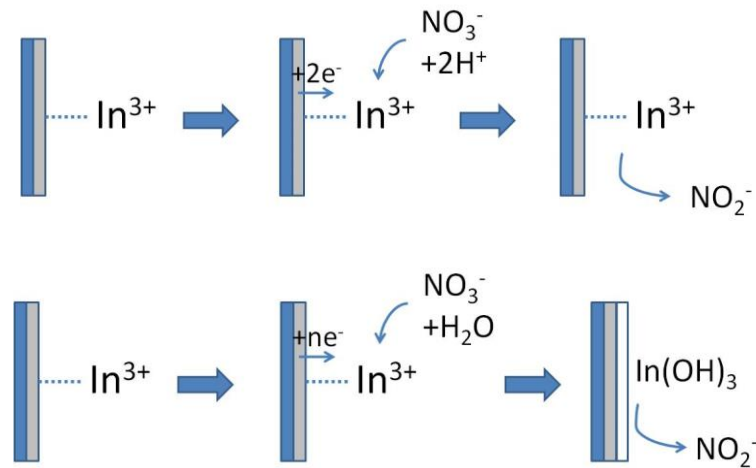


Figure III-36 : Schéma explicatif de la précipitation de $\text{In}(\text{OH})_3$ via la réduction des ions NO_3^- : adsorption des cations In^{3+} à la surface de l'électrode de Mo, réduction des ions NO_3^- avec H^+ , réduction des ions NO_3^- avec H_2O , formation d'ions OH^- , et précipitation de $\text{In}(\text{OH})_3$.

L'adsorption des ions In^{3+} (et/ou Ga^{3+}) bloque des sites actifs aux protons et va permettre dans un premier temps la réduction des nitrates en nitrites avec la consommation de protons adsorbés à la surface de l'électrode et provenant de la solution. Ceci correspondrait au premier palier de réduction observé. Dans un second temps, les ions In^{3+} (et/ou Ga^{3+}) adsorbés vont permettre la réduction des nitrates en nitrites avec la consommation de molécules d'eau. Cette réaction génère des ions OH^- qui vont réagir avec les ions In^{3+} (et/ou Ga^{3+}) adsorbés pour former le composé $\text{In}(\text{OH})_3$ (et/ou GaOOH). Ceci correspondrait au deuxième palier de réduction observé.

Sur une électrode de cuivre, l'énergie de liaison des protons est beaucoup plus faible que sur Mo ou sur Pt [140]. L'adsorption des protons se fait donc sur Cu à des potentiels plus négatifs que sur Mo ou sur Pt. Les ions nitrates s'adsorbent à la surface de l'électrode de Cu sans être entravés par l'adsorption de protons. Dans ces conditions, les nitrates se réduisent sur Cu à des potentiels moins négatifs que sur Pt ou sur Mo.

4. Conclusion

L'utilisation d'une électrode disque-anneau a permis d'apporter plus de précisions sur le mécanisme réactionnel du co-electrodeposition d'oxyde/hydroxyde de cuivre, indium et gallium en milieu nitrate. Le dépôt est dans un premier temps initié par la réduction des cations Cu^{2+} en cuivre métallique en passant par un intermédiaire réactionnel de Cu^+ . Cette réaction est suivie de la réduction des ions NO_3^- . L'analyse RRDE confirme que la réaction de réduction des ions nitrates est limitée par la diffusion des protons à travers l'absence de détection de dihydrogène à l'anneau. C'est cette consommation de protons qui est à l'origine de l'augmentation du pH à la surface de l'électrode.

L'utilisation d'une électrode disque-anneau a également permis l'identification de produits intermédiaire et réactionnel de la réduction des nitrates. Les ions NO_3^- se réduisent, en consommant des protons, en ions nitrites NO_2^- en passant par un intermédiaire réactionnel de NO_2 . A des potentiels plus négatifs, les nitrates se réduisent avec l'eau pour former des ions nitrites et hydroxydes en passant aussi par un intermédiaire de NO_2 . L'augmentation de la production d'ions nitrites et de NO_2 en présence de In^{3+} et/ou de Ga^{3+} indique que la réduction des ions nitrates et la précipitation des hydroxydes d'indium et de gallium ont lieu simultanément. L'augmentation de la densité de courant avec la concentration en In^{3+} et/ou en Ga^{3+} montre que leur précipitation a lieu sous contrôle diffusionnel.

Enfin, la réduction des ions nitrates sur molybdène en présence d'ions In^{3+} et/ou de Ga^{3+} sans Cu^{2+} dans l'électrolyte indique que la réduction des ions nitrates n'est pas catalysée par la présence de cuivre mais par la présence de sels métalliques dans la solution de dépôt. Leur adsorption à la surface de l'électrode permettrait la réduction électrochimique des ions nitrates mais à des potentiels plus négatifs que sur cuivre ou en présence de Cu^{2+} dans l'électrolyte. Il s'agit d'une approche qui nous paraît intéressante car la réduction des nitrates pourrait avoir lieu sur n'importe quel matériau d'électrode dès que l'électrolyte contient un ou plusieurs cations métalliques pour initier la réduction des ions nitrates.

Une étude de nucléation et de croissance de la couche d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga est présentée en annexe. Cette étude a permis une meilleure compréhension de la formation du dépôt. Cette étude montre que le dépôt est initié par la nucléation de germes de cuivre métallique suivie de la précipitation du film d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga sur les germes et ensuite autour sur le molybdène nu. Ce mécanisme entraîne une certaine hétérogénéité du film de précurseur qui peut nuire à son homogénéité au cours du recuit. Des solutions ont été proposées pour s'affranchir de ce mode de croissance en jouant sur le potentiel ou la formation d'une sous couche de cuivre homogène sur laquelle est ensuite déposée la couche d'oxyde mixte d'indium et de gallium. Les paramètres électrochimiques ont ainsi été optimisés afin d'obtenir un film de composition homogène et adhérent sur l'ensemble de la surface de l'électrode.

Chapitre IV.
Traitements thermiques et propriétés
photovoltaïques

1. Introduction

Afin d'obtenir un alliage métallique de Cu-In-Ga, le film d'oxydes de cuivre-indium-gallium, dont la préparation a été décrite en annexe, doit subir un traitement de réduction. Ce traitement thermique réducteur a été réalisé sous une atmosphère de dihydrogène dilué ou pur.

Ce précurseur métallique de Cu-In-Ga est ensuite sélénisé pour obtenir l'absorbeur souhaité, le composé Cu(In,Ga)Se_2 , semi-conducteur de structure chalcopyrite. L'enjeu est de déterminer les conditions de synthèses et de recuits sélénisants du précurseur pour obtenir un absorbeur CIGS conduisant à des cellules photovoltaïques de haut rendement.

Ce chapitre traite dans un premier temps de l'étape de recuit réducteur sous atmosphère de dihydrogène, et dans un deuxième temps de la sélénisation du précurseur métallique obtenu. Les propriétés du CIGS synthétisé sont étudiées en discutant des propriétés optoélectroniques en regard des propriétés cristallographiques des absorbeurs CIGS obtenus.

2. Recuit réducteur

2.1. Etude bibliographique

2.1.1. Réduction des oxydes de Cu-In-Ga

Kapur *et al* ont développé deux procédés de synthèse pour l'élaboration d'un absorbeur de type CIGS réalisé à partir d'une encre composée de nanoparticules. Dans le cas de nanoparticules métalliques de Cu-In, le précurseur métallique subit un recuit à 440 °C pendant 30 minutes sous une atmosphère d'azote contenant 5% de H_2Se pour obtenir un absorbeur à base de CuInSe_2 [142]. En revanche, dans le cas d'une encre composée de nanoparticules d'oxyde de Cu-In-Ga, l'auteur réalise deux traitements thermiques [143]. Un premier recuit sous atmosphère de dihydrogène diluée pour obtenir un précurseur métallique de Cu-In-Ga, suivi d'une sélénisation sous atmosphère de H_2Se pour l'obtention du Cu(In,Ga)Se_2 . Le recuit réducteur se fait entre 500 et 550 °C sous un flux d'azote contenant 20 à 50% de H_2 [143]. Il souligne néanmoins que la réduction des oxydes d'indium In_2O_3 et de gallium Ga_2O_3 par le dihydrogène est thermodynamiquement défavorisée mais que leur réduction devient possible dans des conditions hors équilibre [144]. Ceci explique l'utilisation d'une température de recuit réducteur supérieure à celle utilisée dans le cas d'une sélénisation d'un précurseur métallique à base de Cu-In.

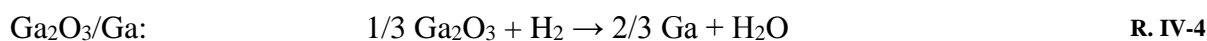
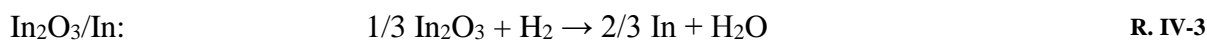
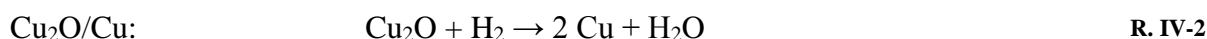
Une étude thermodynamique de la réduction de l'électrodépôt d'une couche d'oxydes de Cu-In-Ga a été réalisée par A. Duchatelet [13]. La stabilité des oxydes métalliques a été étudiée en considérant les diagrammes d'Ellingham. Il a été montré que l'oxydation de l'indium et du gallium était favorisée vis-à-vis de l'oxydation du cuivre. Les oxydes de gallium et d'indium sont également les oxydes les plus stables :

$$|\Delta_r G^\circ(\text{Ga}_2\text{O}_3)| > |\Delta_r G^\circ(\text{In}_2\text{O}_3)| > |\Delta_r G^\circ(\text{Cu}_2\text{O})| > |\Delta_r G^\circ(\text{CuO})|$$

Cette étude met également en évidence que la réduction des oxydes Cu_2O et CuO par H_2 en cuivre métallique est thermodynamiquement possible, contrairement aux oxydes In_2O_3 et Ga_2O_3 dont la réduction en indium et gallium métallique est thermodynamiquement défavorisée quelle que soit la température :

$$|\Delta_r G^\circ (\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga})| > |\Delta_r G^\circ (\text{In}_2\text{O}_3/\text{In})| > |\Delta_r G^\circ (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)| > |\Delta_r G^\circ (\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu})| > |\Delta_r G^\circ (\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O})|$$

Une étude thermodynamique de la réduction de ces oxydes a également été réalisée [13]. Les réactions de réduction des oxydes par le dihydrogène ont lieu selon les réactions suivantes :



La réduction des oxydes se fait en deux étapes avec une étape de déshydratation (réaction R. IV-1) suivie d'une réduction de l'oxyde sous forme métallique (réaction R. IV-2 à R. IV-4). Les constantes d'équilibre de ces réactions en fonction de la température ont été calculées entre 400 et 925 °C à l'aide de la relation suivante :

$$K^\circ(T) = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{éq}} = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \quad \text{Équation IV-1}$$

Il a été montré que les constantes d'équilibre K dans le cas de la réduction des oxydes de cuivre selon les réactions R. IV-1 et R. IV-2 sont supérieures à 1. La réduction des oxydes de cuivre par le dihydrogène est donc possible quelle que soit la température. Les constantes d'équilibre des réactions de réduction des oxydes d'indium (R. IV-3) et de gallium (R. IV-4) sont en revanche inférieures à 1. La constante devient supérieure à 1 à 925 °C pour l'oxyde d'indium mais les substrats de verre utilisés, sodocalcique ou borosilicate, possèdent des températures de transition vitreuse (T_g) de 600 et 700 °C respectivement. Au-dessus de cette température, les contraintes mécaniques du verre, du molybdène et du dépôt électrochimique d'oxyde de Cu-In-Ga provoquent leur décollement. Des conditions de réduction hors équilibre thermodynamique sont donc nécessaires pour que la réduction des oxydes d'indium et de gallium, sous leur forme métallique, puisse se faire à des températures inférieures à la T_g du substrat.

Cette situation « hors équilibre » thermodynamique peut se faire si le rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ est inférieur à la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ (Équation IV-1) des réactions de réduction. Maintenir un flux constant de dihydrogène pendant la réduction permettrait d'éliminer les molécules d'eau formées et de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation du métal ou travailler dans un volume de dihydrogène V_{H_2} suffisamment grand pour que le rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ après réduction complète de l'oxyde soit inférieur à $(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})_{\text{éq}}$.

Des études in-situ par analyse thermogravimétrique (ATG-ATD), par calorimétrie différentielle (DSC) et par diffraction des rayons X en température (DXHT) ont été réalisées sur des poudres d'oxydes/hydroxydes de Cu-In et Cu-Ga synthétisées par électrodépôt en milieu

nitrate, et récupérées par grattage du dépôt [13]. Il a été montré qu'entre 200 et 300°C, la réduction de l'oxyde de cuivre CuO était complète, alors que la réduction des oxydes In_2O_3 et Ga_2O_3 ne commence qu'à partir de 300 et 480°C respectivement. Les oxydes de gallium n'ont pas été entièrement réduits à 600°C.

Ainsi, l'augmentation de la température de recuit favorise les réactions de réduction des oxydes de CuO, Cu_2O , In_2O_3 et Ga_2O_3 (réactions IV-6 à 9). Mais la T_g des substrats de verre utilisés limite la réalisation de recuit à haute température.

A. Duchatelet [13] a montré que la réduction d'un précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga était possible sous un flux de dihydrogène dilué dans de l'azote ($\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$). Cela nécessitait en revanche la réalisation d'un recuit de longue durée (60 minutes) et à température élevée (600°C). Ces conditions de recuit engendrent la diffusion de gallium dans le contact arrière de molybdène provoquant la formation d'un composé GaMo_3 .

L'utilisation d'un flux continu de dihydrogène pur permettrait non seulement d'abaisser la température de recuit mais également sa durée pour la réduction complète de la couche d'oxyde en une couche métallique de Cu-In-Ga.

L'analyse des diagrammes de phases permet de prédire quelles phases peuvent se former en fonction de la composition du précurseur et de la température de recuit.

2.1.2. Diagramme de phases du système binaire Cu-In

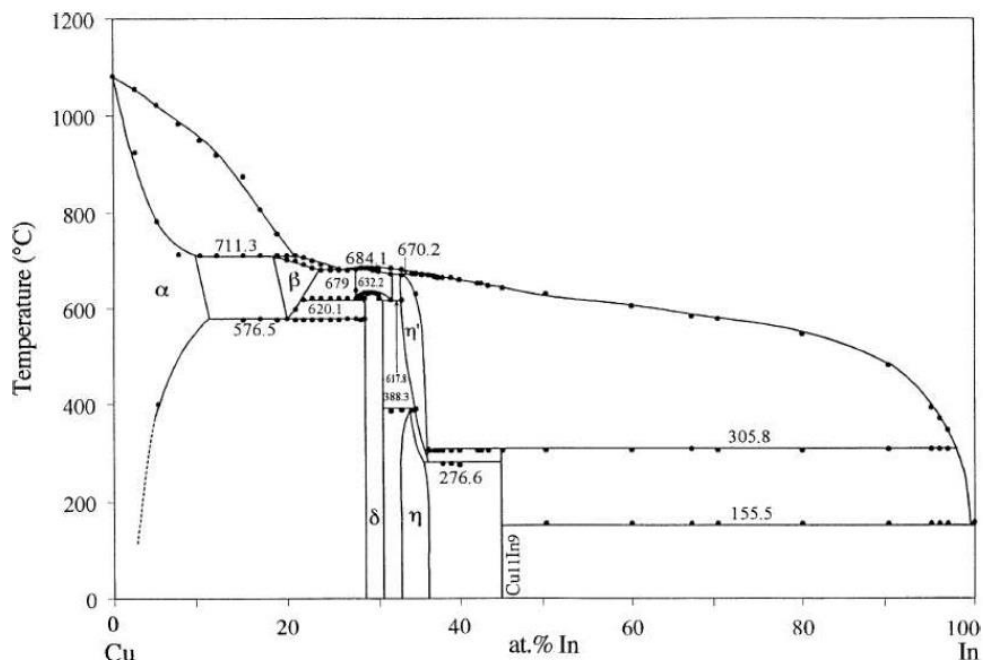


Figure IV-1 : Diagramme de phases du système Cu-In [145].

La Figure IV-1 montre le diagramme de phases du système Cu-In. Cette figure met en évidence la présence de cinq phases à température ambiante : une phase α (solution solide de Cu contenant jusqu'à 4 at% d'In à 20°C), de l'In, une phase δ (contenant entre 28 et 31 at%

d'In, de formule Cu_7In_3), une phase η/η' (contenant entre 32 et 36 at% d'In, de formule Cu_2In , Cu_7In_4 , Cu_{2-x}In ou $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ selon les auteurs [146][147][148][149] ; on prendra par la suite la notation Cu_2In) et une phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. Il existe également une phase CuIn_2 métastable qui se forme à température ambiante aux interfaces Cu-In [150].

Pour l'élaboration d'un absorbeur à base de CuInSe_2 , dont la composition idéale doit contenir un rapport $\text{Cu/In} = 0.8-1$, les phases présentes à l'équilibre après recuit réducteur devraient être le composé intermétallique $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ et l'In métallique.

2.1.3. Diagramme de phases du système binaire Cu-Ga

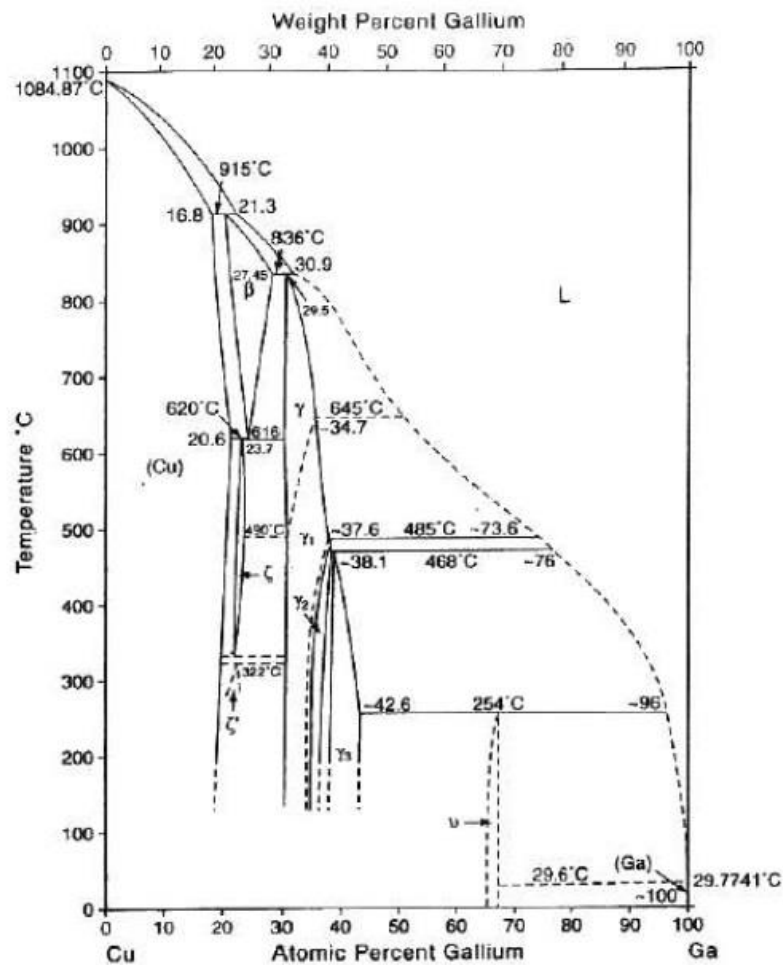


Figure IV-2 : Diagramme de phases du système Cu-Ga [151].

La Figure IV-2 montre le diagramme de phases du système Cu-Ga. Quatre phases sont présentes à température ambiante : une phase (Cu) (solution solide pouvant contenir jusqu'à 18 at% de Ga), du Ga (liquide à 29.77°C) une phase γ (présente sous les formes γ_1 , γ_2 et γ_3 , comprenant entre 29.5 et 42.6 at% de Ga, de formule Cu_9Ga_4) et une phase ν (CuGa_2).

2.1.4. Diagramme de phases du système binaire Ga-In

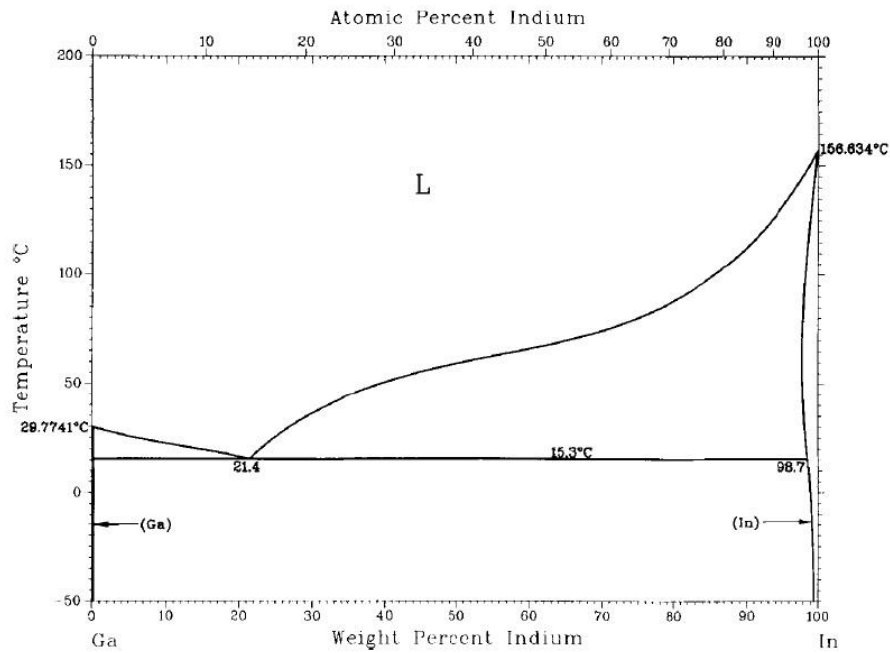


Figure IV-3 : Diagramme de phases du système Ga-In [152].

La Figure IV-3 montre le diagramme de phases du système Ga-In. Cette figure met en évidence la présence de Ga liquide à 29.77°C et d’In à 156.6°C, ainsi qu’un eutectique à 15.3°C contenant 21.4 at% d’indium. A température ambiante, la solution solide d’indium peut contenir environ 2.0% de gallium et environ 3.5% à 70°C.

2.1.5. Diagramme de phases du système ternaire Cu-In-Ga

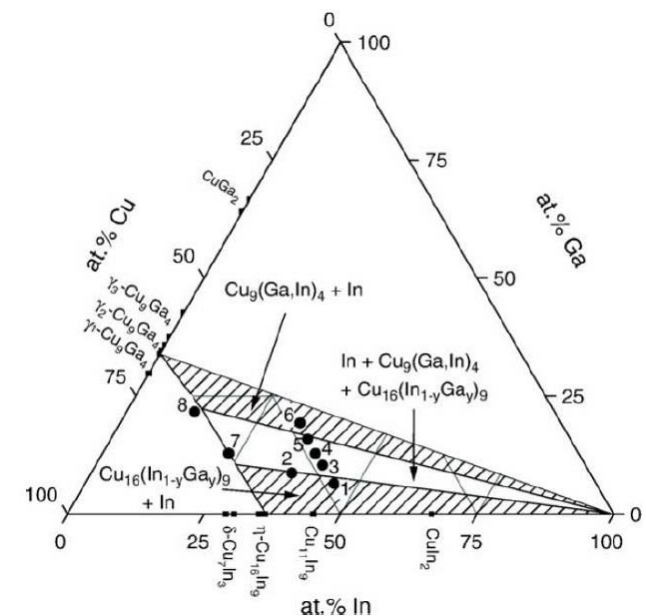


Figure IV-4 : Diagramme de phases du système Cu-In-Ga réalisé à 350°C [153].

La Figure IV-4 présente le diagramme de phases du système ternaire Cu-In-Ga établi par Purwins *et al* [153] à 350°C.

Pour un précurseur métallique dont la composition présente des rapports de $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.9$ et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.15-0.30$, les phases $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$, $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ et l'indium métallique sont observés. Les phases $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ et $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ correspondent aux phases η et γ des diagrammes de phases des systèmes binaires Cu-In (Figure IV-1) et Cu-Ga (Figure IV-2) par substitution de Ga ou d'In respectivement.

Les phases $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ et $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ ont les mêmes symétries que les composés binaires de Cu-In et Cu-Ga (hexagonale et cubique, respectivement), mais les paramètres de maille évoluent en fonction du taux d'insertion de In ou de Ga. Les atomes d'In et de Ga ont la même valence, mais le rayon atomique de l'In est supérieur. Ainsi, la substitution d'In par du Ga dans la phase η - $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ pour former la phase $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ conduit à une diminution des paramètres de maille ce qui engendre un décalage des pics de diffraction vers les hauts angles. Aussi, substituer le Ga par de l'In dans la phase γ - Cu_9Ga_4 pour former le composé $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ conduit à une augmentation des paramètres de maille, et donc un décalage du pic de diffraction vers les bas angles. Ces phénomènes sont représentés sur les diffractogrammes de la Figure IV-5 réalisés par Purwins *et al* [153] sur des précurseurs comprenant différents taux de Ga recuits à 350°C.

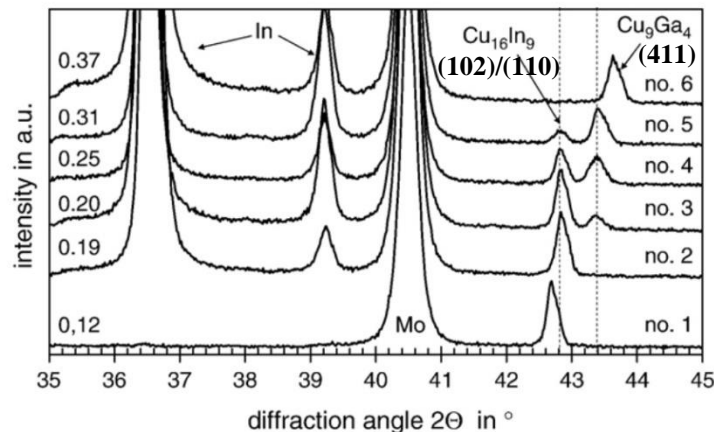


Figure IV-5 : évolution des diffractogrammes de précurseurs Cu-In-Ga comprenant différents taux de gallium ($\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}$) et recuits à 350°C [153].

2.1.6. Diagramme de phase du système binaire Mo-Ga

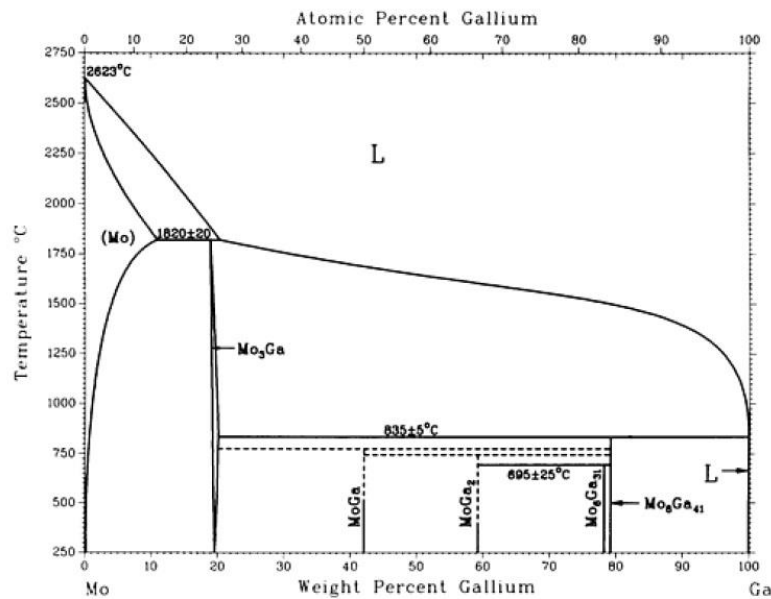


Figure IV-6 : Diagramme de phases du système Mo-Ga [154].

La Figure IV-6 montre le diagramme de phases du système Mo-Ga. Cinq phases sont observées : une phase GaMo_3 (pouvant contenir entre 19 et 42% de gallium), une phase GaMo (pouvant contenir entre 42 et 59% de gallium), une phase Ga_2Mo (contenant entre 59 et 78% de gallium), une phase $\text{Ga}_{31}\text{Mo}_6$ (entre 78 et 79% de gallium) et une phase $\text{Ga}_{41}\text{Mo}_8$.

2.1.7. Bilan et objectif de cette étude

La réduction d'une couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium sous un flux continu de dihydrogène dilué (N_2/H_2 5%) est possible à haute température et pendant une durée assez longue. Cette réduction conduit à la formation de composés du type $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$, $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$, In .

Dans la suite de ce travail l'influence de la nature du gaz réducteur sur la réduction d'une couche mince composée d'oxyde de Cu-In-Ga sera caractérisée. La variation du taux de gallium dans le précurseur d'oxyde, l'influence de la température et du temps de recuit seront également étudiées. L'objectif est de réduire entièrement la couche d'oxyde en une couche métallique de Cu-In-Ga, tout en limitant la formation de GaMo_3 en face arrière.

2.2. Réduction de la couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, indium et gallium sous atmosphère de Noxal

Dans cette partie, les recuits réducteurs ont été réalisés à 640°C pendant 60 minutes sous un flux continu de dihydrogène dilué à 5% dans l'azote (Noxal ; N_2 -5% H_2). La montée en température s'est faite en 5 minutes et un refroidissement naturel en 20 minutes.

Le recuit réducteur est étudié sur quatre échantillons de teneur croissante en gallium. Pour ce faire, la concentration en nitrate de gallium a été augmentée dans la solution de dépôt. En raison de la forte température de recuit dans cette étude, ces dépôts ont été réalisés sur des substrats de molybdène plutôt que sur du verre. Les compositions et rapports des dépôts sont présentés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Composition moyenne des électrodépôts de CIG-Ox, mesurée par XRF.

	Cu (%at)	In (%at)	Ga (%at)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Ech. 1	50.6	28.7	20.7	1.02	0.42
Ech. 2	47.1	29.0	24.9	0.90	0.47
Ech. 3	46.2	27.8	26.0	0.86	0.48
Ech. 4	45.4	27.3	27.3	0.83	0.50

Le Tableau IV-1 montre, pour les échantillons 1 à 4, une augmentation de la teneur en gallium et une diminution du taux de cuivre. Ces phénomènes s'expliquent par l'augmentation de la concentration en $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans l'électrolyte de dépôt, alors que la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ est maintenue constante.

Ces précurseurs réduits ont été étudiés par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X pour analyser leur morphologie et leurs structures.

2.2.1. Analyse de la morphologie

Des photographies des échantillons avant et après recuit réducteur sont présentées sur la Figure IV-7.

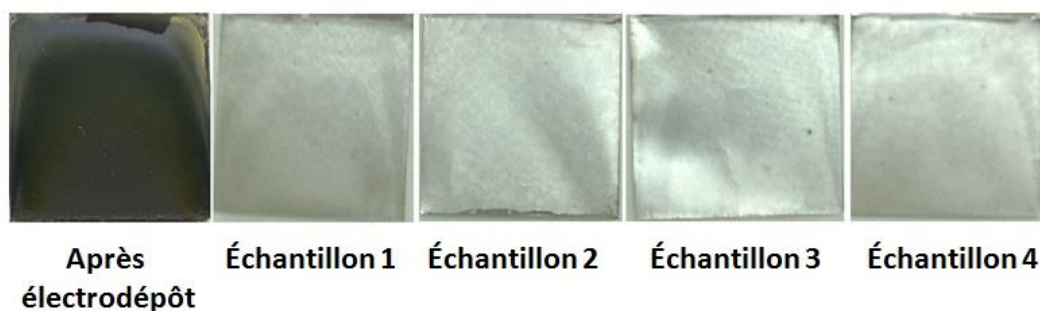


Figure IV-7 : Photographies des échantillons, de 2.5 x 2.5 cm² de surface, après électrodépôt et après recuit réducteur à 640°C pendant 60 minutes sous flux de dihydrogène dilué à 5% dans de l'azote.

La surface des échantillons évolue du noir après électrodépôt à un aspect gris clair métallique après recuit réducteur. La Figure IV-8 présente les images MEB de surface des échantillons après électrodépôt et recuit réducteur.

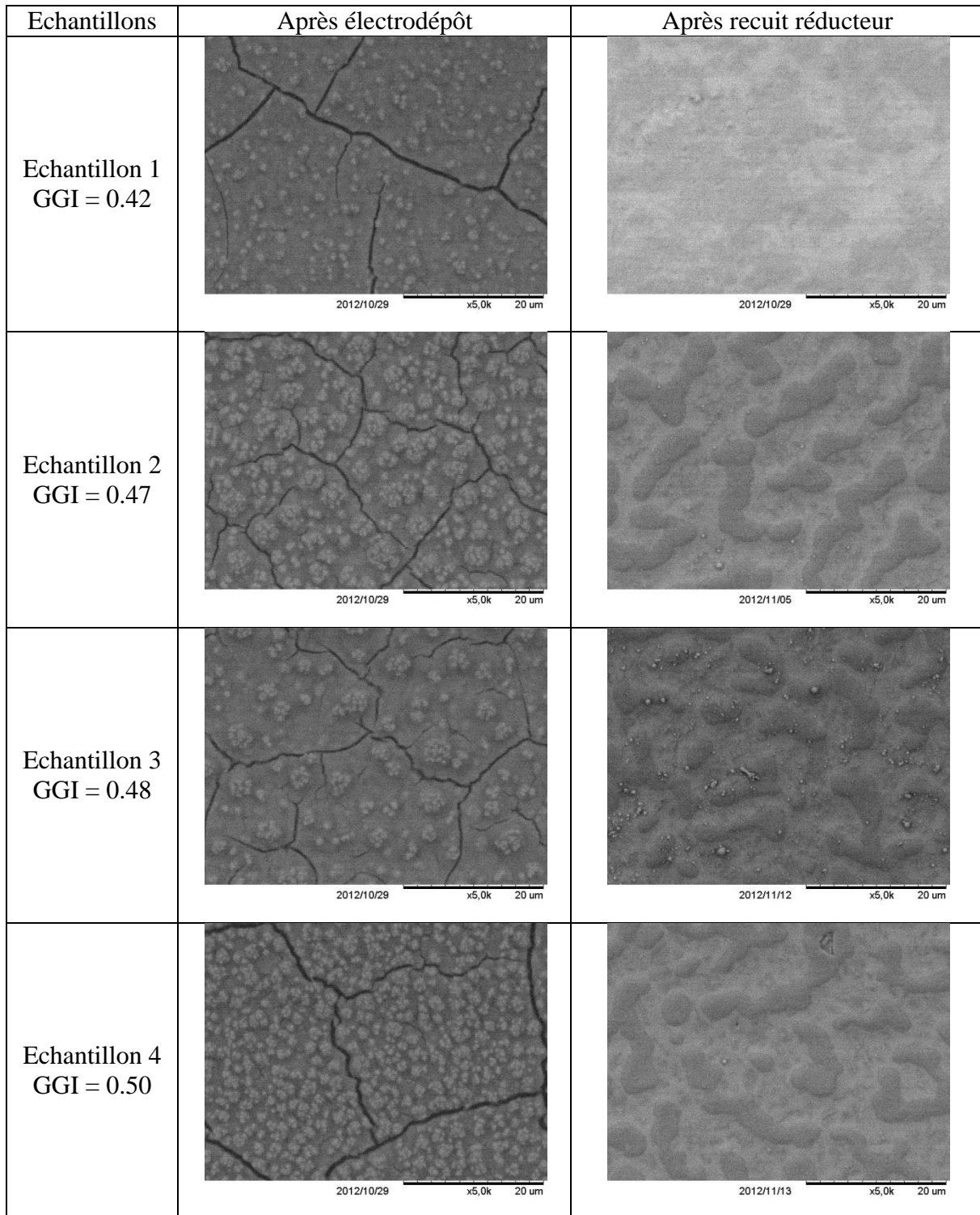


Figure IV-8 : Images MEB de la surface des échantillons après électrodépôt d'oxyde de Cu-In-Ga avec différents taux de gallium (images de gauche) et après recuit réducteur (à droite).

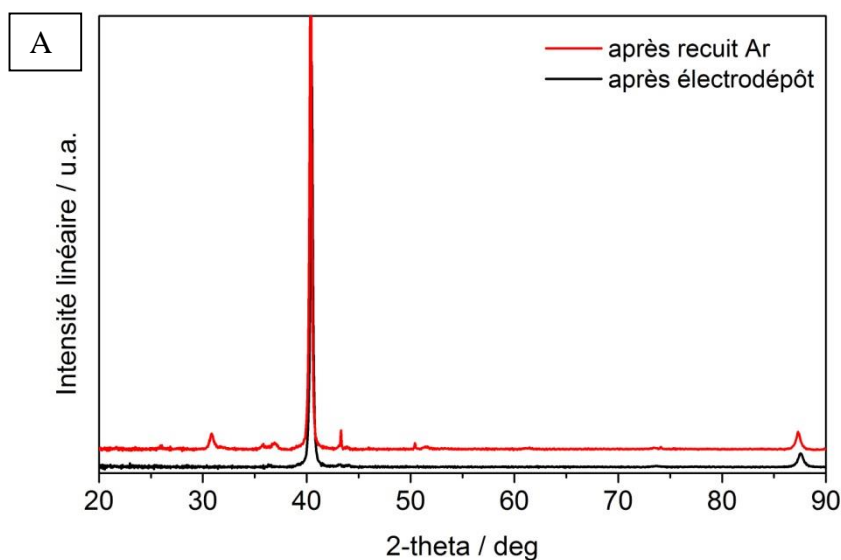
Les quatre échantillons présentent le même aspect après électrodépôt et cela quel que soit le taux de gallium dans le précurseur (Figure IV-8, images de gauche). Les dépôts sont poreux, rugueux et présentent des craquelures comme mis en évidence en ANNEXE. Après recuit réducteur (Figure IV-8, images de droite), les dépôts apparaissent sous forme d'îlots denses, compacts et sans craquelures. Le changement de morphologie confirme l'évolution d'aspect des dépôts observée sur la Figure IV-7.

2.2.2. Analyse structurale par DRX

La Figure IV-9 présente les diffractogrammes d'un précurseur d'oxyde/hydroxyde de cuivre, indium et gallium déposé sur un substrat de verre/Mo après électrodépôt (diffractogramme noir) et après recuit à 520°C pendant 30 minutes sous atmosphère d'argon (diffractogramme rouge). La Figure IV-9 A présente les diffractogrammes complets et la Figure IV-9 B un agrandissement entre 30 et 60° afin de mettre en évidence les différentes phases détectées.

Le diffractogramme noir de la Figure IV-9 met en évidence la présence de la phase Mo uniquement, les pics à 36.4° et à 43.2°/44° étant les pics parasites de la K β du cuivre (anticathode) et de la K α du nickel (filtre) respectivement. Ceci indique que le composé électrodéposé est amorphe.

Le diffractogramme (courbe rouge de la Figure IV-9) du dépôt après recuit sous Ar met en évidence la présence de phases du type In₂O₃, Ga₂O₃, Cu₂O, CuO, Cu et Mo. (cf agrandissement de la Figure IV-9 B). Le traitement thermique a permis la cristallisation du dépôt. Ce dépôt est essentiellement composé d'oxydes, avec la présence de cuivre métallique correspondant probablement aux germes de cuivre métallique présentés en ANNEXE. La présence de ces oxydes est liée à la déshydratation des hydroxydes Cu(OH)₂, In(OH)₃ et GaOOH pendant le recuit [13].



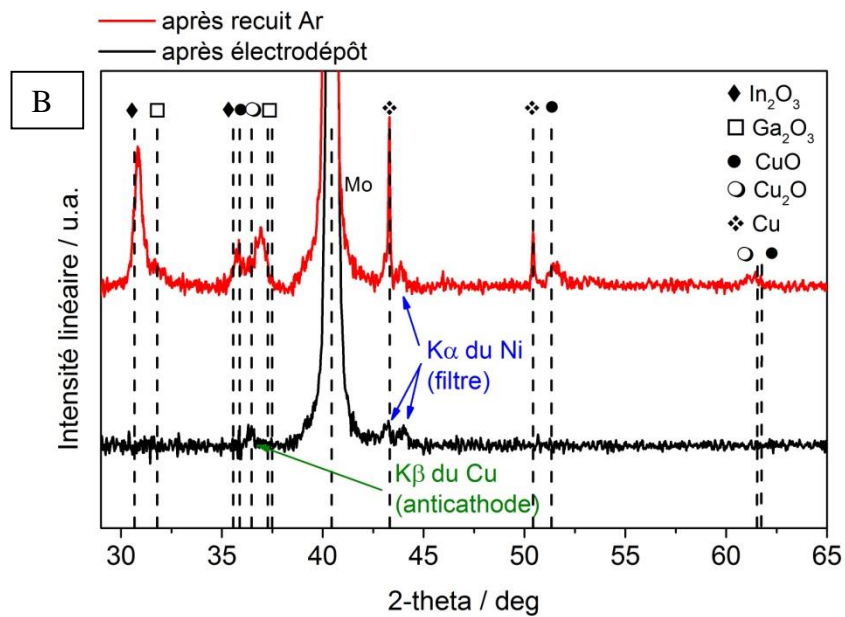


Figure IV-9 : Diffractogrammes d'un précurseur d'oxyde de cuivre, indium et gallium après électrodépôt (courbe noire) et après recuit à 520°C pendant 30 minutes sous atmosphère d'Ar (courbe rouge) ; (B) Agrandissement entre 30° et 65°.

La Figure IV-10 présente les diffractogrammes des échantillons 1, 2, 3 et 4 recuits à 640°C pendant 60 minutes sous un flux de dihydrogène dilué N₂-5% H₂.

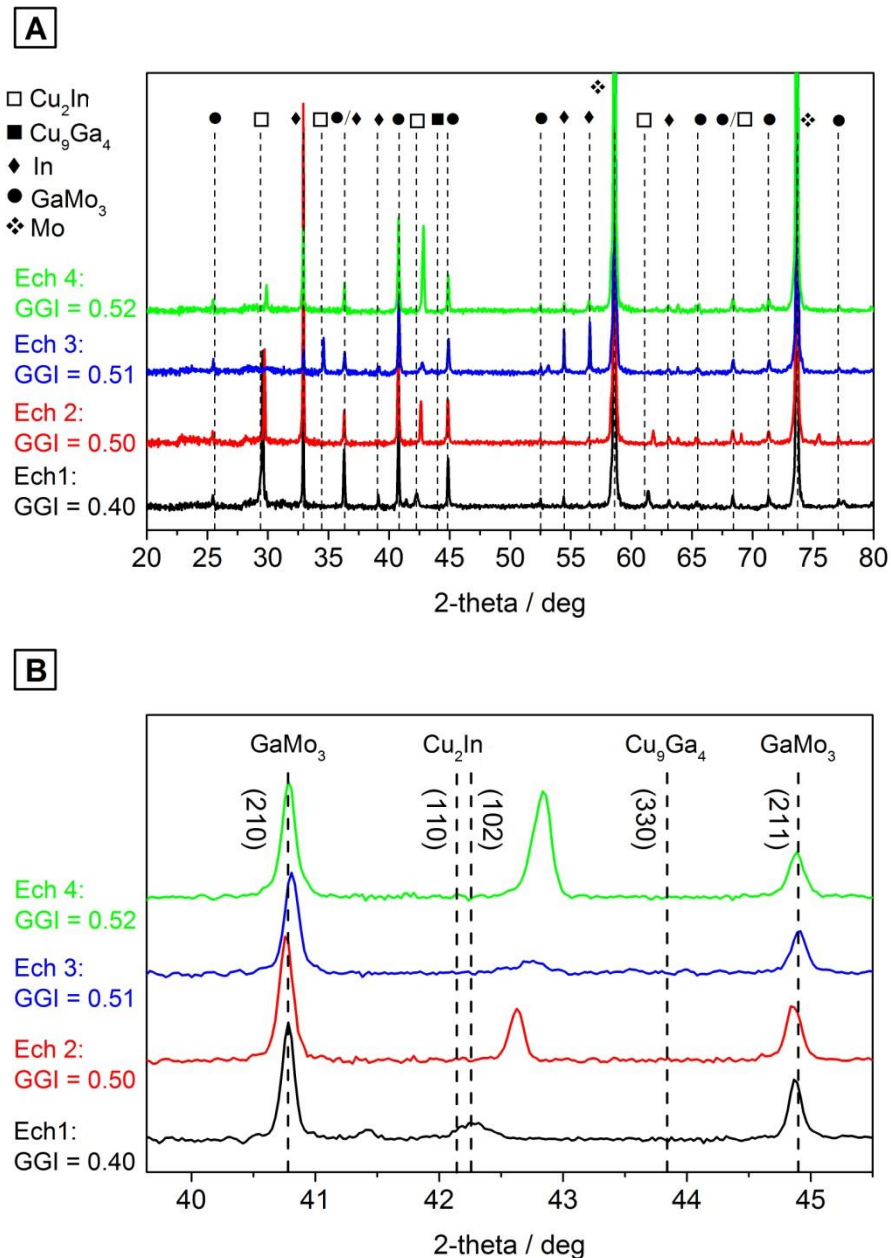


Figure IV-10 : (A) Diffractogrammes des échantillons 1, 2, 3 et 4 après recuits à 640°C sous flux d' N_2 -5% H_2 pendant 60 minutes, (B) agrandissement local.

Les phases observées dans les quatre échantillons sont l'In, une phase du type Cu_2In ainsi que GaMo_3 , présentées dans les diagrammes de phases Figure IV-1 et Figure IV-6, indiquant la réduction des oxydes de Cu-In-Ga et la diffusion du gallium vers le contact arrière de molybdène. La Figure IV-10 B présente un agrandissement des diffractogrammes entre 40 et 45° environ.

Le diffractogramme de l'échantillon 1 (courbe noire, Figure IV-10) présente un pic à 42.3° correspondant à la réflexion (110)/(102) de la phase Cu_2In . Ce pic se décale vers les hauts angles avec l'augmentation de la teneur en gallium du précurseur (42.63°, 42.76° et 42.83° pour les échantillons 2, 3 et 4 respectivement). On constate également la présence de pics à 40.8° et

44.9° dans les quatre échantillons et correspondent aux réflexions (210) et (211) de la phase GaMo₃.

L'échantillon 1 présente un rapport Ga/(In+Ga) de 0.40 après recuit réducteur. Le pic à 42.3° indique la présence d'un composé binaire de Cu-In correspondant à la phase Cu₂In sans gallium. L'absence de Ga dans la phase Cu₂In est certainement due au fait que l'ensemble du gallium a réagi avec le molybdène pour former du GaMo₃.

Le décalage du pic caractéristique de la phase Cu₂In vers les hauts angles des échantillons 2, 3 et 4 indique une diminution des paramètres de maille de cette phase. Ce décalage est dû à l'insertion de gallium dans la phase Cu₂In par substitution de l'indium. L'augmentation du taux de gallium a permis de saturer la formation en GaMo₃ et de permettre au gallium restant de s'incorporer dans la phase Cu₂In pour former un composé ternaire du type Cu₂(In,Ga).

2.2.3. Conclusion intermédiaire

La réduction des oxydes de Cu-In-Ga sous un flux continu d' N_2 -5% H_2 nécessite un recuit long et à haute température. Celle-ci s'accompagne de la formation de GaMo₃ rendant une partie du gallium indisponible pour la formation de CIGS. L'utilisation de dihydrogène pur doit permettre d'effectuer un recuit réducteur moins long et à température moins élevée pour la réduction complète des oxydes de Cu-In-Ga, tout en limitant la formation de GaMo₃.

2.3. Réduction de la couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, indium et gallium sous atmosphère d'hydrogène pur

Dans cette partie, les recuits réducteurs ont été réalisés sous un flux continu de dihydrogène pur. L'influence de la durée et de la température de recuit seront présentées.

2.3.1. Influence du temps de recuit

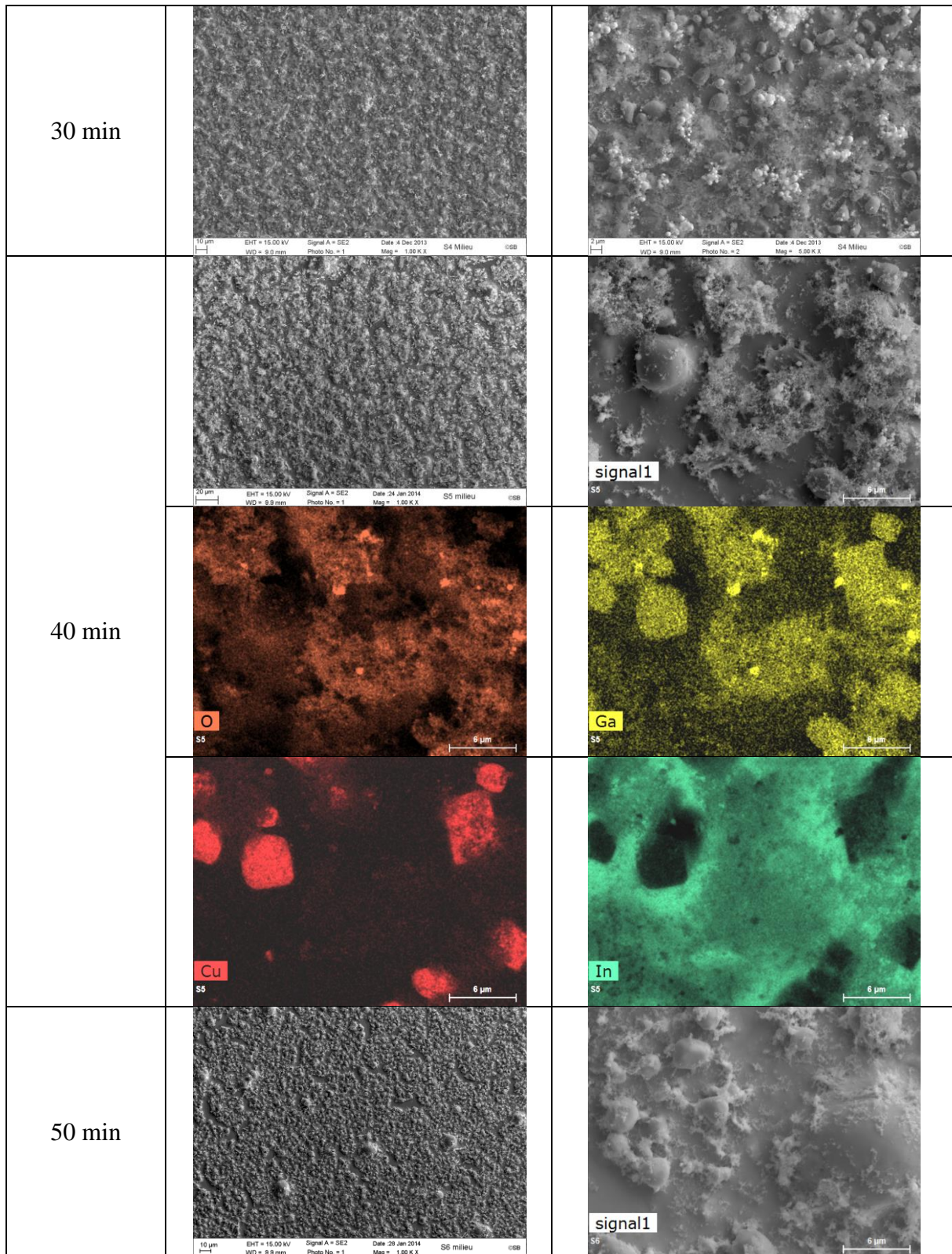
Les recuits réducteurs réalisés dans cette partie consistent en une montée en 5 minutes à 480°C suivie d'un palier de 30, 40 et 50 minutes sous un flux continu de dihydrogène pur. Les électrodépôts d'oxyde de Cu-In-Ga utilisés pour cette étude ont été réalisés sur des substrats de verre sodocalcique/Mo. Les dépôts ont la même composition présentée dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Composition des électrodépôts de CIG-Ox, mesurée par XRF.

Cu (%at)	In (%at)	Ga (%at)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
40.4	32.4	27.2	0.68	0.45

2.3.1.1. Analyse de la morphologie

La Figure IV-11 présente des images MEB et des cartographies EDX de surface des échantillons recuits à 480°C pendant 30, 40 et 50 minutes.



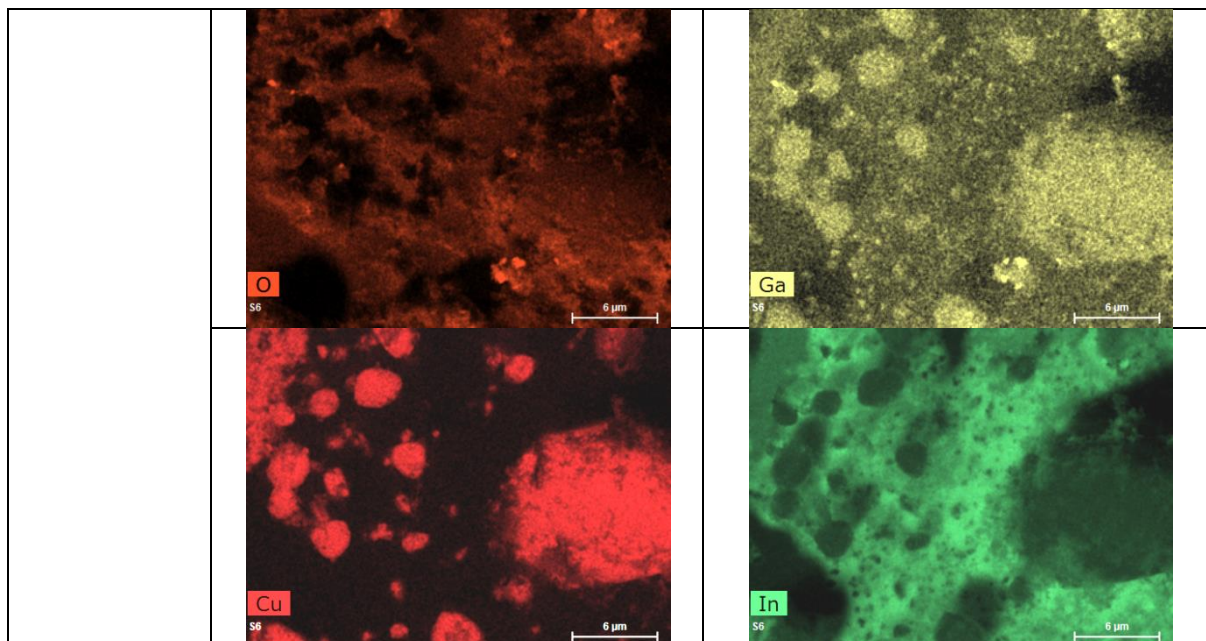


Figure IV-11 : Images MEB et cartographies EDX de surface des échantillons recuits à 480°C pendant 30, 40 et 50 minutes sous un flux de dihydrogène pur.

Les images MEB (Figure IV-11) mettent en évidence une couche dense sur laquelle se trouve un film poreux. Des gouttelettes sont observées en surface. On constate la disparition progressive du dépôt poreux avec le temps de recuit.

Les cartographies EDX indiquent que les dépôts poreux sont constitués d'oxygène et de gallium, indiquant la réduction incomplète de l'oxyde de gallium. Les gouttelettes sont composées de cuivre et de gallium, et sont dépourvues d'oxygène. Les cartographies EDX montrent également que la couche dense est composée de cuivre, d'indium et de gallium, correspondant à un composé du type Cu-In-Ga.

Les dépôts sont étudiés par DRX afin de déterminer la nature des composés formés durant ces recuits.

2.3.1.2. Analyse structurale par DRX

La Figure IV-12 présente les diffractogrammes des échantillons recuits à 480°C pendant 30, 40 et 50 minutes sous un flux de dihydrogène pur.

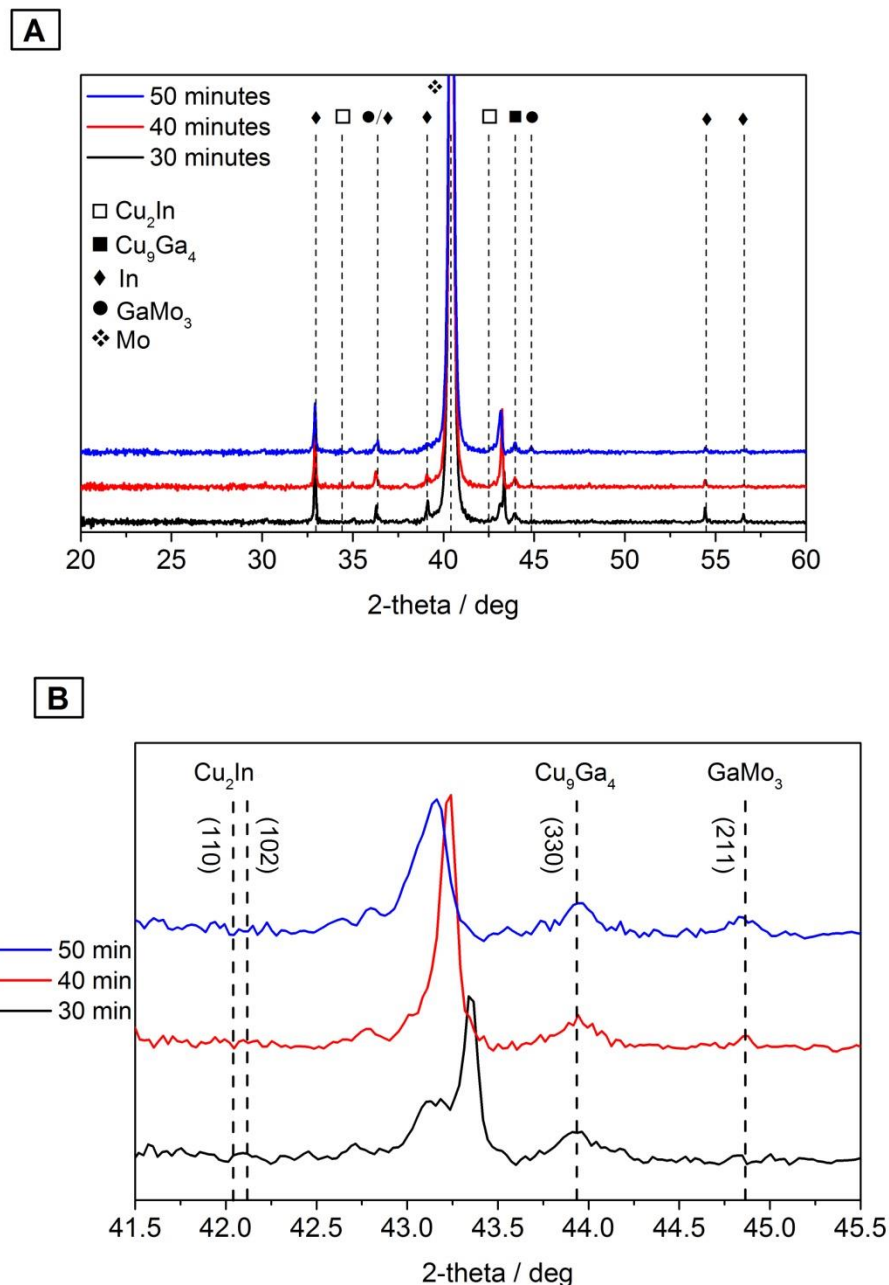


Figure IV-12 : (A) Diffractogrammes des précurseurs d'oxydes recuits à 480°C sous flux d' H_2 100% pendant 30, 40 et 50 minutes, (B) agrandissement local.

Les phases présentes sont $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$, l'indium et GaMo_3 . Le pic à 44° correspond à la $\text{K}\alpha$ du nickel. La Figure IV-12 B présente un agrandissement des diffractogrammes entre 41,5° et 45,5° montrant l'évolution de ces phases. Pour une durée de 30 minutes de recuit, on ne constate aucune formation de GaMo_3 . Le pic caractéristique de la phase $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ présente deux épaulements (43.15° et 43.34° pour le plus intense) indiquant la formation de deux phases de $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$ avec un taux d'insertion de Ga dans la phase Cu_2In différent. Les pics correspondants se décalent vers les bas angles lorsque le temps de recuit croît (43.24° pour 40 minutes de recuit et 43.16° pour 50 minutes) indiquant une augmentation des paramètres de maille. Le pic correspondant à la phase GaMo_3 sort à peine du « bruit » de fond pour une durée de 40 minutes de recuit et son intensité croît à partir de 50 minutes (44.9°).

Le décalage des pics caractéristiques de la phase $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ vers les bas angles indique une diminution de la teneur en gallium dans cette phase. La formation de GaMo_3 à partir de 40 minutes de recuit semble indiquer que la perte de Ga dans la phase $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ se fait au profit de GaMo_3 .

2.3.1.3. Conclusion intermédiaire

Les analyses EDX et DRX mettent en évidence la formation d'un alliage métallique du type Cu-In-Ga. La présence d'oxygène, ou plutôt d'oxyde de gallium, observée par EDX après 50 minutes de recuit à 480°C , indique que la réduction du film d'oxyde n'est pas complète. L'augmentation de la température de recuit pourrait permettre une réduction complète de ces oxydes.

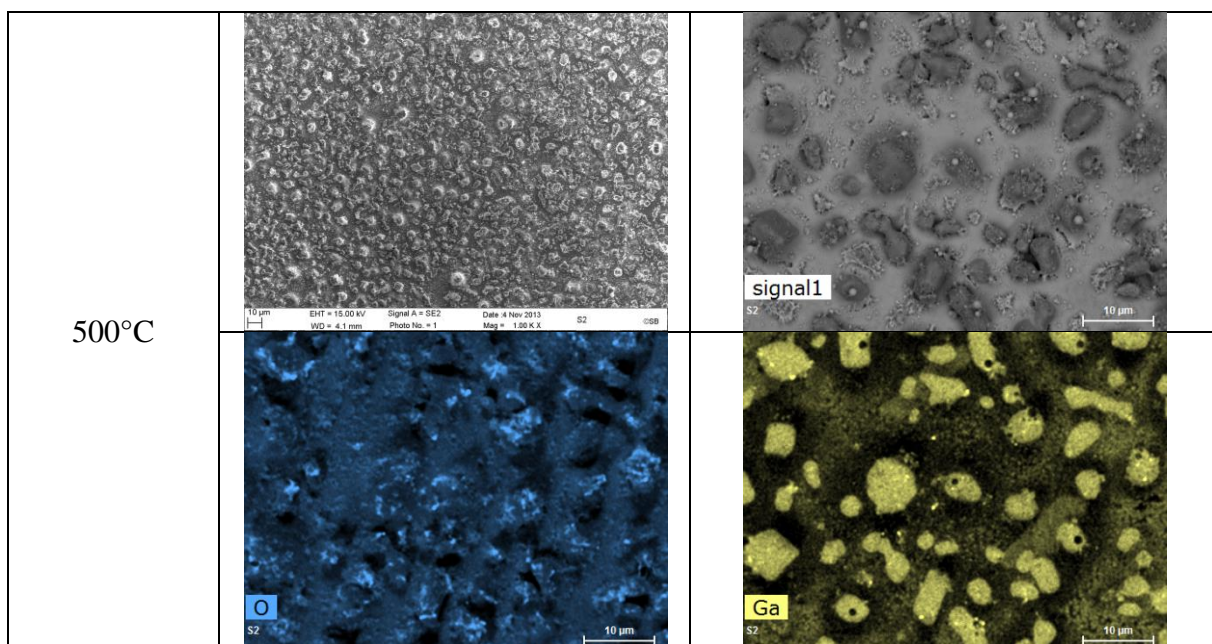
2.3.2. *Influence de la température de recuit*

Dans cette partie, les recuits ont été réalisés à 480, 500 et 520°C pendant 30 minutes. Les échantillons utilisés pour cette étude ont la même composition que celle présentée dans le Tableau IV-2.

2.3.2.1. Analyse de la morphologie

Une analyse de surface par MEB et par EDX a été effectuée pour déterminer si les oxydes de gallium avaient été entièrement réduits à 500 ou 520°C .

La Figure IV-13 présente des images MEB de surface et en coupe transverse, ainsi que des cartographies EDX de surface des échantillons recuit à 500 et 520°C pendant 30 minutes sous un flux de dihydrogène pur. Les images MEB de surface de l'échantillon recuit à 480°C sont présentées Figure IV-11.



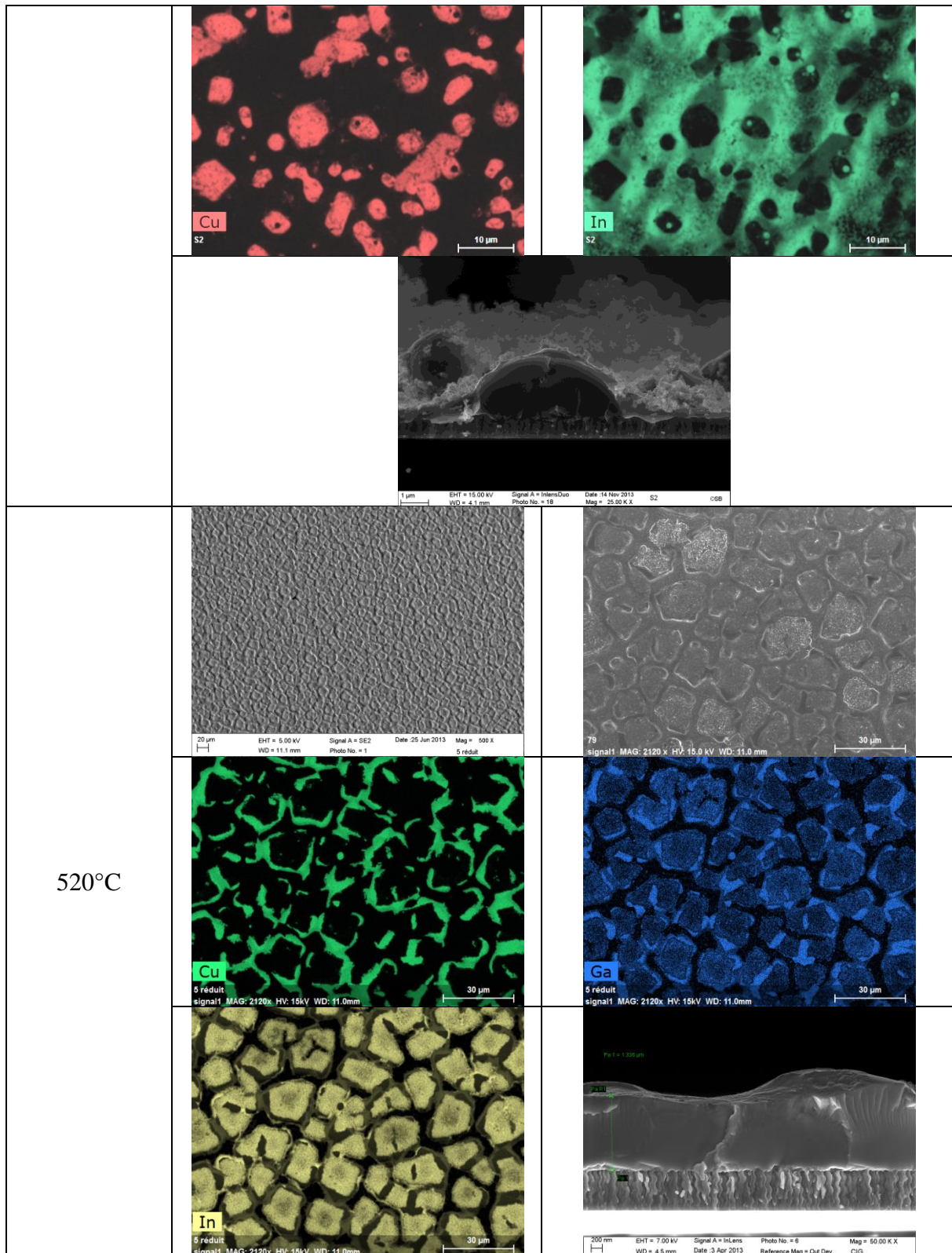


Figure IV-13 : images MEB de surface et en coupe transverse et cartographies EDX de surface des échantillons recuit à 500 et 520°C pendant 30 minutes sous un flux de dihydrogène pur.

A 500°C, le dépôt obtenu est dense avec la présence de gouttelettes en surface. La cartographie EDX montre que le dépôt dense est constitué de cuivre, d'indium et de gallium et sans oxygène correspondant à un composé du type Cu-In-Ga. Les gouttelettes sont composées de cuivre et de gallium sans oxygène également. On détecte en revanche la présence d'oxygène

mais en plus faible quantité qu'à 480°C. La comparaison des cartographies EDX de l'oxygène et du gallium indique qu'il s'agit d'oxyde de gallium non réduit. La coupe transverse de cet échantillon montre un film métallique dense avec la présence de dépôt poreux en surface, correspondant à l'oxyde de gallium.

A 520°C, le dépôt se présente sous la forme d'îlots d'aspect dense. Ces îlots ne semblent pas recouvrir complètement la surface du molybdène. Les cartographies EDX montrent que le contour de ces îlots est composé de cuivre, d'indium et de gallium. En revanche, le centre de ces îlots semble être essentiellement composé d'indium et de gallium. La coupe transverse de ce dépôt après recuit montre un précurseur dense et compact, sans oxyde en surface. On passe d'un précurseur d'oxyde d'environ 6 µm à un précurseur métallique de 700 nm d'épaisseur en moyenne.

La Figure IV-14 présente une analyse EDX effectuée au centre (à gauche) et sur le contour d'un îlot (à droite). Les compositions estimées par EDX sont présentées dans le **Tableau IV-3**. La Figure IV-14 et le **Tableau IV-3** montrent que le centre et le contour de ces îlots sont composés de cuivre, d'indium et de gallium mais avec un taux d'indium et de gallium plus important au centre, ce qui est contradictoire avec les cartographies de la Figure IV-13 car la Figure IV-14 et le **Tableau IV-3** mettent en évidence la présence de cuivre dans l'ensemble de l'îlot. L'analyse EDX met en évidence l'absence d'oxygène. La couche mince d'oxydes de Cu-In-Ga semble avoir été entièrement réduite en un précurseur métallique de Cu-In-Ga dans ces conditions de recuit.

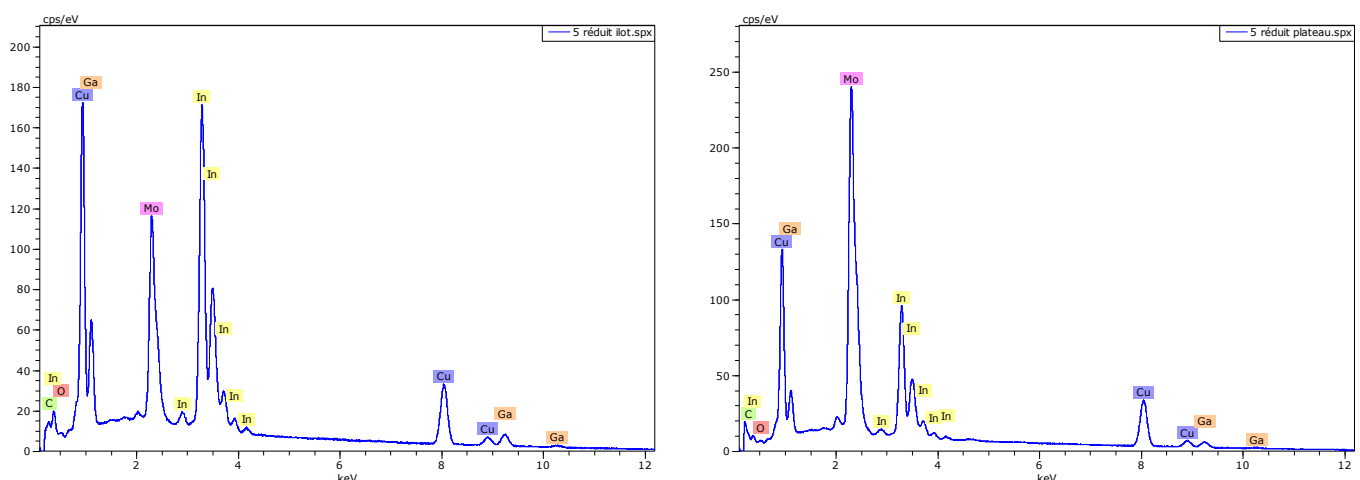


Figure IV-14 : analyse EDX de l'échantillon recuit à 520°C pendant 30 minutes effectuée au centre (à gauche) et sur le contour de l'îlot (à droite)

Tableau IV-3 : composition estimée par EDX à la surface de l'îlot et sur sa base

	Cu (%at)	In (%at)	Ga (%at)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Centre de l'îlot	45.0	40.0	15.5	0.81	0.28
Contour de l'îlot	57.0	31.0	12.5	1.32	0.29

2.3.2.2. Analyse structurale par DRX

La Figure IV-15 présente les diffractogrammes des échantillons recuits à 480, 500 et 520°C pendant 30 minutes sous un flux de dihydrogène pur.

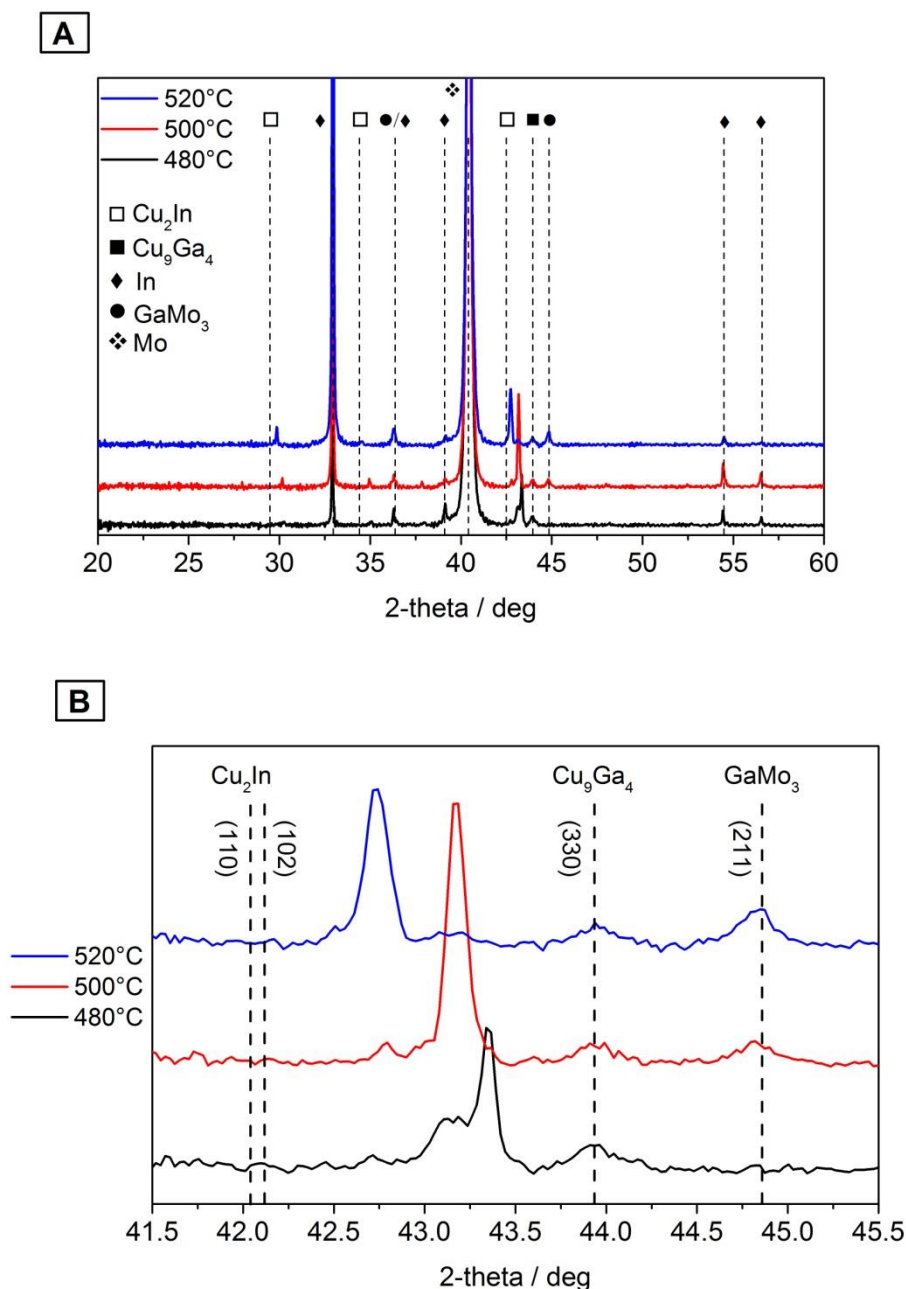


Figure IV-15 : (A) Diffractogrammes des précurseurs d'oxydes recuits à 480, 500 et 520°C sous flux d' H_2 100% pendant 30 minutes, (B) agrandissement local

La Figure IV-15 met en évidence la présence des phases $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$, In et GaMo_3 . Le diffractogramme (courbe noire) noir est analogue à celui présenté Figure IV-12 avec deux phases du type $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ contenant un taux de Ga différent (43.15° et 43.34°). Ce pic se décale vers les bas angles lorsqu'on augmente la température de recuit indiquant une augmentation des paramètres de maille. La phase GaMo_3 apparaît à partir de 500°C et l'intensité de la raie augmente à 520°C.

Comme précédemment, le décalage du pic de la phase $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ vers les bas angles indique que la teneur en Ga dans cette phase diminue avec l'augmentation de la température de recuit. L'apparition d'une phase GaMo_3 à partir de 500°C explique ce phénomène. La diminution du taux de Ga dans la phase $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ se fait au détriment de la formation de GaMo_3 .

2.3.2.3. Conclusion intermédiaire

Un recuit réducteur à 520°C pendant 30 minutes sous un flux continu de dihydrogène pur permet d'obtenir un précurseur métallique de Cu-In-Ga entièrement réduit, sans oxygène. Dans la suite de ce chapitre, tous les précurseurs d'oxyde de Cu-In-Ga électrodéposés ont été recuits dans ces conditions.

2.3.3. *Influence du taux de gallium dans le précurseur*

2.3.3.1. Conditions expérimentales

Dans cette étude, trois dépôts d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga ont été réalisés sur un substrat de verre sodocalcique/Mo dans des électrolytes comprenant du nitrate de sodium (NaNO_3 0.1 M), du nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 13 mM), du nitrate d'indium ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 20 mM) et du nitrate de gallium ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ respectivement 10, 13 et 15 mM). La solution contenant 10 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ constituera par la suite la solution standard de dépôt. La composition de ces dépôts est présentée dans le Tableau IV-4.

L'augmentation de la teneur en gallium dans le précurseur engendre une diminution de la teneur en cuivre et en indium donc une diminution du rapport $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ et une augmentation du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

Tableau IV-4 : Composition, mesurée par XRF, des électrodépôts de CIG-Ox réalisés dans trois solutions de dépôt contenant 0.1 M de NaNO_3 , 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et respectivement 10, 13 et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

[$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$] mM	Cu (%at)	In (%at)	Ga (%at)	$\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$	$\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$
10	45.0	36.4	18.6	0.82	0.34
13	42.2	34.9	23.0	0.73	0.40
15	40.5	34.0	25.5	0.68	0.43

Les échantillons ont été recuits à 520°C pendant 30 minutes sous une atmosphère de dihydrogène pur. Ils présentent la même morphologie et la même épaisseur que les échantillons recuits à 520°C (Figure IV-13) et cela quel que soit le taux de gallium dans le précurseur.

2.3.3.2. Analyse de la composition

Une analyse de la composition des précurseurs a été effectuée par XRF sur les échantillons après recuit réducteur. Les résultats sont présentés Figure IV-16.

On retrouve la même évolution des rapports $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ après recuit réducteur. On constate en revanche une diminution du pourcentage atomique d'indium après recuit pour chaque échantillon. Ce phénomène se traduit par une augmentation des taux de cuivre et de gallium (très légère dans ce cas) pour chaque échantillon après recuit.

La diminution du pourcentage atomique d'indium pour les trois précurseurs peut être liée à une perte d'indium par évaporation pendant le recuit réducteur. La proportion d'indium étant plus faible après recuit, les proportions de cuivre et de gallium augmentent en conséquence. On obtient des rapports $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ compris entre environ 1 et 0.8 et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ compris entre 0.4 et 0.45 après recuit, ce qui correspond à la composition souhaitée pour l'élaboration d'un absorbeur à base de CIGSe.

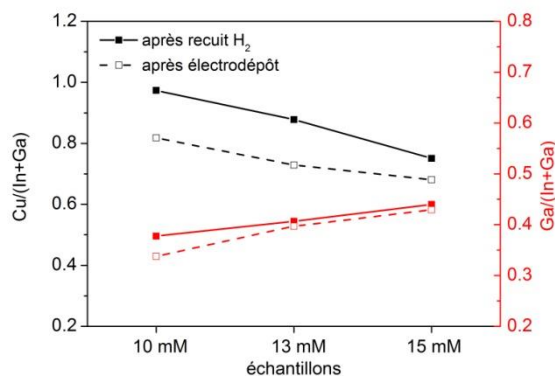


Figure IV-16 : Rapports $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ des précurseurs d'oxydes après recuit réducteur sous un flux continu de dihydrogène pur, mesurée par XRF.

2.3.3.3. Analyse structurale par DRX

La Figure IV-17 présente une analyse DRX de ces précurseurs après recuit réducteur. Les phases $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$, In et GaMo_3 sont mises en évidence.

La Figure IV-17 B est un agrandissement des diffractogrammes dans la zone comprise entre 42° et 45.5° . Les précurseurs d'oxyde électrodéposé dans la solution contenant 10 et 13 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ présentent après recuit réducteur une phase $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ à 42.8° . Pour le précurseur d'oxyde électrodéposé dans l'électrolyte avec 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, deux phases $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ sont mises en évidence à 43° pour le pic le plus intense et un épaulement à 42.8° .

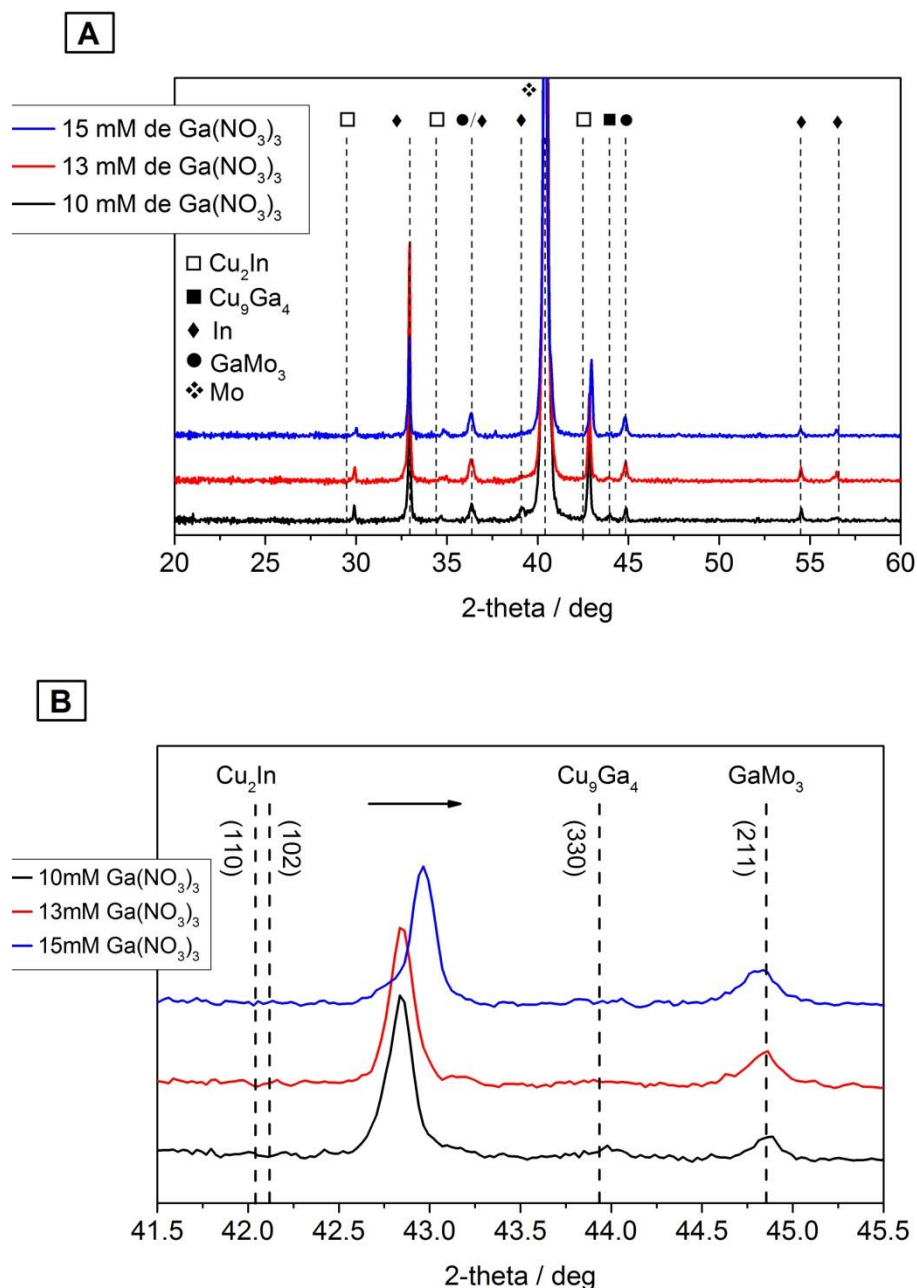


Figure IV-17 : (A) Diffractogrammes des précurseurs d'oxydes électrodéposés dans des électrolytes contenant respectivement 10, 13 et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ et recuits à 520°C sous flux d' H_2 100% pendant 30 minutes, (B) agrandissement local

On retrouve l'évolution présentée dans la partie 2.2. L'augmentation du taux de gallium dans le précurseur d'oxyde engendre après recuit réducteur un déplacement du pic caractéristique de la phase Cu_2In vers les hauts angles (indiquant une diminution des paramètres de maille) liée à l'insertion de gallium dans cette phase avec l'augmentation de la teneur en gallium dans le précurseur.

La sélénisation de ces précurseurs métalliques sera étudiée dans la suite de ce chapitre.

2.4. Conclusion sur la réduction du précurseur d'oxyde/hydroxyde de CIG

La réduction complète d'une couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, indium et gallium en un précurseur d'alliage métallique est possible lors d'un recuit sous un flux continu de dihydrogène dilué (N_2 -5% H_2). Néanmoins, l'utilisation de ce type de gaz nécessite un recuit de longue durée et à haute température. Il en résulte d'une forte diffusion du gallium vers la face arrière de molybdène formant le composé $GaMo_3$. La formation de ce composé provoque l'indisponibilité du gallium pour l'obtention d'un alliage métallique du type Cu-In-Ga.

La réalisation d'un recuit sous un flux continu de dihydrogène pur présente plusieurs avantages. Elle permet d'abaisser la température et la durée de recuit pour la réduction complète de la couche d'oxyde en un alliage métallique de type Cu-In-Ga. On constate malgré tout la formation du composé $GaMo_3$ mais avec une quantité bien plus faible que lors de l'utilisation du gaz N_2 -5% H_2 , notamment grâce à la forte diminution de la température de recuit.

Dans la suite, tous les précurseurs d'oxyde/hydroxyde de cuivre, indium et gallium ont été réduits sous un flux continu de dihydrogène pur à $520^\circ C$ pendant 30 minutes.

3. Sélénisation du précurseur métallique de Cu-In-Ga

3.1. Etude bibliographique

La sélénisation du précurseur métallique Cu-In-Ga est une étape importante pour l'obtention d'un absorbeur du type $Cu(In,Ga)Se_2$. Une bonne cristallisation de ce composé pendant cette étape de recuit est indispensable pour obtenir un absorbeur de type p avec des propriétés électroniques et photovoltaïques fonctionnelles. Cette étude bibliographique présente les différentes méthodes d'insertion du sélénium dans le précurseur métallique Cu-In-Ga. L'analyse des diagrammes de phases des binaires Cu-Se, In-Se et Ga-Se permettra de prédire les différents composés qui peuvent se former pendant cette étape de recuit. L'analyse de la sélénisation de précurseurs du type Cu-In, Cu-Ga et Cu-In-Ga est également abordée. Les principales difficultés liées à la sélénisation sont exposées. Cette étude bibliographique permettra d'adapter cette étape de recuit aux précurseurs métalliques Cu-In-Ga élaborés dans ce travail.

3.1.1. Modes d'insertion du sélénium

La première méthode d'insertion du sélénium consiste à effectuer un recuit réactif sous atmosphère de sélénium. Ce type de recuit peut s'effectuer par CVD (Chemical Vapor Deposition) [155] avec l'utilisation d'un gaz du type H_2Se dilué dans un gaz inerte comme de l'argon ou l'azote. Le gaz H_2Se utilisé pour ce type de recuit réactif est la méthode de sélénisation la plus efficace mais ce gaz présente l'inconvénient d'être hautement toxique. L'utilisation de poudre de sélénium élémentaire permet également la sélénisation du précurseur

métallique [156]. Le précurseur métallique de Cu-In-Ga est placé dans une enceinte fermée en présence de poudre de sélénium élémentaire. Chauffer cette enceinte close permet de créer une pression partielle de Se qui va ensuite réagir avec le précurseur. Ce type de recuit doit être réalisé sous une atmosphère de gaz inerte (argon ou azote). Une étape de pompage préalable et de purge de l'enceinte du four est effectuée afin d'éviter la présence d'oxygène durant la sélénisation. Ce recuit est moins réactif qu'en présence de H_2Se mais présente l'avantage d'être moins toxique. C'est ce type de recuit qui sera utilisé pour la sélénisation des précurseurs électrodéposés dans la suite de ce manuscrit.

La deuxième méthode d'insertion du sélénium consiste à effectuer un dépôt de Se sur le précurseur métallique de Cu-In-Ga avant de procéder au recuit réactif. Ce dépôt peut se faire par évaporation [68][65], par électrodépôt [157][158] ou par CBD (Chemical Bath Deposition) [159]. Pendant le recuit réactif de ces précurseurs, une partie du sélénium peut s'évaporer avant de réagir avec le substrat. Déposer du sélénium en excès ou effectuer le recuit réactif sous atmosphère de sélénium permet de compenser cette perte [160].

3.1.2. Diagrammes de phases

3.1.2.1. Diagramme de phases du système binaire Cu-Se

Le diagramme de phases Cu-Se est présenté dans la Figure IV-18. Les phases $Cu_{2-x}Se$, Cu_3Se_2 , CuSe, $CuSe_2$ et du Se sont présentes à température ambiante. La température de fusion du Se est de $221^\circ C$. La phase $CuSe_2$ se décompose à partir de $332^\circ C$ pour donner la phase CuSe et du Se. A partir de $377^\circ C$, la phase CuSe forme la phase $Cu_{2-x}Se$ et du Se. La phase Cu_3Se_2 se décompose pour donner les composés $Cu_{2-x}Se$ et CuSe à partir de $112^\circ C$. Pour un pourcentage atomique en sélénium supérieur à 50%, les binaires Cu-Se sont liquides à partir de $525^\circ C$. On remarque la présence d'une phase Cu_2Se solide et stable jusqu'à $1130^\circ C$.

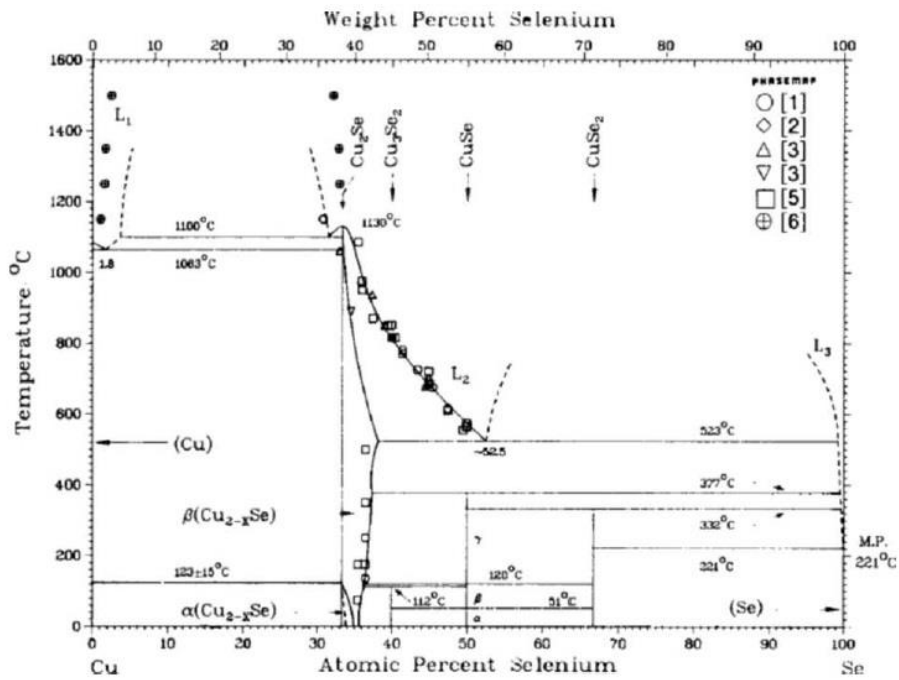


Figure IV-18 : Diagramme de phase Cu-Se [161].

3.1.2.2. Diagramme de phases du système binaire In-Se

Le diagramme de phases In-Se est présenté Figure IV-19. Les phases In₄Se₃, InSe, In₆Se₇, In₉Se₁₁, In₅Se₇, In₂Se₃, In et Se sont présentes à température ambiante. La phase In₂Se₃ est le seul composé binaire solide et stable à très haute température (891°C).

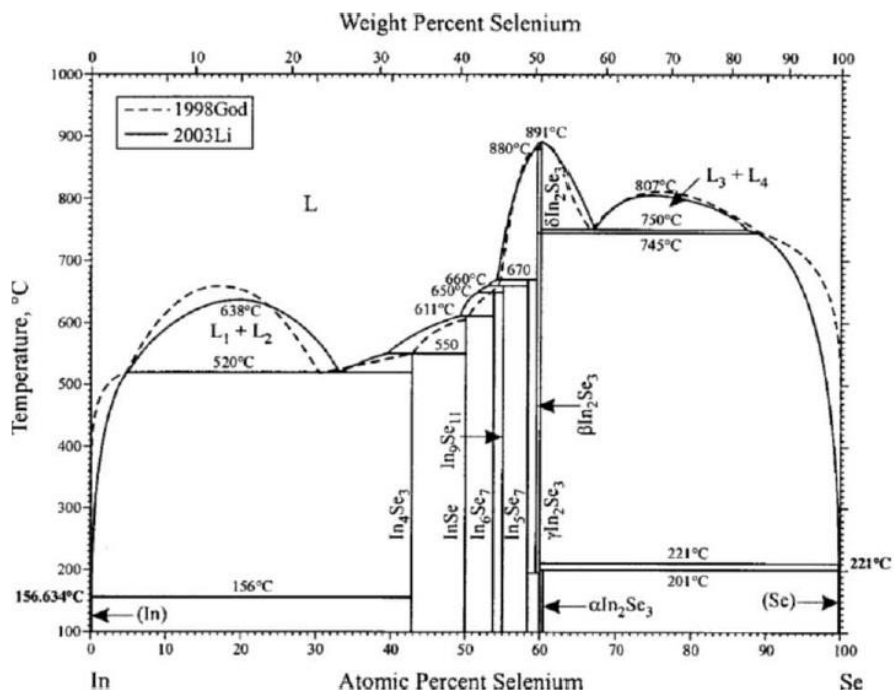


Figure IV-19 : Diagramme de phases In-Se [162].

3.1.2.3. Diagramme de phases du système binaire Ga-Se

Le diagramme de phases Ga-Se est présenté dans la Figure IV-20. Les phases GaSe, Ga₂Se₃, du Ga et du Se sont présentes à température ambiante. Les phases GaSe et Ga₂Se₃ deviennent liquides à haute température (respectivement 937 et 1010°C).

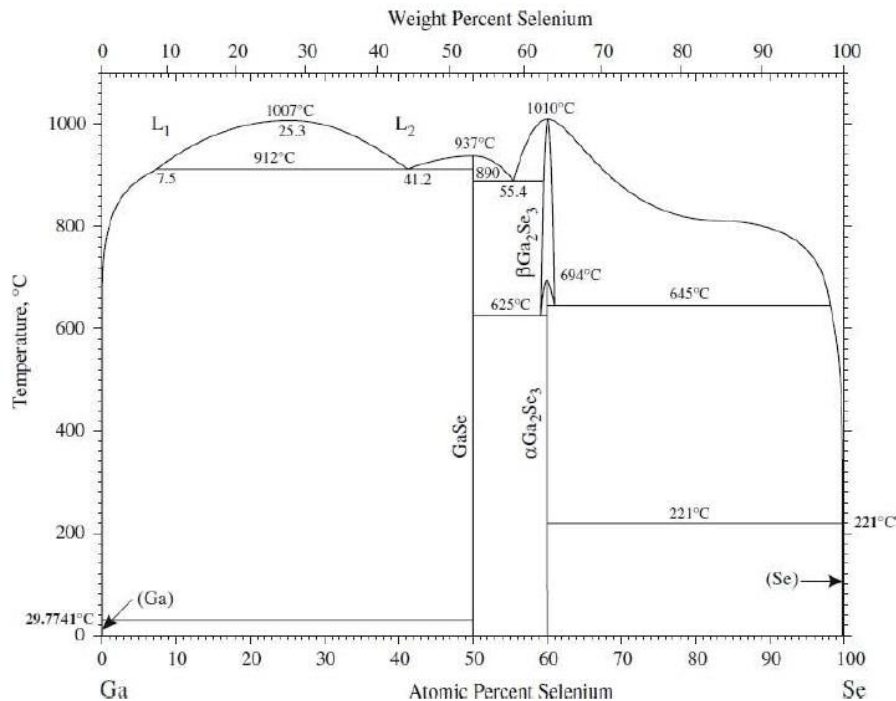


Figure IV-20 : Diagramme de phases du système binaire Ga-Se [163].

3.1.3. Formation de l'absorbeur

3.1.3.1. Formation de CuInSe₂

Le mécanisme de formation du composé CuInSe₂ a été étudié par de nombreux groupes. Brummer *et al* [164] et Hergert *et al* [165] ont étudié le mécanisme de formation de ce composé en sélénisant un précurseur métallique de Cu-In par coévaporation. Comme expliqué précédemment, pour compenser les pertes de sélénium par évaporation pendant le procédé, le sélénium a été déposé en excès. L'évolution des structures cristallographiques est suivie par diffraction des rayons X. Le mécanisme établi d'après Hergert *et al* [165] est le suivant :



D'après le diagramme de phases Cu-Se (Figure IV-18), la phase CuSe_2 se décompose à 332°C pour former la phase CuSe et du sélénium (R. IV-5). Le diagramme de phases In-Se (Figure IV-19) montre que la phase In_4Se_3 peut réagir avec du sélénium pour former le composé InSe (R. IV-6). Les composés CuSe et InSe réagissent lentement pour former la phase CuInSe_2 (R. IV-7). A partir de 377°C , le diagramme de phases (Figure IV-18) montre que la phase CuSe se décompose pour former du Cu_2Se et du sélénium (R. IV-8). Ces composés réagissent rapidement avec InSe pour former le CuInSe_2 (R. IV-9).

Les composés In_2Se_3 et Cu_2Se peuvent également réagir lentement pour former le CuInSe_2 , selon la réaction suivante [165] :



3.1.3.2. Formation de CuGaSe_2

Les études menées sur la sélénisation du gallium montrent que celle-ci est cinétiquement défavorable. Kim *et al* [166] ont montré que la sélénisation d'un précurseur métallique de Cu-Ga conduit à un composé CuGaSe_2 à partir de 300°C avec une cinétique très lente. La cinétique de formation augmente avec la température et serait complète au bout de 80 minutes à 400°C . La réaction de formation se ferait entre 260 et 370°C avec le composé CuSe (Figure IV-18) et serait assez proche de la réaction de formation du CuInSe_2 :



A une température supérieure à 370°C , la formation de CuGaSe_2 se ferait avec une cinétique plus rapide (mais plus lente que dans le cas de la formation de CuInSe_2) entre les composés Cu_2Se et Ga_2Se_3 , telle que :



3.1.3.3. Formation de Cu(In,Ga)Se_2

La cinétique de sélénisation étant différente entre les précurseurs Cu-In et Cu-Ga, la sélénisation d'un précurseur Cu-In-Ga se fait en plusieurs étapes. La sélénisation commence à la surface du précurseur et se poursuit jusqu'au contact arrière. Dans un premier temps, le binaire Cu-In réagit avec le Se pour former le CuInSe_2 (cinétique rapide). Il en résulte une ségrégation du gallium vers le contact arrière [68][69][71][167][86]. Le Se réagit ensuite avec le binaire Cu-Ga pour former CuGaSe_2 vers le contact arrière (réaction lente). Et enfin, les composés CuInSe_2 et CuGaSe_2 interdiffusent et forment le Cu(In,Ga)Se_2 . Il en résulte la formation d'un absorbeur avec du CuInSe_2 en surface et du Cu(In,Ga)Se_2 riche en gallium vers le contact arrière [164][165]. La diffusion de In et de Ga se ferait via les lacunes dans le réseau cristallin [168]. Ce gradient de concentration de gallium est observé par de nombreux groupes de recherches [68][69][71][167][86][169].

Différents procédés de recuits ont été développés pour obtenir un absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 homogène en gallium dans l'ensemble de la couche. L'une des méthodes consiste à effectuer un recuit rapide. Une montée rapide en température suivie d'un palier court est effectuée. Ce type de recuit permet de limiter les pertes en sélénium, et surtout de former rapidement les phases CuInSe_2 , CuGaSe_2 et donc la phase Cu(In,Ga)Se_2 tout en limitant la ségrégation du Ga vers le contact arrière. Li *et al* [170] ont utilisé ce type de procédé avec une montée rapide à 550°C suivie d'un palier de 20 à 40 minutes. Seule la phase Cu(In,Ga)Se_2 est obtenue et un rendement de conversion photovoltaïque de 9.4% est obtenu. Durant cette thèse l'utilisation d'un four tubulaire pour la sélénisation des précurseurs métalliques n'a pas permis de réaliser ce type de recuit.

L'autre méthode consiste à effectuer une sélénisation du précurseur en plusieurs étapes. Hergert *et al* [165] et Alberts [62] effectuent un recuit avec un premier palier à une température inférieure à 400°C . L'objectif de cette première étape est de former les binaires Cu-Se, In-Se et Ga-Se et le composé CuInSe_2 . La durée de ce premier palier est adaptée à la cinétique de formation des binaires Ga-Se car ceux-ci possèdent une cinétique de formation beaucoup plus lente que les binaires de Cu-Se et In-Se. Le second palier s'effectue à une température supérieure à 500°C en présence de sélénium pour ajuster la quantité de Se dans la couche. Ce palier permettrait la formation d'une couche homogène de Cu(In,Ga)Se_2 .

3.1.3.4. Effet du sodium

De nombreuses publications montrent une amélioration des propriétés opto-électroniques des cellules solaires en couche mince à base de Cu(In,Ga)Se_2 en présence de sodium pendant l'étape de sélénisation. L'apport de sodium permet une augmentation du Voc et du facteur de forme permettant d'augmenter les rendements de façon significative [171][172][173][174][29]. La présence de sodium est donc indispensable pour l'obtention de hauts rendements de conversion photovoltaïque.

Plusieurs études ont montré la présence de sodium dans les joints de grain et à la surface du CIGS [175][176][177]. Ce phénomène serait dû à une faible solubilité du sodium dans le CIGS. Il a été montré que la présence de sodium pendant la sélénisation conduisait à une augmentation de la taille des grains du CIGS [171]. En revanche, une concentration trop élevée de sodium engendrait la formation de petits grains de CIGS [172][173]. Le sodium jouerait également un rôle sur la vitesse de formation de l'absorbeur. En effet, le sodium limiterait l'interdiffusion de l'In et du Ga dans le CIGS [28]. L'incorporation de sodium conduit également à la formation d'un composé du type NaSe_x facilitant la sélénisation du précurseur métallique [178][179]. On obtiendrait alors un absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 avec un gradient de Ga vers le contact arrière moins important qu'en absence de sodium pendant la sélénisation.

C'est la comparaison des propriétés opto-électroniques du CIGS sur verre sodocalcique vis-à-vis d'autres substrats qui a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique du sodium [180]. En effet, un verre sodocalcique est composé de silice (71% en masse), d'oxyde de calcium CaO (10%) et d'oxyde de sodium Na_2O (14%). L'oxyde de sodium joue le rôle de fondant. Il permet d'abaisser la température de fusion du mélange pendant l'élaboration du

verre. Pendant l'étape de sélénisation, le sodium du verre sodocalcique diffuse du substrat vers le CIGS à travers la couche de molybdène. La diffusion du sodium vers le CIGS peut être accrue en augmentant la porosité du molybdène [181][182]. Dans le cas de l'utilisation de substrat dépourvu de sodium (substrats métalliques ou en polymères...) ou de substrat pauvre en sodium (verre borosilicate), le sodium peut être incorporé de différentes manières. L'ajout de sodium peut se faire soit par le contact arrière (avant la formation de CIGS) soit à la surface de l'absorbeur (après la formation de CIGS). Dans le premier cas, le précurseur de sodium peut être déposé entre le substrat et le molybdène (dépôt d'une fine couche de verre sodocalcique par pulvérisation cathodique [172]), et dans le deuxième cas directement à la surface du molybdène [171]. Certains groupes dopent le molybdène au sodium (Mo:Na) [174][29][183]. Dans les trois cas, le sodium diffuse dans le précurseur pendant l'étape de recuit. Granath *et al* [171] indiquent une augmentation du rendement de 9.3% à 15.5% en utilisant une couche de 20 nm de NaF déposée sur le contact arrière. Le sodium peut être déposé par coévaporation à la surface de l'absorbeur. Le fluorure de sodium, NaF, est le précurseur de sodium le plus couramment utilisé. L'empilement CIGS/NaF est ensuite recuit à environ 400°C. Ce post traitement (ou PDT, *Post Deposition Treatment*) a pour objectif de faire diffuser le sodium dans l'absorbeur et de permettre la croissance tout en limitant l'interdiffusion des éléments [184]. En utilisant ce type de procédé, Tiwari *et al* ont obtenu 20.4% de rendement sur substrat en polyimide [37].

3.1.3.5. Formation de MoSe₂

La formation d'une couche de MoSe₂ à l'interface du molybdène est constatée durant l'étape de sélénisation d'un précurseur métallique de Cu-In-Ga. Le MoSe₂ constitue une couche d'ancrage entre le CIGS et le molybdène.

Le MoSe₂ est un semi-conducteur de type p avec un gap de 1.4 eV. Ce composé, de structure hexagonale, est constitué d'un ensemble de plans Se-Mo-Se liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals [185]. Ces plans peuvent être parallèles ou perpendiculaires à l'axe c de la maille. L'orientation de l'axe c dépend de la nature du Mo, du Se, de la composition de l'absorbeur CIGS (condition riche en Cu, In ou Ga) et de la température de recuit [185][186]. Grâce à son grand gap, comparé à celui du CIGS, la présence de MoSe₂ permet d'avoir un contact arrière ohmique et de diminuer les phénomènes de recombinaison des électrons photogénérés au contact arrière [186].

Les paramètres de recuit ont une influence directe sur cette formation, notamment la température, la pression partielle de Se, la composition et l'homogénéité du précurseur à la surface du molybdène. Abou-Ras *et al* [185] ont montré la formation de MoSe₂ d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres pour des températures de recuit inférieures à 500°C. Au-delà de 550°C, l'épaisseur de MoSe₂ augmente et peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Cette augmentation de vitesse de formation est liée à un changement d'orientation de l'axe c, perpendiculaire à faible température puis parallèle lorsque la sélénisation dépasse 550°C [185]. Une épaisseur trop importante de MoSe₂ dégrade les performances des cellules en générant une résistance série plus importante [187]. Witte *et al* [188] ont montré que la

formation de MoSe_2 est ralentie lorsque que le précurseur métallique est riche en gallium. La diffusion de sodium pendant cette étape de recuit peut en revanche favoriser la formation de MoSe_2 [186].

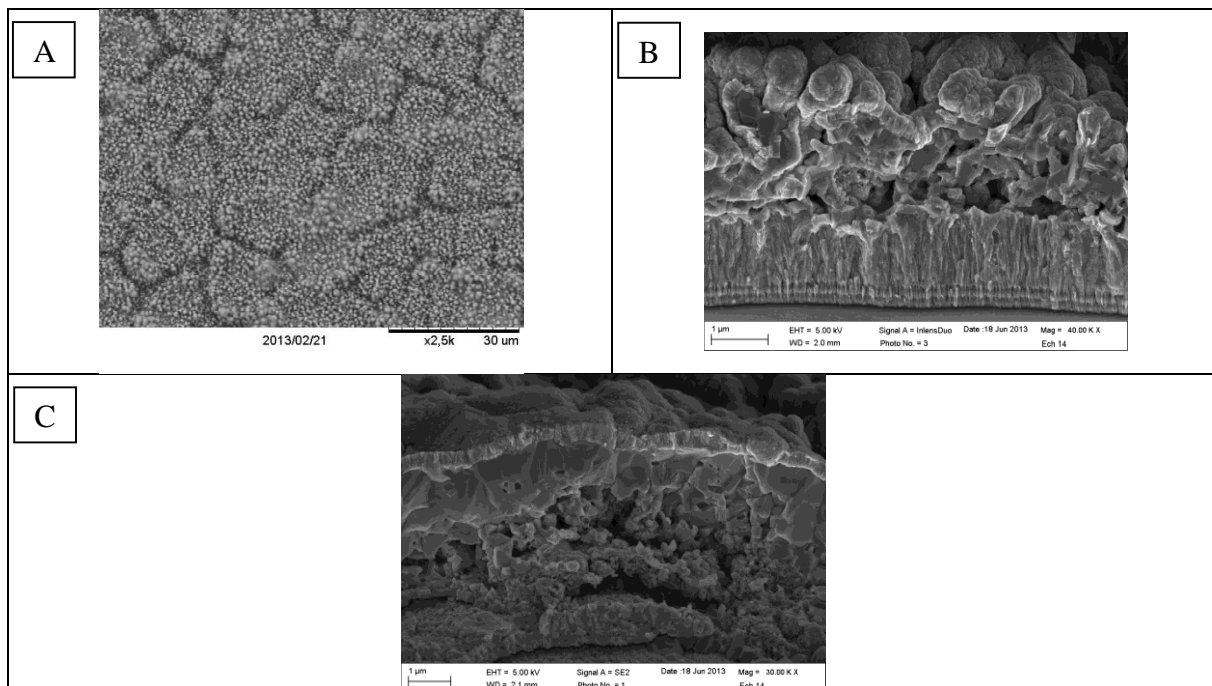
3.2. Comportement du gallium dans l'absorbeur après recuit sélénisant

3.2.1. Conditions expérimentales

Après le recuit réducteur d'un précurseur d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga, dans les conditions décrites précédemment (paragraphe 2.3.3), celui-ci est ensuite sélénisé dans le four tubulaire présenté dans le chapitre II. Dans cette étude, le recuit a été réalisé à 550°C pendant une heure avec une montée en température de $40^\circ\text{C}/\text{minute}$. L'échantillon est placé dans une boîte en graphite contenant deux creusets dans chacun desquels sont introduits 12.5 mg de sélénium respectivement. Le précurseur utilisé dans cette étude a été électrodéposé à un potentiel de -1.0 V/MSE dans l'électrolyte standard (contenant 10 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) (voir Tableau IV-4 et Figure IV-16 du paragraphe 2.3.3 pour la composition et les rapports CGI/GGI du précurseur avant et après recuit réducteur).

3.2.2. Analyse de la morphologie

La Figure IV-21 présente des images MEB de surface de l'absorbeur sélénisé à 550°C pendant une heure (A) et de la coupe transverse du dispositif complet (images MEB B et C et cartographies EDX D).



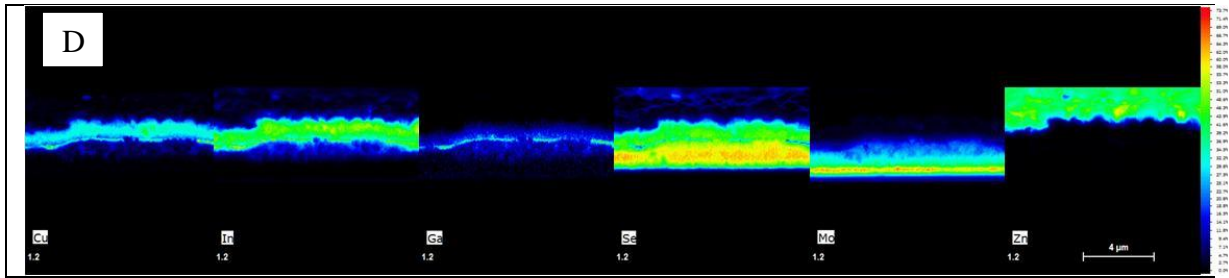


Figure IV-21 : Images MEB de surface de l'échantillon sélénisé à 550°C pendant une heure (A), de la coupe transverse de la cellule complète (B et C) et leur cartographie EDX (D).

L'image MEB de surface (Figure IV-21 A) montre que l'absorbeur présente des îlots après sélénisation. L'absorbeur conserve donc la morphologie du précurseur métallique de Cu-In-Ga après sélénisation. L'épaisseur de l'absorbeur n'est donc pas homogène sur l'ensemble de l'échantillon. D'après les coupes transverses, l'épaisseur peut varier entre 1 et 4 μm . L'image MEB Figure IV-21 C montre la présence de gros cristaux (environ 1.6 μm d'épaisseur) à l'interface absorbeur/couche tampon. On constate également la présence de cristaux de petite taille en s'approchant du contact arrière. Les cartographies EDX montrent la présence de gallium à l'interface du molybdène indiquant sa ségrégation vers le contact arrière pendant l'étape de sélénisation. On observe également la présence de cuivre: à proximité du contact arrière où se trouve le gallium, et dans la partie supérieure (sans gallium). L'indium et le sélénium sont en revanche présents dans ses deux phases. On a donc une phase de type CuInSe_2 vers la surface et de type Cu(In,Ga)Se_2 vers le contact arrière. Les cartographies du sélénium et du molybdène permettent de distinguer le sélénium de l'absorbeur au sélénium du MoSe_2 qui peut atteindre jusqu'à 1 μm d'épaisseur à certains endroits.

3.2.3. Analyse structurale par DRX

La Figure IV-22 présente le diffractogramme du précurseur après sélénisation à 550°C.

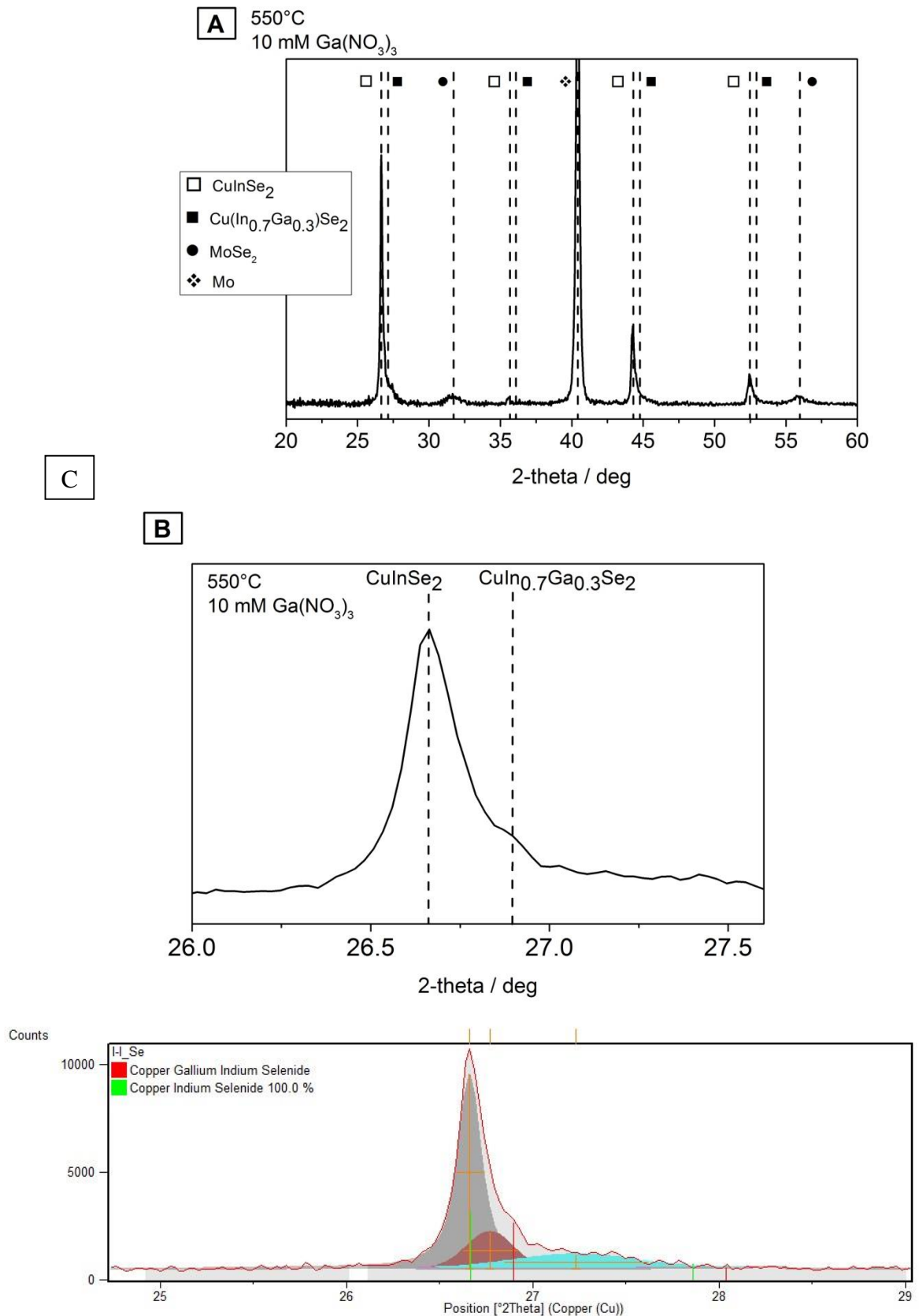


Figure IV-22 : (A) Diffractogramme d'un précurseur électrodéposé dans une solution de dépôt contenant 10 mM de Ga(NO₃)₃ après sélénisation à 550°C pendant une heure, (B) agrandissement local autour de la raie (112), (C) différenciation des trois phases.

L'ajustement réalisé avec le logiciel permet de mettre en évidence les pics caractéristiques des phases CuInSe_2 , d'un épaulement indiquant l'incorporation de Ga dans la phase CuInSe_2 et MoSe_2 (Figure 24-C). Après sélénisation, on constate une diminution des taux de cuivre et de gallium. Le rapport $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$, égal à 0.97 pour le précurseur métallique, a une valeur de 0.71 après sélénisation à 550°C . De même pour le rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ égal à 0.38 et 0.27 après recuit réducteur et sélénisant respectivement. Le rapport $2\text{Se}/(\text{Cu}+3\text{In}+3\text{Ga})$ est égal à 1.47 après sélénisation. Cette valeur élevée est liée à la formation de MoSe_2 , confirmée par EDX et DRX.

Les rapports d'intensité entre les raies (112), (220) et (312) de la fiche ICDD des composés CuInSe_2 et $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ sont égaux à 0.27, 0.39 et 0.33 respectivement. Les rapports d'intensité entre les pics (112), (220) et (312) de l'absorbeur synthétisé sont égaux à 0.73, 0.2 et 0.07 respectivement, indiquant que le CuInSe_2 obtenu croît préférentiellement selon l'orientation (112). L'agrandissement local (Figure IV-22 B et C), entre 26 et 27.5° , correspondant à la réflexion (112) du CuInSe_2 et du $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (respectivement 26.7° et 26.9°), met en évidence la présence de trois phases : un pic principal à 26.7° qui correspond à la phase CuInSe_2 , et deux épaulements à droite de ce pic à 26.8° et 27.2° correspondant à des phases CuInSe_2 avec incorporation de Ga. En effet, l'atome de gallium est plus petit que l'atome d'indium. La substitution d'indium par du gallium dans la phase CuInSe_2 engendre une diminution des paramètres de maille et les pics caractéristiques se décalent vers les hauts angles. Les caractéristiques des phases mises en évidence ainsi que les paramètres de maille, calculés par la relation de Vegard, et la taille moyenne des cristallites, calculées par la relation de Scherrer, sont présentées dans le Tableau IV-5 :

Tableau IV-5 : Caractéristiques des phases détectées par diffraction des rayons X après sélénisation à 550°C pendant une heure d'un précurseur électrodéposé dans un électrolyte contenant 10mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

	Position de raie (112)	Intensité du pic (112) (coups/s)	FWHM de la raie (112) ($^\circ 2\theta$)	Taille moy des cristallites (nm)	a=b (Å)	C (Å)	Ga/(In+Ga) estimé par la loi de Vegard
Phase 1	26.66°	9220	0.13	63	5.78	11.57	0
Phase 2	26.77°	1750	0.24	34	5.76	11.52	0.14
Phase 3	27.2°	670	0.78	10	5.68	11.28	0.60

La réflexion (112) à 26.66° indique que la phase principale dans l'absorbeur obtenu après sélénisation est du CuInSe_2 , sans incorporation de gallium, avec un rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ nul d'après la relation de Vegard. Cette réflexion constitue le pic le plus intense et le plus fin avec une taille moyenne des cristallites d'environ 63 nm. Les pics à 26.77° et 27.2° correspondent à des phases $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ plus riches en gallium dont les rapports $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ sont respectivement égaux à 0.14 et 0.6. On constate que plus la phase $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ est riche en gallium, plus l'intensité des pics caractéristique diminue et plus leurs largeurs à mi-hauteur augmentent indiquant que ces phases sont de moins en moins abondantes

et cristallisées. La taille moyenne des cristallites de ces phases est respectivement égale à environ 34 et 10 nm. La présence de plusieurs phases indique qu'un gradient de gallium est présent au sein de l'absorbeur. La phase CuInSe_2 reste néanmoins le composé majoritaire de l'absorbeur.

3.2.4. Propriétés photovoltaïques

Après sélénisation, des couches de CdS par CBD et de ZnO, ZnO :Al par pulvérisation cathodique ont été déposées sur les absorbeurs afin de compléter les cellules.

Deux échantillons ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) ont été gravés en 36 cellules de 0.1 cm^2 . En raison du décollement partiel des dépôts, la caractérisation optoélectronique n'a pu se faire qu'au centre et en haut de chaque échantillon. La Figure IV-23 présente les rendements de conversion photovoltaïque (Eff %), la tension de circuit ouvert (V_{oc} V), la densité courant de court-circuit (J_{sc} mA/cm^2) et le facteur de forme (FF %) obtenus après sélénisation à 550°C .

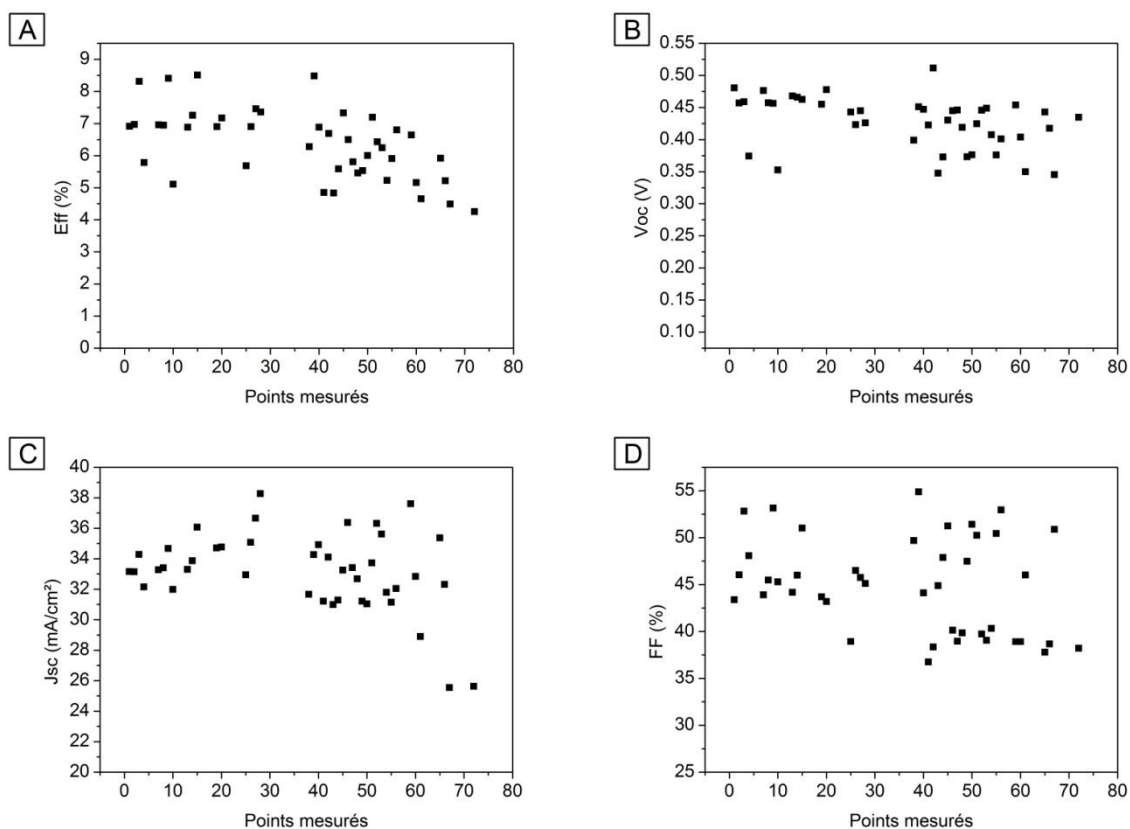


Figure IV-23 : caractéristiques optoélectroniques des cellules après sélénisation à 550°C pendant une heure d'un précurseur électrodéposé à $-1.0 \text{ V}/\text{MSE}$ dans un électrolyte contenant 10 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. (A) Rendement de conversion photovoltaïque, (B) potentiel de circuit ouvert, (C) densité de courant de court-circuit, (D) facteur de forme.

Les rendements sont compris entre 4.3 et 8.5 %, avec en moyenne un V_{oc} égal à 430 mV, un J_{sc} égal à $33.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et un FF égal à 45 %.

La courbe courant-tension de la meilleure cellule est présentée sur la Figure IV-24. Cette cellule a un rendement de 8.5%, un V_{oc} de 460 mV, un J_{sc} de $36.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et un facteur de forme de 51%. La réponse spectrale de cette même cellule, représentée par la Figure IV-25 A,

ainsi que la courbe $EQE^2 = f(E \text{ eV})$, représentée sur la Figure IV-25 B, indiquent que cette cellule a un gap E_g égal à 0.98 eV. Cette cellule présente les caractéristiques optoélectroniques d'un absorbeur du type $CuInSe_2$, c'est-à-dire un J_{sc} élevé, un V_{oc} faible (inférieur à 500 mV) et un η faible.

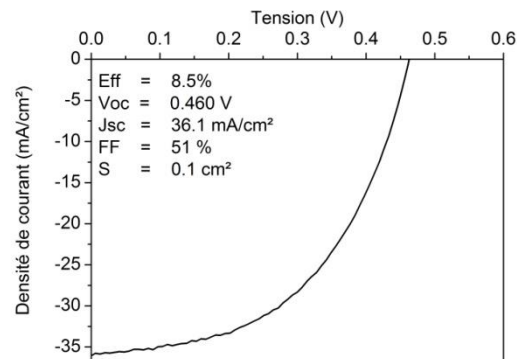


Figure IV-24 : courbe courant-tension J-V de la meilleure cellule

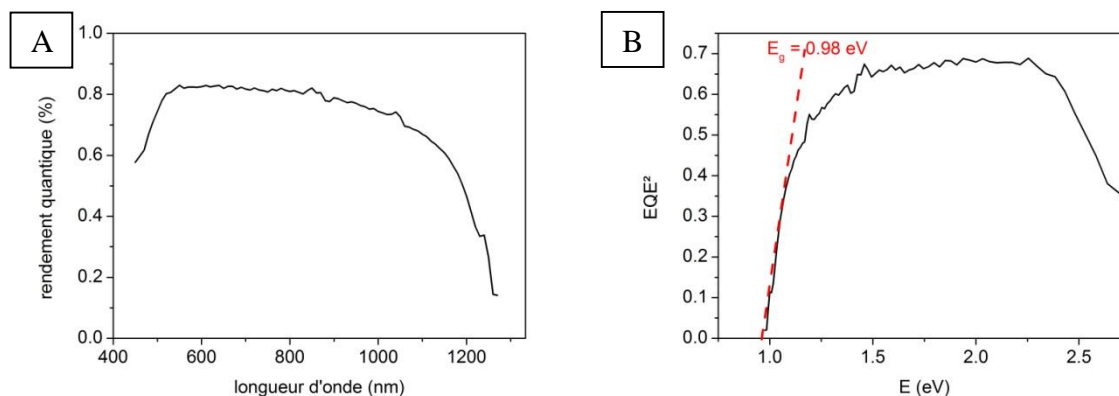


Figure IV-25 : (A) : rendement quantique externe (EQE) de la meilleure cellule
(B) : détermination du gap E_g de cette cellule

3.2.5. Discussion

L'analyse structurale par DRX (Figure IV-22) montre la formation d'un composé majoritaire de type $CuInSe_2$ avec la présence d'une phase $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ en faible quantité et faiblement cristallisée. Ces résultats sont confirmés par les images MEB et cartographies EDX (Figure IV-21), avec un absorbeur constitué de gros grains de $CuInSe_2$ en surface et de petits grains de $Cu(In,Ga)Se_2$ en face arrière. La ségrégation du gallium en face arrière est liée à la cinétique de formation du $CuGaSe_2$ plus lente que pour la formation de $CuInSe_2$. L'interdiffusion des éléments n'a pu se faire dans l'ensemble de la couche ce qui explique la présence de CIS en face avant et de CIGS en face arrière comme illustré sur la Figure IV-26. Cette superposition de phases explique la diminution du rapport $Ga/(In+Ga)$ constatée par XRF après sélénisation. En effet, cette diminution peut s'expliquer par un phénomène d'écrantage du CIS sur le CIGS sous évaluant ainsi la détection de gallium.

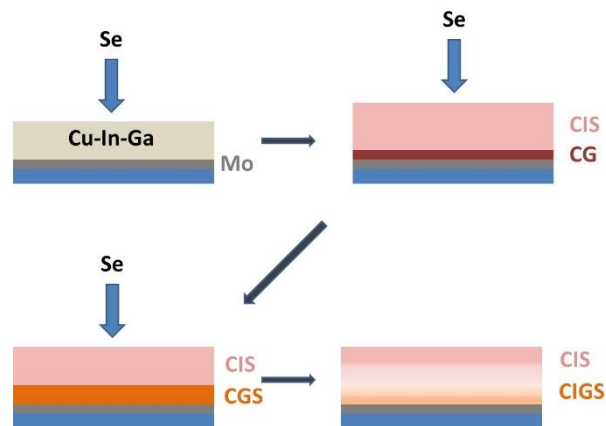


Figure IV-26 : schéma explicatif des réactions de sélénisation d'un précurseur métallique recuit à 550°C

Les mesures optoélectroniques présentent les caractéristiques d'un absorbeur de type CuInSe_2 et donc sans gallium. Ces résultats sont liés à la forte ségrégation du gallium en face arrière et à la formation de CuInSe_2 en surface ce qui explique les caractéristiques optoélectroniques obtenues et le faible gap typique d'un absorbeur à base de CuInSe_2 . La ségrégation du gallium en face arrière pendant l'étape de sélénisation a été très longuement étudiée dans la littérature comme expliqué dans la partie bibliographie (3.1.3.3). Bhattacharya *et al* [167][86] observent le même phénomène après la sélénisation d'un précurseur métallique de Cu-In-Ga électrodéposé.

Dans la suite de cette étude, différentes méthodes ont été développées pour atténuer le gradient de gallium vers le contact arrière au sein de l'absorbeur afin d'obtenir une phase de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ en surface. L'effet de la température de sélénisation, du taux de gallium dans le précurseur d'oxyde et métallique et l'incorporation de sodium par une source extérieure seront étudiés.

3.3. Effet de la température de sélénisation

Le but de cette étude est d'évaluer l'influence de la température de sélénisation sur la répartition du gallium dans l'absorbeur et sur les propriétés optoélectroniques des cellules obtenues.

3.3.1. Conditions expérimentales

Dans cette partie, trois précurseurs d'oxydes de Cu-In-Ga de même composition ont été élaborés dans l'électrolyte standard (contenant 10 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$). Ces précurseurs ont été réduits à 520°C pendant 30 minutes sous un flux continu de dihydrogène pur. Leur composition après recuit réducteur, présentée dans le Tableau IV-6, est identique pour les trois précurseurs.

Des recuits sélénisants ont été réalisés à 550, 570 et 580°C pendant une heure sur ces précurseurs.

3.3.2. Analyse de la composition

La composition globale des précurseurs Cu-In-Ga après réduction et sélénisation à différentes températures sont présentées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Composition des précurseurs obtenus après recuit réducteur (H₂) et des absorbeurs (Se) obtenus après sélénisation à 550, 570 et 580°C pendant une heure.

Température de recuit	%atCu	%atIn	%atGa	%atSe	CGI	GGI	2Se/(Cu+3In+3Ga)
H ₂	49.3	31.6	19.1	0	0.97	0.38	0
Se : 550°C	16.1	16.5	6.1	61.4	0.71	0.27	1.47
Se : 570°C	15.2	16.6	5.8	62.4	0.68	0.26	1.51
Se : 580°C	15.0	14.3	5.7	64.9	0.75	0.28	1.73

On constate une diminution du taux de cuivre (CGI) et de gallium (GGI) après sélénisation des précurseurs métalliques. Cependant, les taux de cuivre et de gallium ne semblent pas évoluer avec la température de sélénisation. On constate également une légère augmentation de la teneur en Se avec la température. Cette augmentation peut s'expliquer par la formation favorisée de MoSe₂ avec l'augmentation de la température de sélénisation. Comme précédemment, la présence de plusieurs phases pourrait expliquer la diminution du taux de gallium.

3.3.3. Analyse de la morphologie

La Figure IV-27 présente des images MEB de surface de l'absorbeur et en coupe transverse des dispositifs complets (images MEB et cartographies EDX) des échantillons sélénisés à 570 et à 580°C pendant une heure. Les images MEB de l'échantillon sélénisé à 550°C ont été présentées sur la Figure IV-21 et la cartographie en coupe transverse est rappelée dans la Figure IV-27 à titre de comparaison.

Comme observé sur la Figure IV-21 pour l'échantillon recuit à 550°C, les images MEB de surface des échantillons recuits à 570 et à 580°C se présentent sous forme d'ilots. Les coupes transverses de ces échantillons montrent une fluctuation de l'épaisseur de l'absorbeur formé après sélénisation de 2 à 4 µm dans les zones observées. L'absorbeur est plus épais au centre des ilots et plus fin à leurs extrémités. On constate également une forte sélénisation du molybdène, donnant lieu à la formation de MoSe₂, particulièrement marquée dans les zones de faible épaisseur de l'absorbeur.

Les cartographies EDX du molybdène et du zinc permettent de délimiter la zone concernant l'absorbeur. A 570 comme à 580°C, le cuivre, l'indium et le sélénium sont présents dans l'ensemble de la couche d'absorbeur. A 570°C, une partie du gallium est présente en face

arrière et une autre sous forme de nodule. Ces nodules contiennent du cuivre, de l'indium et du sélénium et tendent à s'approcher légèrement vers la face avant. A 580°C, le gallium se trouve également en face arrière, mais avec une meilleure répartition dans l'ensemble de la couche mince. On a donc une phase $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ riche en gallium en face arrière, le taux de gallium diminue en s'approchant de la face avant.

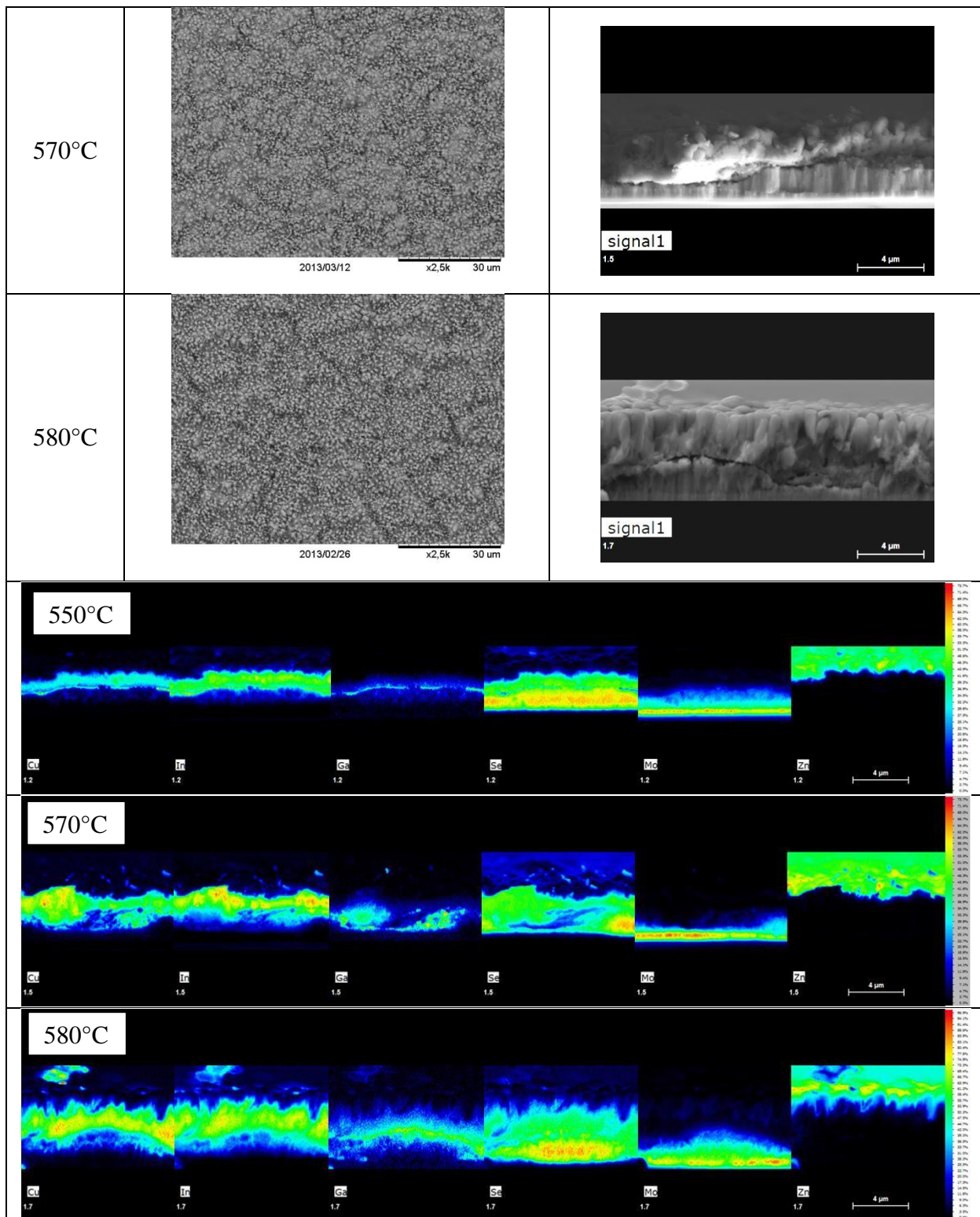
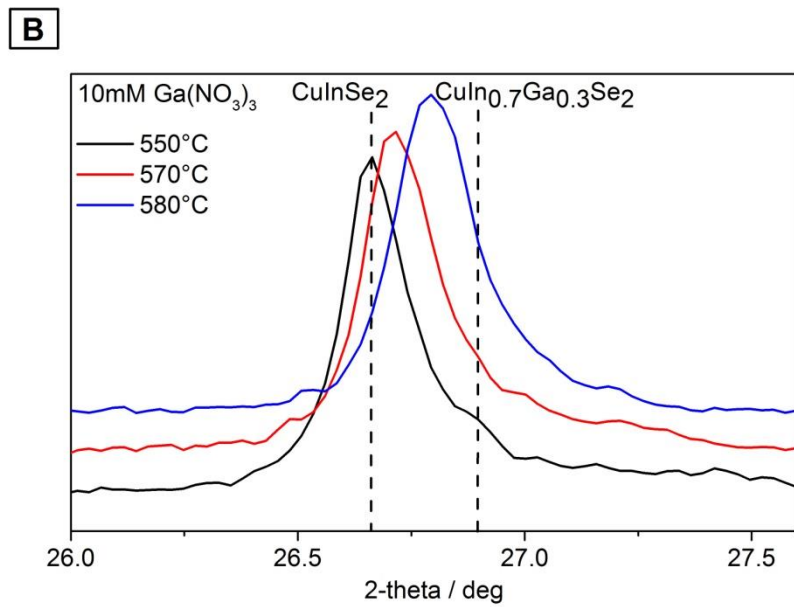
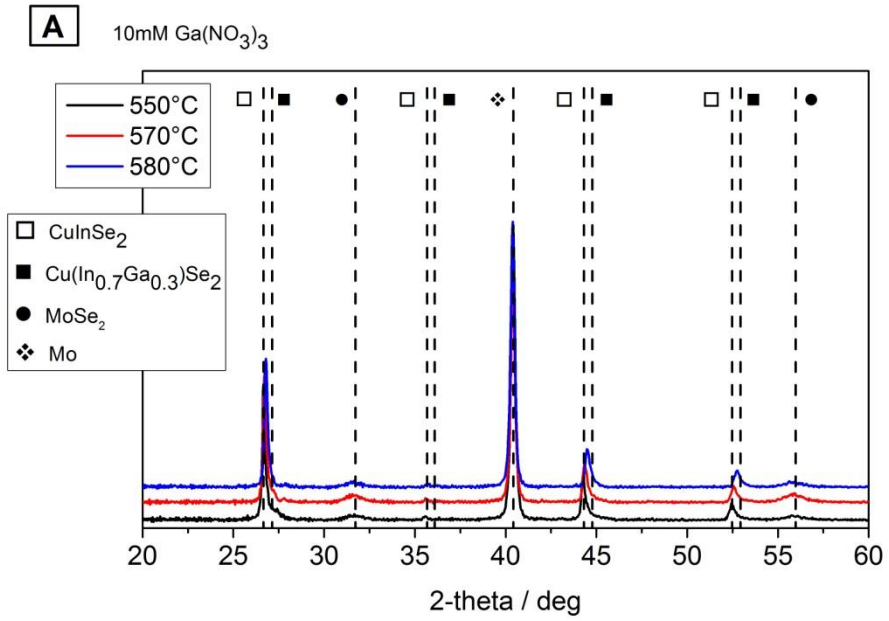


Figure IV-27 : Images MEB de surface de l'absorbeur (570 et 580°C) et en coupe transverse du dispositif complet (images MEB et cartographies EDX) des échantillons sélénisés à 550, 570 et à 580°C pendant une heure.

3.3.4. Analyse structurale par DRX

La Figure IV-28 présente les diffractogrammes des échantillons sélénisés à 550, 570 et 580°C pendant une heure. On détecte les pics caractéristiques d'une phase de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ et MoSe_2 . Comme précédemment, les phases $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ formées ont une orientation préférentielle (112). L'agrandissement local (Figure IV-28 B), correspondant à la réflexion (112) du CuInSe_2 et du $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (respectivement 26.7 et 26.9°), montre un décalage des pics vers les hauts angles avec l'augmentation de la température de sélénisation. De plus, ces pics présentent un épaulement sur leur droite. Le diffractogramme de l'échantillon recuit à 550°C est le même que celui présenté précédemment (Figure IV-22), avec la présence d'une phase CuInSe_2 et deux épaulements correspondant à des phases de type CIGS. Le diffractogramme de l'échantillon recuit à 570°C présente un pic à 26.71°. On observe deux épaulements à droite de ce pic à 26.82 et à 27.23°. L'échantillon recuit à 580°C ne présente que deux phases, un pic principal à 26.79° et un épaulement à 26.91°.

L'augmentation de la température permet de passer d'une phase CuInSe_2 sans gallium à une phase $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ de plus en plus riche en Ga avec la température. Le décalage des pics et de leurs épaulements vers les hauts angles des échantillons sélénisés à 570 et 580°C montre que toutes ces phases contiennent du gallium mais à des taux différents.



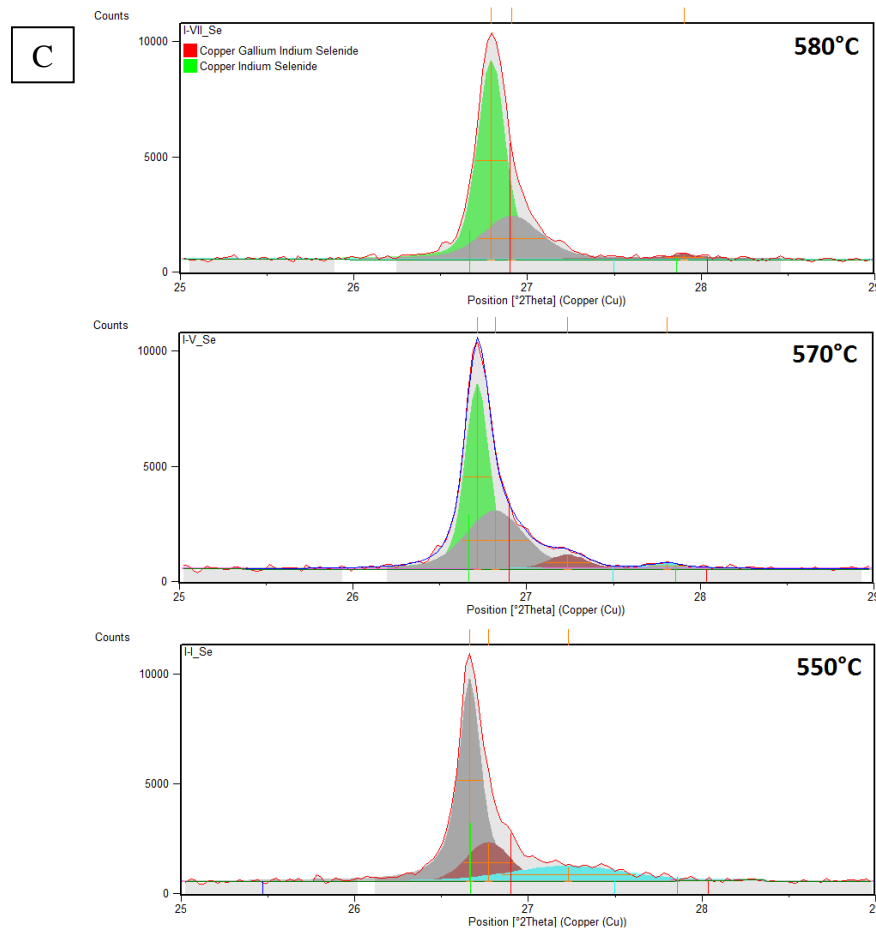


Figure IV-28 : (A) Diffractogramme des précurseurs électrodéposés dans la solution standard après sélénisation à 550, 570 et 580°C pendant une heure, (B) agrandissement local, réflexion (112), (C) différenciation des différentes phases.

Le Tableau IV-7 présente les caractéristiques des pics (112) détectés par diffraction des rayons X et l'évolution des paramètres de maille, de la taille des cristallites et du taux d'insertion de gallium avec la température.

		Position de raie (112)	Intensité du pic (112) (coups/s)	FWHM de la raie (112) (°2Th)	Taille moy des cristallites (nm)	a=b (Å)	c (Å)	Ga/(In+Ga) estimé par la loi de Vegard
550°C	Phase 1	26.66°	9220	0.13	63	5.78	11.57	0
	Phase 2	26.77°	1750	0.24	34	5.76	11.52	0.14
	Phase 3	27.2°	670	0.78	10	5.68	11.28	0.60
570°C	Phase 1	26.71°	8010	0.14	58	5.77	11.54	0.08
	Phase 2	26.82	2500	0.37	22	5.75	11.48	0.19
	Phase 3	27.23	590	0.23	36	5.72	11.26	0.61

580°C	Phase 1	26.79	8620	0.16	51	5.76	11.51	0.16
	Phase 2	26.91	1860	0.37	22	5.73	11.46	0.28

Tableau IV-7 : Caractéristiques des phases détectées après ajustement par HighScore après sélénisation à 550, 570 et à 580°C pendant une heure d'un précurseur électrodéposé dans un électrolyte contenant 10mM de Ga(NO₃)₃

Les caractéristiques de l'échantillon recuit à 550°C ont été présentées précédemment (paragraphe 3.2.3). Les caractéristiques de l'échantillon recuit à 570°C montrent un faible décalage des trois pics vers les hauts angles et présentent respectivement un rapport Ga/(In+Ga) égal à 0.08, 0.19 et 0.61. Ce décalage est lié à une diminution des paramètres de maille provoquée par l'insertion de gallium dans la phase CIGS. On constate également que l'incorporation de gallium dans les deux premières phases induit une légère diminution de la taille des cristallites. Pour la phase 1, on passe de 63 nm pour l'échantillon recuit à 550°C à 58 nm pour l'échantillon recuit à 570°C. Pour la phase 2, on passe de 34 nm à 22 nm. Les paramètres de maille diminuent très faiblement pour la phase 3 de l'échantillon recuit à 570°C par rapport à l'échantillon recuit à 550°C (ce qui correspond à une très légère augmentation du taux de gallium d'après la loi de Vegard). Cette phase est néanmoins beaucoup mieux cristallisée à 570°C. La taille des cristallites passe de 10 nm à 550°C à 36 nm à 570°C. A 580°C, deux phases sont détectées. Elles sont toutes les deux décalées vers les hauts angles liés à une diminution des paramètres de maille et donc une augmentation du taux de gallium, respectivement égal à 0.16 et à 0.28. La phase 1 correspond à la phase 1 des échantillons recuit à 550 et à 570°C mais avec un taux de gallium supérieur, ce qui induit aussi une diminution de la taille des cristallites (51 nm). La phase 2 présente un taux de gallium, des paramètres de maille, une intensité et positionnement du pic intermédiaire à celui des phases 2 et 3 des échantillons recuit à 550 et à 570°C. Cette phase pourrait être liée à une interdiffusion des phases 2 et 3 des échantillons recuit à 550 et à 570°C.

L'augmentation de la température de sélénisation permet d'accélérer l'interdiffusion entre les phases CuGaSe₂ et CuInSe₂ pour la formation d'un composé Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂. La réaction entre le Cu(In,Ga)Se₂ présent en face arrière et faiblement cristallisé avec le CuInSe₂ en surface et bien cristallisé expliquerait la diminution de la cristallinité du CIGS formé avec l'incorporation progressive du Ga. Les phases 1 et 2 à 550 et 570°C interagissent entre elles expliquant le passage d'un taux de Ga de 0 à 0.08 pour la phase 1. La faible augmentation du taux de Ga de la phase 2 (0.14 à 0.19) s'expliquerait par son interdiffusion avec la phase 3 où son taux de Ga reste inchangé. La phase 3 conserve le même taux de Ga à 570°C (0.6) mais présente une meilleure cristallinité. En augmentant la température, les phases 2 et 3 interdiffusent pour ne donner qu'une seule phase CIGS en face arrière, correspondant à la phase 2 à 580°C où une diminution de la cristallinité est observée. Cette phase commence à réagir avec la phase 1 (augmentation du taux de Ga et diminution de la cristallinité). L'augmentation de la température permet donc d'homogénéiser le gallium dans la couche mince de CIGS.

3.3.5. Propriétés photovoltaïques

Après sélénisation, des couches de CdS par CBD et de ZnO, ZnO :Al par pulvérisation cathodique ont été déposées sur les absorbeurs afin de compléter les cellules.

La Figure IV-29 présente les rendements de conversion photovoltaïque (Eff %), la tension de circuit ouvert (Voc V), la densité courant de court-circuit (J_{sc} mA/cm²) et le facteur de forme (FF %) des échantillons recuit à 550, 570 et à 580°C. Les caractéristiques optoélectroniques moyennes et de la meilleure cellule de chaque échantillon sont présentées dans le Tableau IV-8.

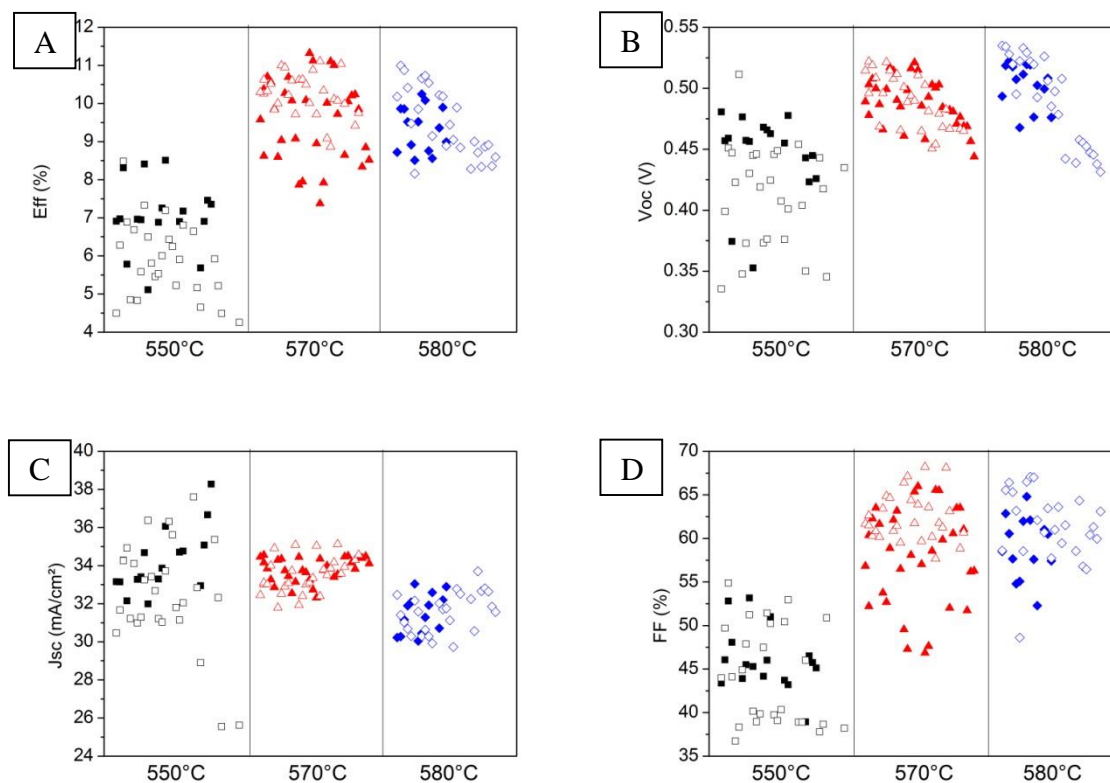


Figure IV-29 : Caractéristiques optoélectroniques des cellules après sélénisation à 550, 570 et à 580°C pendant une heure d'un précurseur électrodéposé à -1.0 V/MSE dans un électrolyte contenant 10 mM de Ga(NO₃)₃. (A) Rendement de conversion photovoltaïque, (B) potentiel de circuit ouvert, (C) densité de courant de court-circuit, (D) facteur de forme.

Tableau IV-8 : Caractéristiques optoélectroniques moyennes et de la meilleure cellule (en gras) des absorbeurs obtenues après recuit sélénisant à 550, 570 et 580°C.

T sélénisation (°C)	Eff (%) Moy/Max	Voc (mV) Moy/Max	J_{sc} (mA/cm ²) Moy/Max	FF (%) Moy/Max	Eg (eV)
550	6.6	433	33.8	45.1	
	8.5	460	36.1	51	0.98
570	9.9	488	33.7	60.1	

	11.3	520	33.2	65.3	1.0
580	9.4	494	31.5	60.6	
	11.0	534	31.4	65.5	1.05

L'augmentation de la température de sélénisation conduit à une augmentation générale des rendements, du Voc, du facteur de forme et une diminution du Jsc.

Les courbes courant-tension des meilleures cellules obtenues à 550, 570 et 580°C sont présentées sur la Figure IV-30. Les caractéristiques de ces cellules sont présentées dans le Tableau IV-8. L'augmentation du Voc, du FF et une diminution du Jsc avec la température sont mises en évidence.

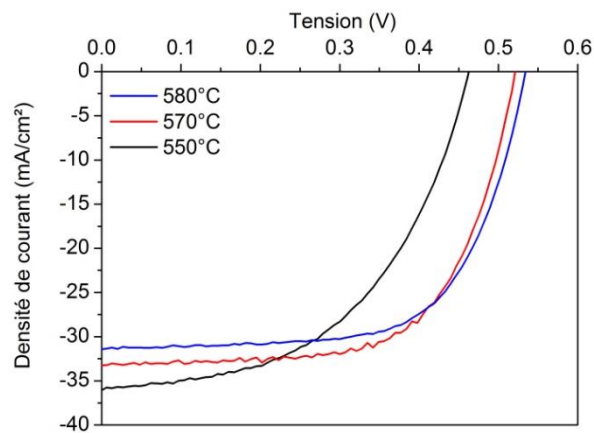


Figure IV-30 : Courbes courant-tension J-V des meilleures cellules.

La Figure IV-31 présente les rendements quantiques des meilleures cellules obtenues dans cette étude. Les valeurs du gap sont indiquées dans le Tableau IV-8.

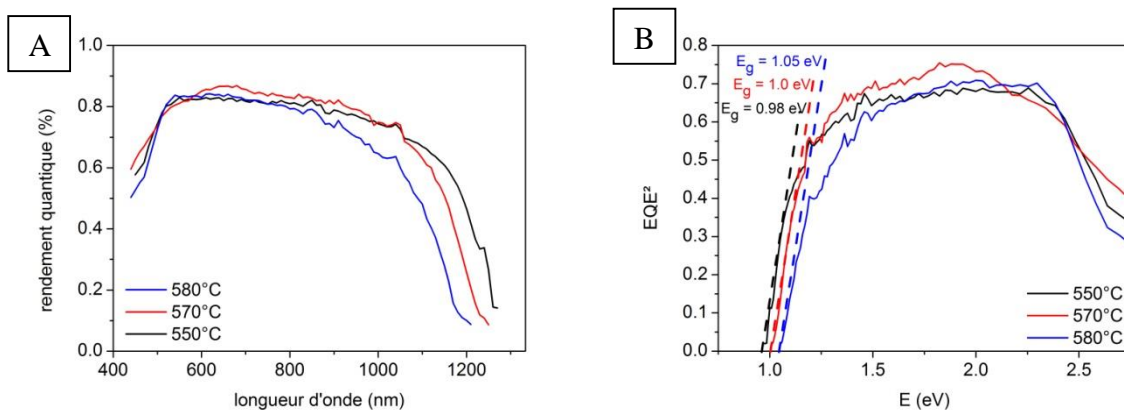


Figure IV-31 : (A) : Rendement quantique externe (EQE) des meilleures cellules.
(B) : Détermination du gap E_g de ces cellules.

On constate une évolution de la réponse spectrale vers les grandes longueurs d'onde correspondant à une augmentation du gap avec la température de sélénisation (Tableau IV-8).

Les valeurs de gap des échantillons sélénisés à 570 et à 580°C sont proches de celles d'un absorbeur du type $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($E_g = 1.1$ eV).

Les caractéristiques à l'obscurité des meilleures cellules ont été modélisées en utilisant l'équation d'un circuit équivalent comprenant deux diodes :

$$J = J_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V - r_s J)}{n_1 k T} \right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp \left(\frac{q(V - r_s J)}{n_2 k T} \right) - 1 \right) + \frac{V - r_s J}{R_{sh}}$$

Avec J_{01} et J_{02} les courants de saturation, n_1 et n_2 les facteurs d'idéalité ($n_1 = 1$ et $n_2 = 2$), la résistance série r_s et la résistance shunt R_{sh} . Les valeurs des courants de saturation et des résistances sont indiquées dans le Tableau IV-9. Il faut noter que la modélisation de la courbe J-V à l'obscurité de l'échantillon sélénisé à 550°C n'était pas parfaitement ajustée, conduisant à des valeurs de J_{01} et de J_{02} erronées. On se concentrera sur les valeurs de J_{01} et de J_{02} des échantillons recuits à 570 et à 580°C.

Tableau IV-9 : Caractéristiques optoélectroniques des meilleures cellules obtenues après recuit sélénisant à 550, 570 et 580°C.

T sélénisation (°C)	J_{01} (mA.cm ⁻²)	J_{02} (mA.cm ⁻²)	R_{sh} (Ω.cm ²) obscurité	r_s (Ω.cm ²) obscurité
550	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-14}$	227	4,4
570	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	634	0,16
580	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	800	0,4

On constate une forte diminution de la résistance série r_s et une augmentation de la résistance shunt R_{sh} avec la température de sélénisation. L'absorbeur semble être moins résistif avec l'augmentation de la température. Le Tableau IV-9 montre également une diminution des courants de saturation J_{01} et J_{02} avec la température de sélénisation, ce qui indique une diminution des phénomènes de recombinaison.

3.3.6. Discussion

Nous avons mis en évidence une corrélation entre l'évolution des caractéristiques optoélectroniques et les résultats obtenus par diffraction des rayons X qui montrent que l'augmentation de la température de sélénisation permet une meilleure incorporation du gallium dans la phase CuInSe_2 et donc une homogénéisation de Ga dans l'absorbeur, comme illustré dans la Figure IV-32. L'augmentation des rendements de conversion photovoltaïque, du FF, du V_{oc} , et donc du gap confirme ce résultat et indique la présence de gallium dans la phase CuInSe_2 à l'interface absorbeur/couche tampon. L'absorbeur a les caractéristiques d'un composé du type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ mais avec un gradient de gallium vers la face arrière.

L'augmentation de la température de sélénisation permet d'accélérer l'interdiffusion entre le CuGaSe_2 en face arrière et le CuInSe_2 en surface pour former un composé du type Cu(In,Ga)Se_2 . Cette homogénéisation permet également d'obtenir un absorbeur CIGS avec une faible résistance série r_s . En effet, la forte ségrégation du Ga en face arrière, donnant lieu à la formation d'un composé CIGS mal cristallisé, rend l'absorbeur très résistif. La résistance « shunt » augmente avec la température mais reste néanmoins assez faible. Ses valeurs seraient dues à l'inhomogénéité de l'épaisseur de l'absorbeur. La diminution des courants de saturations J_{01} et J_{02} indique que l'augmentation de la température de sélénisation, et donc l'homogénéisation du gallium, permet de diminuer les phénomènes de recombinaisons.

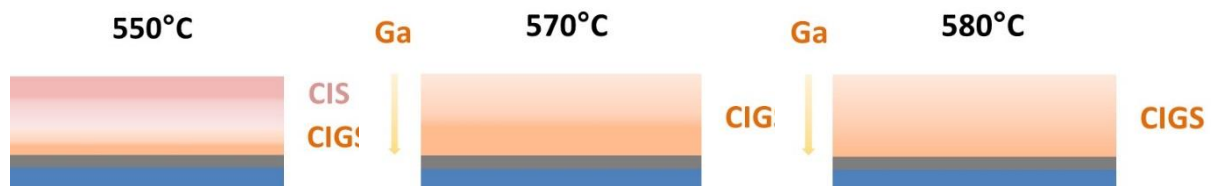


Figure IV-32 : schéma explicatif de l'homogénéisation du Ga dans l'absorbeur avec l'augmentation de la température de sélénisation

Les épaulements observés dans les diffractogrammes et les cartographies EDX en coupe transverse montrent qu'un gradient de gallium est toujours présent vers la face arrière. Le CIGS présent en face avant reste néanmoins pauvre en gallium avec un taux de gallium égal à 0.16 à 580°C contre 0.3 pour un absorbeur CIGS idéal. Les caractéristiques de la cellule peuvent donc encore être améliorées en augmentant le taux de Ga dans le CIGS en face avant.

3.4. Effet du taux de gallium dans le précurseur

Le but de cette étude est d'évaluer l'influence du taux de gallium dans l'absorbeur sur les propriétés cristallographiques et optoélectroniques des cellules obtenues.

3.4.1. Conditions expérimentales

Trois précurseurs d'oxydes de Cu-In-Ga ont été élaborés dans des électrolytes contenant 10, 13 et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. Ces précurseurs ont été réduits dans les conditions présentées dans l'étude 2.3.3. La composition de ces précurseurs avant et après recuit réducteur a été présentée dans le Tableau IV-4 et la Figure IV-16.

Ces précurseurs ont ensuite été sélénisés à 550°C pendant une heure.

3.4.2. Analyse de la composition

La composition et les taux de cuivre, de gallium et la molarité du sélénium des absorbeurs après sélénisation à 550°C sont présentés dans le Tableau IV-10. Comme après électrodépôt et après recuit réducteur, le taux de gallium des absorbeurs après sélénisation augmente avec la concentration en $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ des électrolytes. Cette évolution est conservée au cours des différentes étapes de recuits. Cette augmentation engendre une diminution du taux de

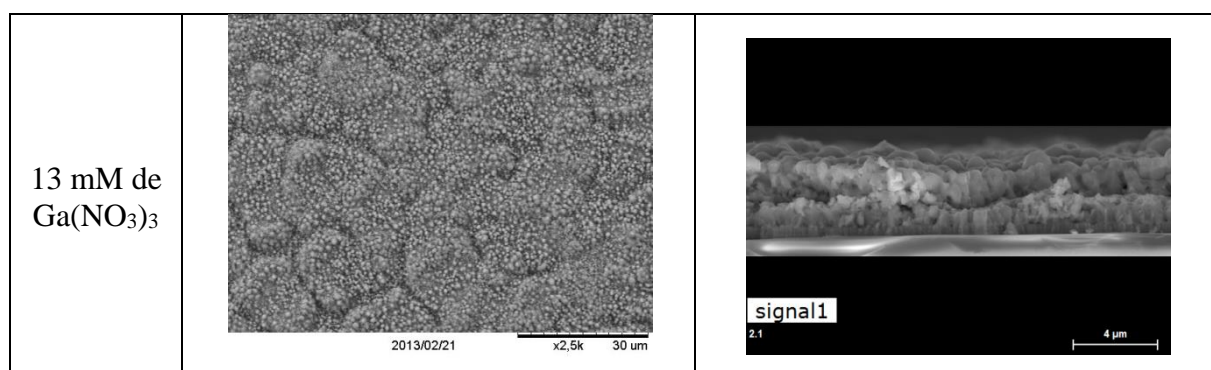
cuivre et de sélénium comme observée après l'électrodépôt et le recuit réducteur des précurseurs. On constate également une diminution des taux de cuivre et de gallium pour chaque échantillon après sélénisation par rapport à leur précurseur d'oxyde et métallique respectif (voir Tableau IV-4 Figure IV-16). La présence d'un gradient de gallium pourrait expliquer cette diminution.

Tableau IV-10 : Composition des absorbeurs mesurée par XRF après sélénisation d'une heure à 550°C de précurseurs électrodéposés à -1.0V/MSE dans un électrolyte contenant 10, 13 et 15 mM de Ga(NO₃)₃ puis réduits.

[Ga(NO ₃) ₃]	%atCu	%atIn	%atGa	%atSe	CGI	GGI	2Se/(Cu+3In+3Ga)
10 mM	16.1	16.5	6.1	61.4	0.71	0.27	1.47
13 mM	16.1	16.7	8.1	59.1	0.65	0.33	1.30
15 mM	16.1	15.2	9.3	59.3	0.66	0.38	1.32

3.4.3. Analyse de la morphologie

La Figure IV-33 présente des images MEB de surface des absorbeurs et en coupe transverse des cellules complètes (images MEB et cartographies EDX) des échantillons préparés dans des électrolytes contenant 13 et 15 mM de Ga(NO₃)₃ sélénisés à 550°C pendant une heure. Les images MEB de l'échantillon 10 mM Ga(NO₃)₃ ont été présentées (Figure IV-21) et la cartographie en coupe transverse est rappelée dans la Figure IV-33 à titre de comparaison. Les images MEB de surface montrent que l'absorbeur se présente sous la forme d'îlots ce qui engendre des fluctuations de l'épaisseur de l'absorbeur. La présence de MoSe₂ est également mise en évidence sur les analyses en coupes transverses. Les cartographies EDX du molybdène et du zinc permettent de délimiter la zone concernant l'absorbeur. On constate une meilleure répartition du gallium dans l'ensemble de la couche avec l'augmentation du taux de Ga par rapport à l'échantillon « 10 mM ».



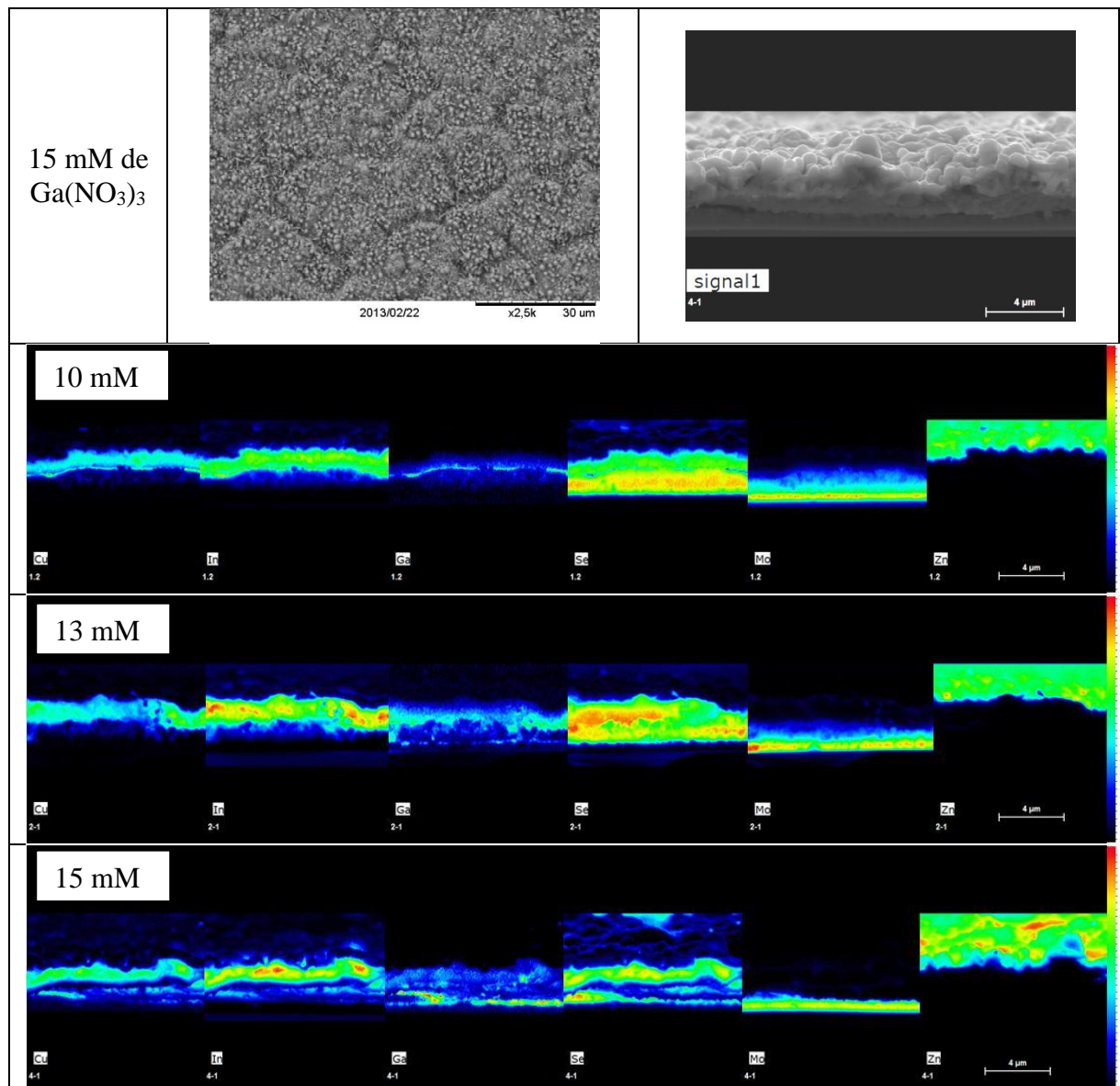


Figure IV-33 : Images MEB de surface (13 et 15 mM) et en coupe transverse (images MEB et cartographies EDX) des échantillons élaborés dans des électrolytes contenant 10, 13 et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ sélénisés à 550°C pendant une heure.

3.4.4. Analyse structurale

La Figure IV-34 présente les diffractogrammes des trois échantillons sélénisés à 550°C pendant une heure. On détecte les pics caractéristiques d'une phase de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ et de MoSe_2 .

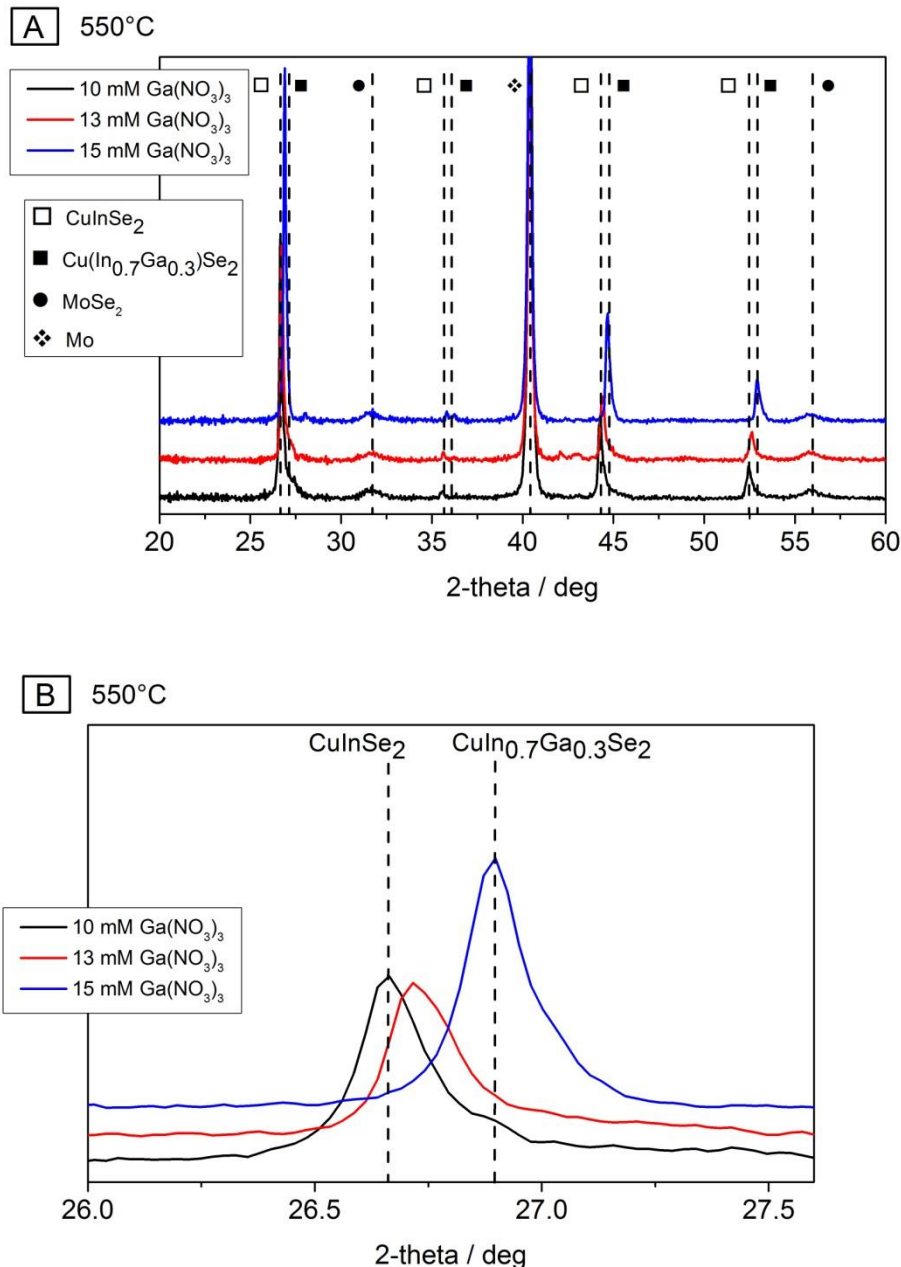


Figure IV-34 : (A) Diffractogramme des précurseurs électrodéposés dans des solutions de dépôt contenant 10, 13 et 15 mM de Ga(NO₃)₃ après sélénisation à 550°C pendant une heure, (B) agrandissement local, réflexion (112).

La Figure IV-34 B présente un agrandissement local compris entre 26 et 27.5° afin d'observer l'évolution de la réflexion (112). On constate un déplacement du pic (112) vers les hauts angles avec l'augmentation du taux de gallium, indiquant une diminution des paramètres de maille. En effet, ce décalage de pic correspond à une insertion de Ga dans la phase CuInSe₂ qui est d'autant plus importante lorsque le taux de gallium initialement présent dans le précurseur est élevé.

Le Tableau IV-11 présente les caractéristiques des pics (112) obtenus après sélénisation et les différentes phases de type CIGS identifiées par l'ajustement du pic (112). Le décalage des pics vers les hauts angles indique une diminution des paramètres de maille de chacune des phases et donc une augmentation du taux de gallium. Entre les échantillons élaborés dans un

électrolyte contenant 10 et 13 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, on constate un décalage des phases 1 et 2 vers les hauts angles avec une diminution des paramètres de maille correspondant à une augmentation du taux de Ga. Le rapport GGI augmente de 0 à 0.08 pour la phase 1 et de 0.14 à 0.16 pour la phase 2. On constate également une augmentation de la cristallinité (de 63 à 82 nm pour la phase 1 et de 34 à 63 nm pour la phase 2). On constate en revanche un décalage vers les bas angles du pic de la phase 3 liée à une augmentation des paramètres de mailles et donc à une diminution du taux de gallium (de 0.60 à 0.38). Concernant l'échantillon élaboré dans un électrolyte contenant 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, deux phases sont mises en évidence, une phase à 26.9° avec un taux de gallium égal à 0.28 qui correspond à la phase principale, et une autre phase à 27.01° avec un taux de gallium égal à 0.35.

Tableau IV-11 : Caractéristiques des phases détectées par diffraction des rayons X après sélénisation à 550°C pendant une heure des précurseurs électrodéposés dans des électrolytes contenant 10, 13 et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

[Ga(NO ₃) ₃]		Position de raie (112)	Intensité du pic (112) (coups/s)	FWHM de la raie (112) ($^\circ 2\theta$)	Taille moy des cristallites (nm)	a=b (Å)	c (Å)	Ga/(In+Ga) estimé par la loi de Vegard
10mM	Phase 1	26.66°	9220	0.13	63	5.78	11.57	0
	Phase 2	26.77°	1750	0.24	34	5.76	11.52	0.14
	Phase 3	27.2°	670	0.78	10	5.68	11.28	0.60
13mM	Phase 1	26.71	6850	0.10	82	5.77	11.54	0.08
	Phase 2	26.80	3320	0.13	63	5.76	11.51	0.16
	Phase 3	27.05	780	0.54	15	5.72	11.35	0.38
15mM	Phase 1	26.90	13260	0.12	68	5.73	11.46	0.28
	Phase 2	27.01	2290	0.16	51	5.72	11.41	0.35

Différentes phases de CIGS sont présentes dans ces trois échantillons. Pour chaque échantillon, plus la phase CIGS est riche en gallium, plus l'intensité du pic et sa cristallinité diminuent. Cette diminution d'intensité pourrait correspondre à un gradient de Ga vers la face arrière. Ces échantillons ont été recuits à la même température (550°C) et dans les mêmes conditions. Augmenter le taux de gallium n'empêche pas sa ségrégation vers le contact arrière mais permettrait d'obtenir un gradient de Ga plus important vers la face avant. Ainsi, la formation d'un composé CuGaSe_2 se ferait plus rapidement car le gallium est présent dans l'ensemble de la couche, contrairement à l'échantillon élaboré dans un électrolyte contenant 10 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ où l'ensemble du Ga a diffusé vers le contact arrière. L'interdiffusion entre les phases CuGaSe_2 et CuInSe_2 pour former le composé souhaité, le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, se ferait avec une cinétique plus grande. Ceci expliquerait l'augmentation du taux de Ga de la phase CIGS en face avant et le passage de trois à deux phases entre les absorbeurs 13 et 15 mM de

$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. Ainsi, l'augmentation du taux de gallium permettrait une meilleure homogénéisation et une meilleure incorporation du Ga dans l'absorbeur.

3.4.5. Propriétés photovoltaïques

Après sélénisation, des couches de CdS par CBD et de ZnO, ZnO :Al par pulvérisation cathodique ont été déposées sur les absorbeurs afin de compléter les cellules.

La Figure IV-35 présente les rendements de conversion photovoltaïque (Eff %), la tension de circuit ouvert (Voc V), la densité courant de court-circuit (J_{sc} mA/cm²) et le facteur de forme (FF %) des échantillons contenant différents taux de Ga et sélénisés à 550°C. Les moyennes sont présentées dans le Tableau IV-12.

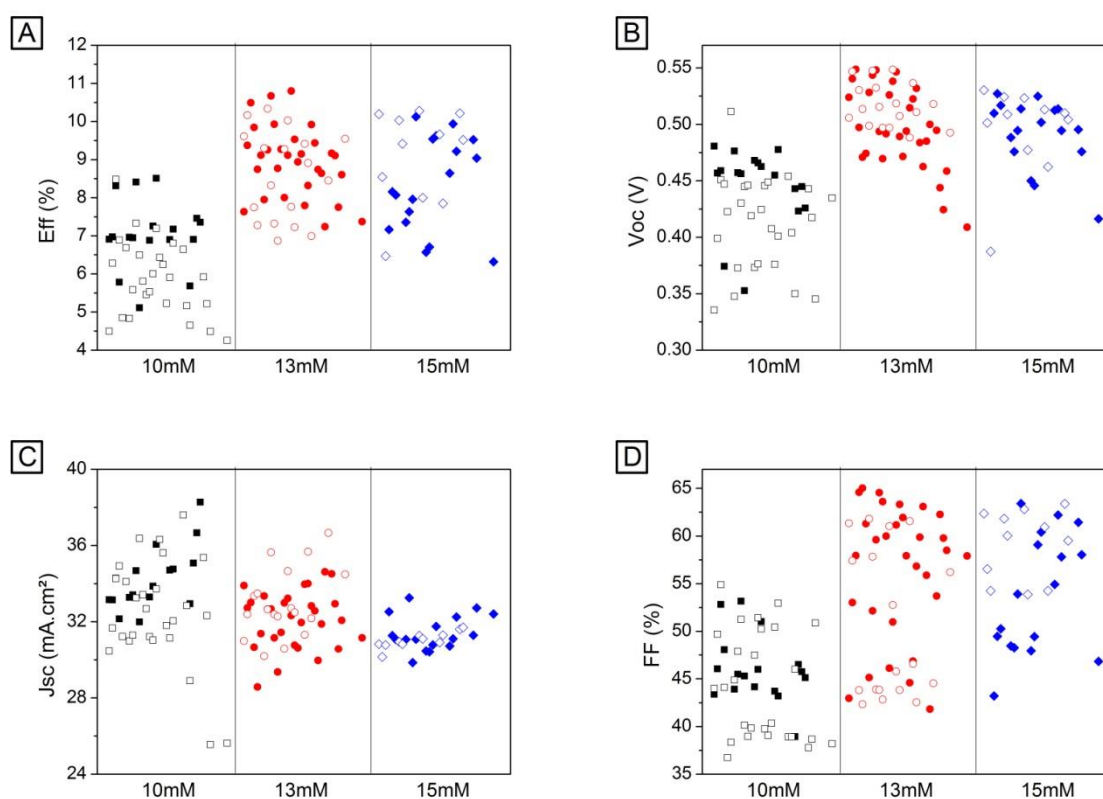


Figure IV-35 : Caractéristiques optoélectroniques des cellules après sélénisation à 550°C pendant une heure d'un précurseur électrodéposé à -1.0 V/MSE dans des électrolytes contenant 10, 13 et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. (A) Rendement de conversion photovoltaïque, (B) potentiel de circuit ouvert, (C) densité de courant de court-circuit, (D) facteur de forme.

Tableau IV-12 : Caractéristiques optoélectroniques moyennes et de la meilleure cellule (en gras) obtenues après recuit sélénisant à 550°C.

[$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$] mM	Eff (%) Moy/ Max	Voc (mV) Moy/ Max	Jsc (mA/cm ²) Moy/ Max	FF (%) Moy/ Max	Eg (eV)
10	6.6	433	33.8	45.1	
	8.5	460	36.1	51	0.98

13	8.8	505	32.4	54.2	
	10.8	546	32.3	61	1.05
15	8.6	493	31.3	55.9	
	10.3	523	31.3	63	1.10

On constate une augmentation des rendements, du Voc, du facteur de forme et une diminution du Jsc entre les échantillons 10 mM et 13/15 mM (Figure IV-35 et Tableau IV-12). On constate en revanche une légère diminution en moyenne du Voc, du Jsc et du rendement entre les échantillons 13 et 15 mM. L'augmentation du taux de gallium semble améliorer les caractéristiques optoélectroniques de l'absorbeur. Les Voc obtenues sont de 500 mV en moyenne, caractéristique d'un absorbeur CuInSe₂ avec incorporation de gallium (du type CIGS).

Les Figure IV-36 et Figure IV-37 présentent respectivement les courbes courant-tension sous illumination des meilleures cellules obtenues après sélénisation à 550°C, leurs réponses spectrales. Leurs caractéristiques optoélectroniques sont détaillées dans le Tableau IV-12.

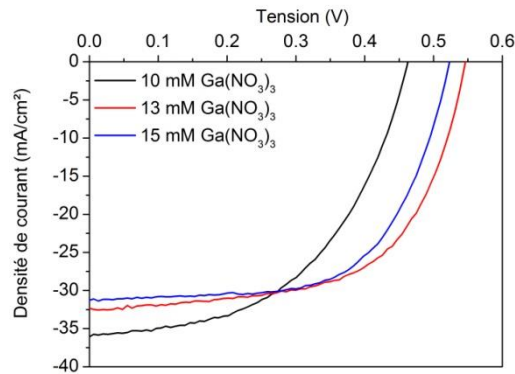


Figure IV-36 : Courbes courant-tension (J-V) des meilleures cellules.

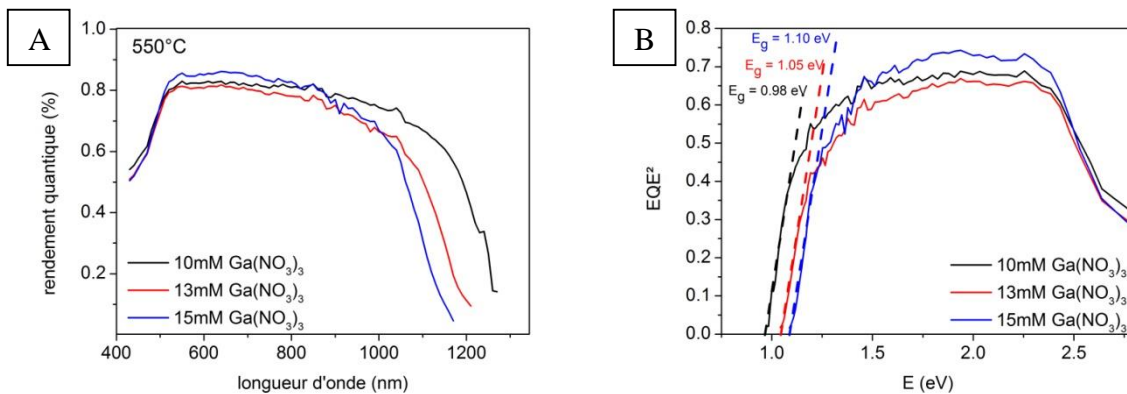


Figure IV-37 : (A) : Rendement quantique externe (EQE) des meilleures cellules. (B) : Détermination du gap E_g de ces cellules.

Les résultats montrent une augmentation des rendements, du Voc, du facteur de forme, du gap et une diminution du Jsc entre les échantillons 10 et 13/15 mM. On constate en revanche une légère diminution du Voc, du Jsc et du rendement entre les échantillons 13 et 15 mM. Les Voc obtenus sont supérieurs à 500 mV et le gap supérieur à 1.0 eV et correspondent aux caractéristiques d'un composé Cu(In,Ga)Se₂. L'augmentation du gap indique que l'augmentation du taux de gallium permet d'obtenir un absorbeur CIGS plus riche en gallium en face avant. Les caractéristiques à l'obscurité des meilleures cellules ont été modélisées en utilisant l'équation d'un circuit équivalent comprenant deux diodes. Les valeurs des courants de saturation J₀₁ et J₀₂ et des résistances série r_s et shunt R_{sh} sont indiquées dans le Tableau IV-13. Il faut noter que la modélisation des courbes J-V à l'obscurité des échantillons 10, 13 et 15 mM n'était pas parfaitement ajustée, donnant des valeurs de J₀₁ (et de J₀₂ pour l'échantillon 10 mM) erronées. On se concentrera sur les valeurs de J₀₂ des échantillons 13 et 15 mM.

Tableau IV-13 : Caractéristiques optoélectroniques des meilleures cellules obtenues après recuit sélénisant à 550°C.

[Ga(NO ₃) ₃] mM	J ₀₁ (mA.cm ⁻²)	J ₀₂ (mA.cm ⁻²)	R _{sh} (Ω.cm ²) obscurité	r _s (Ω.cm ²) obscurité
10	$2,5.10^{-7}$	$2,6.10^{-14}$	227	4,4
13	$3,8.10^{-14}$	$3,0.10^{-4}$	259	2.8
15	$6,4.10^{-12}$	$9,0.10^{-4}$	523	0.09

On observe une forte diminution de la résistance série, et une augmentation de la résistance shunt avec l'augmentation du taux de Ga dans l'absorbeur. On constate également une augmentation du courant de saturation J₀₂ entre les échantillons 13 et 15 mM qui correspond à une augmentation des phénomènes de recombinaisons. Ce phénomène pourrait expliquer la légère diminution des caractéristiques optoélectroniques des échantillons 13 et 15 mM observées dans le Tableau IV-12.

3.4.6. Discussion

On retrouve également dans cette étude une corrélation entre les diffractogrammes des absorbeurs après sélénisation à 550°C, les cartographies EDX du Ga et les caractéristiques optoélectroniques des cellules complètes. L'évolution de la composition des précurseurs d'oxyde de Cu-In-Ga avec l'augmentation du taux de Ga se répercute après recuit réducteur (précurseurs métalliques de Cu-In-Ga) et dans les absorbeurs après sélénisation. Cette augmentation conduit à la formation d'un composé CIGS de plus en plus riche en gallium (Figure IV-34) avec une meilleure homogénéisation du Ga dans l'ensemble de la couche

(Figure IV-33). Cette homogénéisation permet d'obtenir plus de gallium vers la fenêtre avant, malgré la présence d'un gradient vers le contact arrière, comme illustré dans la Figure IV-38.

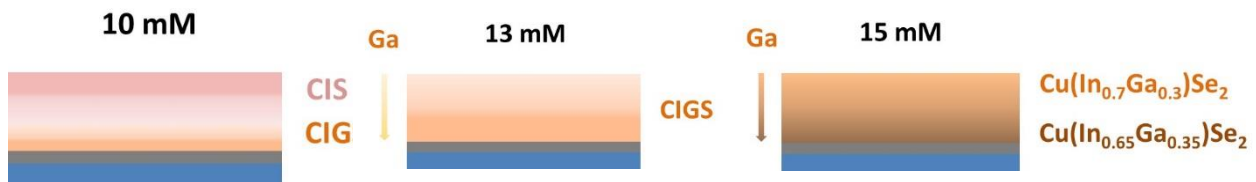


Figure IV-38 : schéma explicatif de l'effet de l'augmentation du taux de Ga sur la formation d'un absorbeur CIGS après sélénisation

Lors de la sélénisation d'un précurseur métallique de Cu-In-Ga, le composé CuInSe_2 est la phase formée le plus rapidement. Ce phénomène provoque une ségrégation du gallium en face arrière. L'augmentation du taux de Ga permet d'avoir du gallium dans l'ensemble de l'absorbeur avec un gradient en face arrière. Ainsi, la diffusion de Se dans le précurseur Cu-In-Ga pendant le recuit permet au sélénium de réagir rapidement avec le binaire Cu-Ga, d'autant plus rapidement que le gradient de gallium augmente vers la face avant, pour former le composé CuGaSe_2 . Ce phénomène permet une interdiffusion plus rapide entre le CIS et le CGS pour former le CIGS. L'augmentation du taux de gallium dans le CIGS présent en face avant (à l'interface absorbeur/couche tampon) permet une amélioration des caractéristiques optoélectroniques qui se traduit par une augmentation du Voc et du gap. En effet, le gap évolue de 0.98 eV pour l'absorbeur 10 mM avec du CIGS vers le contact arrière et du CIS en face avant, à 1.10 eV pour l'absorbeur 15 mM correspondant à un CIGS avec un gradient de Ga de la face avant vers la face arrière. L'homogénéisation en Ga avec l'augmentation globale de sa teneur permet de diminuer fortement la résistance série de la cellule. La résistance shunt reste ici aussi assez faible. Une meilleure homogénéisation de l'épaisseur de l'absorbeur permettrait d'augmenter cette résistance.

3.5. Analyse de la meilleure cellule

L'objectif de cette étude est de combiner l'effet de la température et du taux de gallium dans le but d'améliorer la cristallinité de l'absorbeur CIGS et d'augmenter la teneur en gallium en face avant afin d'améliorer les caractéristiques optoélectroniques des cellules.

3.5.1. Conditions expérimentales

Pour ce faire, des échantillons ont été élaborés dans un électrolyte contenant 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. Ces échantillons ont été réduits à 520°C pendant 30 minutes sous flux continu de dihydrogène pur. La composition de ces précurseurs d'oxyde puis métallique est présentée dans la Figure IV-16. Ces précurseurs ont ensuite été sélénisés à 550°C et à 570°C pendant une heure.

3.5.2. Analyse de la morphologie

La Figure IV-39 présente une image MEB de surface de l'échantillon élaboré dans un électrolyte contenant 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ sélénisé à 570°C et des coupes transverses du dispositif photovoltaïque complet.

Comme pour les échantillons observés précédemment, l'absorbeur se présente sous forme d'îlots. Les coupes transverses montrent une épaisseur du CIGS de 590 nm pour les parties les plus fines et d'environ 3.0 μm pour les parties les plus épaisses. On constate la présence de gros grains dans l'ensemble de la couche, contrairement à la coupe transverse de l'échantillon 10 mM recuit à 550°C présentée Figure IV-21.

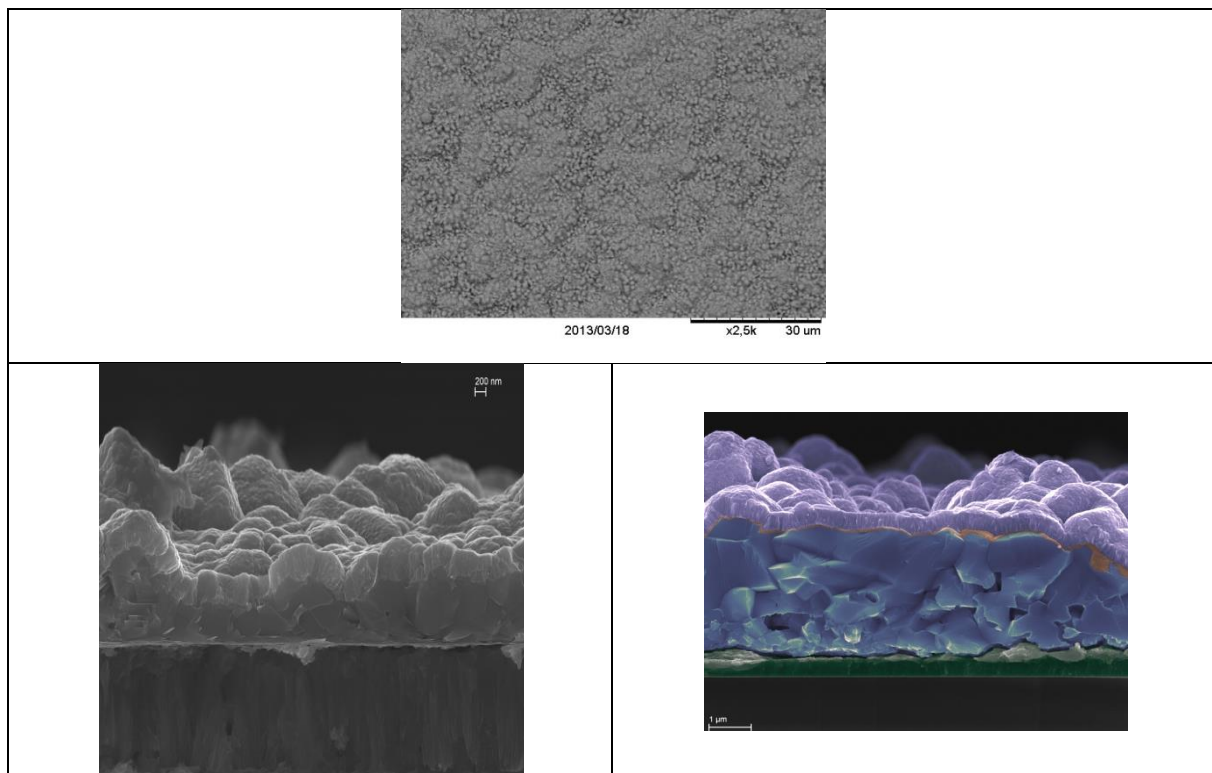


Figure IV-39 : Images MEB de surface et en coupe transverse de l'échantillon élaboré dans un électrolyte contenant 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ sélénisés à 570°C pendant une heure avec en vert le contact arrière en Mo, en bleu l'absorbeur CIGS, en orange la couche tampon de CdS et en violet la fenêtre avant ZnO/ZnO :Al.

3.5.3. Analyse structurale par DRX

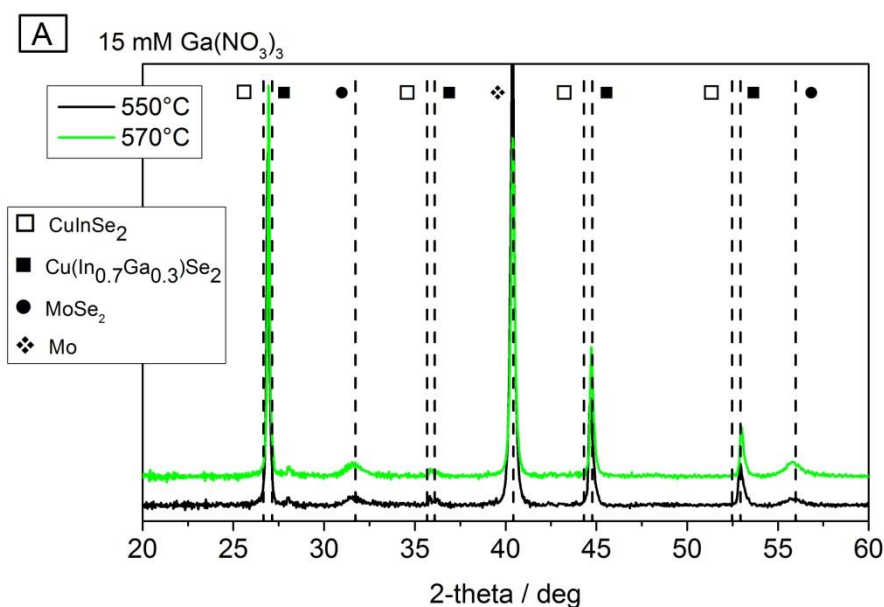
Le Tableau IV-14 présente les compositions des absorbeurs après sélénisation à 550 et à 570°C pendant une heure. Ces précurseurs ont le même taux de cuivre et de gallium. L'augmentation de la température ne semble pas changer la composition de l'absorbeur.

Tableau IV-14 : Composition des absorbeurs mesurés par XRF après sélénisation à 550 et 570°C pendant une heure de précurseurs électrodéposés à -1.0V/MSE dans un électrolyte contenant 15 mM de Ga(NO₃)₃ puis réduits.

T°C Se	%atCu	%atIn	%atGa	%atSe	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	2Se/(Cu+3In+3Ga)
550°C	16.1	15.2	9.3	59.3	0.66	0.38	1.32
570°C	15.4	14.6	9.2	60.8	0.65	0.39	1.40

La Figure IV-40 présente les diffractogrammes de ces couches après sélénisation à 550 (en noir) et 570°C (en vert). La Figure IV-40 A présente une vue d'ensemble et la Figure IV-40 B un agrandissement du domaine compris entre 26 et 27.5°.

Le diffractogramme de l'absorbeur sélénisé à 550°C (courbe noire, Figure IV-40) a été présenté dans la Figure IV-34 (courbe bleue) du paragraphe 3.4.4. La présence d'un pic principal à 26.90° et d'un épaulement à 27.01° correspondant à deux phases CIGS a été mise en évidence. Ces phases contiennent respectivement des taux de Ga égaux à 0.28 et 0.35. Le diffractogramme de l'absorbeur sélénisé à 570°C (courbe verte, Figure IV-40 B) présente un pic principal à 26.95° et un épaulement à 27.08° correspondant à la réflexion (112) du CIGS. Le pic principal est plus fin et légèrement décalé vers les hauts angles comparé à celui de l'échantillon recuit à 550°C. Comme montré précédemment, l'augmentation de la température de sélénisation permet un décalage du pic caractéristique de la phase CIGS vers les hauts angles et correspond à une incorporation de Ga dans le composé.



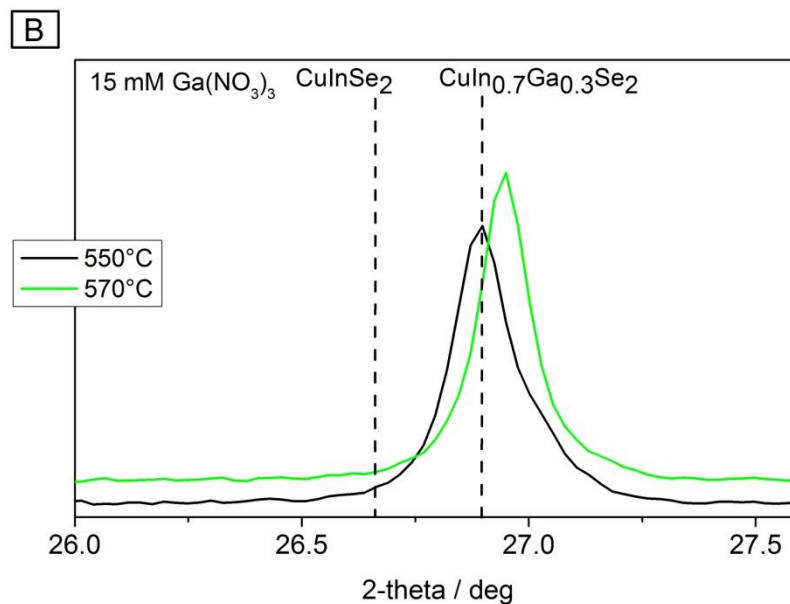


Figure IV-40 : (A) Diffractogramme des précurseurs électrodéposés dans une solution de dépôt contenant 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ après sélénisation à 550 et 570°C pendant une heure, (B) agrandissement local, réflexion (112).

Le Tableau IV-15 présente les caractéristiques des phases détectées après sélénisation à 550 et 570°C. L'augmentation de la température conserve la présence de deux phases de type CIGS. Le décalage du pic principal et de l'épaule à sa droite vers les hauts angles de l'échantillon recuit à 570°C traduit une diminution des paramètres de maille et permet d'obtenir des phases CIGS avec des rapports $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ respectivement égaux à 0.31 et 0.39. L'augmentation de la température de sélénisation permet également un affinement des pics. Le pic principal de la réflexion (112) présente une largeur à mi-hauteur égale à 0.11 et correspond à une taille de cristallites de 74 nm d'après la relation de Scherrer.

L'augmentation de la température de sélénisation permettrait une interdiffusion et une meilleure cristallisation des phases obtenues à 550°C.

Tableau IV-15 : Caractéristiques des phases détectées par diffraction des rayons X après sélénisation à 550 et 570°C pendant une heure des précurseurs électrodéposés dans un électrolyte contenant 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

T°C Se		Position de raie (112)	Intensité du pic (112) (coups/s)	FWHM de la raie (112) (°2Th)	Taille moy des cristallites (nm)	a=b (Å)	c (Å)	Ga/(In+Ga) estimé par la loi de Vegard
550°C	Phase 1	26.90	13260	0.12	68	5.73	11.46	0.28
	Phase 2	27.01	2290	0.16	51	5.72	11.41	0.35
570°C	Phase 1	26.94	15390	0.11	74	5.73	11.45	0.31
	Phase 2	27.08	465	0.18	45	5.71	11.37	0.39

3.5.4. Propriétés photovoltaïques

Après sélénisation, des couches de CdS par CBD et de ZnO, ZnO :Al par pulvérisation cathodique ont été déposées sur les absorbeurs afin de compléter les cellules.

La Figure IV-41 présente les caractéristiques optoélectroniques (rendement Eff, tension de circuit ouvert Voc, densité de courant de court circuit Jsc et facteur de forme FF) des précurseurs 15 mM sélénisés à 550 et 570°C. Les caractéristiques optoélectroniques moyennes et de la meilleure cellule sont présentées dans le Tableau IV-16. On constate une augmentation en moyenne des rendements, du Voc, du facteur de forme et une diminution du Jsc avec l'augmentation de la température de sélénisation.

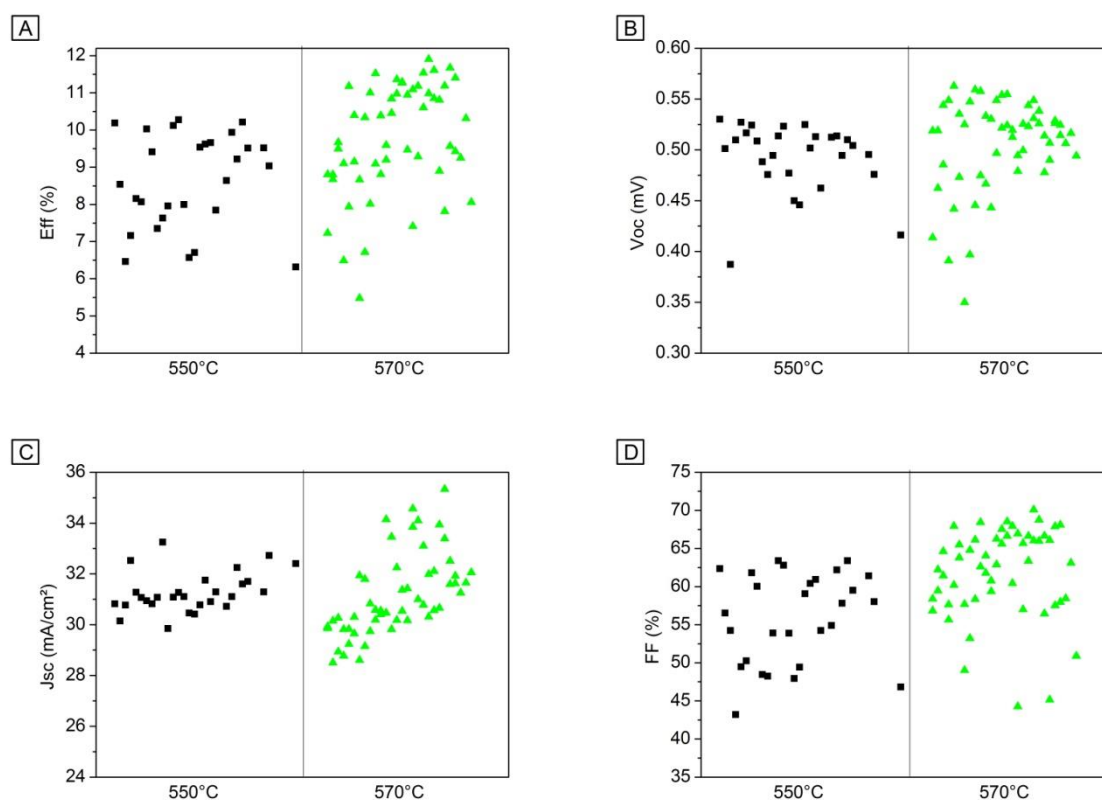


Figure IV-41 : Caractéristiques optoélectroniques des cellules après sélénisation à 550 et 570°C pendant une heure d'un précurseur électrodéposé à -1.0 V/MSE dans un électrolyte contenant 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. (A) Rendement de conversion photovoltaïque, (B) potentiel de circuit ouvert, (C) densité de courant de court-circuit, (D) facteur de forme.

Tableau IV-16 : Caractéristiques optoélectroniques moyennes et de la meilleure cellule des échantillons recuits sélénisés à 550 et 570°C.

T°C sélénisation	Eff (%) Moy/Max	Voc (mV) Moy/Max	Jsc (mA/cm ²) Moy/Max	FF (%) Moy/Max	Eg (eV)
550	8.6	493	31.3	55.9	1.10
	10.3	523	31.3	63	
570	10.0	513	31.1	62.8	

	11.9	531	32	70	1.11
--	-------------	------------	-----------	-----------	-------------

La Figure IV-42 présente la courbe I-V à l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule obtenue à 570°C. La réponse spectrale, les caractéristiques optoélectroniques et les paramètres de cette cellule à l'obscurité sont respectivement présentés dans la Figure IV-43 et dans les Tableau IV-16 et Tableau IV-17. Une cellule à 11.9% a été obtenue à 570°C et constitue le record obtenu sur un échantillon 2.5x2.5 cm². Une légère augmentation du Voc et du facteur de forme est obtenue par rapport à la meilleure cellule 15 mM recuit à 550°C (Tableau IV-16). Un gap de 1.10 eV est obtenu dans les deux cas. La réponse spectrale (Figure IV-43) montre en revanche une meilleure absorption dans les faibles longueurs d'onde (entre 400 et 500 nm) de l'échantillon recuit à 570°C. En effet dans ce cas, la couche tampon de CdS présentait une épaisseur plus faible dans le cas de l'échantillon recuit à 570°C. Ce phénomène expliquerait l'augmentation du Jsc entre les échantillons 550°C et 570°C.

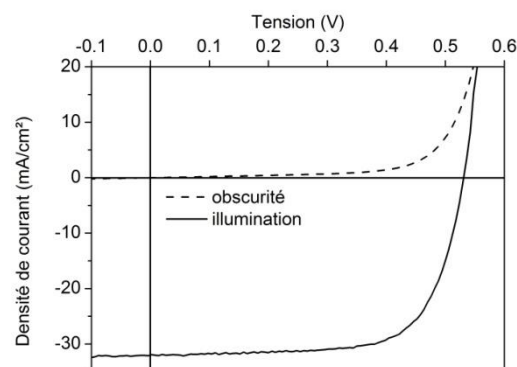


Figure IV-42 : Caractéristique I-V à l'obscurité (en pointillé) et sous illumination (en trait plein) de la meilleure cellule obtenue à 570°C.

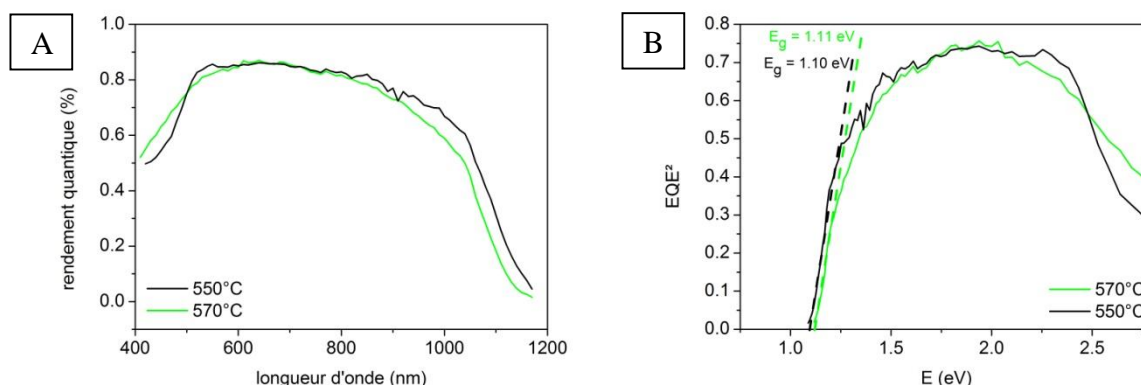


Figure IV-43 : (A) : Rendement quantique externe (EQE) des meilleures cellules obtenues après recuit du CIGS à 550 et 570°C, (B) : détermination du gap E_g de ces cellules.

Les résistances shunt et série sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment. Aucun changement significatif n'est observé. Les courants de saturation sont

en revanche plus faibles à 570°C. Cela signifie que l'échantillon recuit à 570°C présente moins de phénomènes de recombinaison que l'échantillon recuit à 550°C.

Echantillon	J_{01} (mA.cm ⁻²)	J_{02} (mA.cm ⁻²)	R_{sh} (Ω.cm ²)	r_s (Ω.cm ²)
550°C	$6,4.10^{-12}$	$9,1.10^{-4}$	523	0,09
570°C	$2,9.10^{-9}$	$3,2.10^{-4}$	516	0,15

Tableau IV-17 : Paramètres des meilleures cellules à 550°C et à 570°C (10.3 et 11.9%) après modélisation par un circuit à deux diodes avec $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$.

3.5.5. Discussion

L'augmentation de la température de sélénisation d'un échantillon élaboré dans un électrolyte contenant 15 mM de $Ga(NO_3)_3$ puis recuit permet de passer de deux phases CIGS à 550°C à deux phases $Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se_2$ à 570°C mieux cristallisées. L'augmentation de la température permet une meilleure interdiffusion de ces deux phases pour obtenir une phase CIGS plus riche en gallium en face avant avec un taux de Ga égal à 0.31, comme illustré dans le schéma explicatif de la Figure IV-44. L'absorbeur obtenu présente des gros grains de CIGS dans l'ensemble de la couche mais la fluctuation de l'épaisseur de l'absorbeur peut expliquer la faible résistance « shunt » de la cellule complète. L'augmentation de la température de sélénisation permet d'améliorer les caractéristiques optoélectroniques de la cellule tout en conservant la même valeur de gap qu'à 550°C.



Figure IV-44 : Schéma explicatif de l'effet de l'augmentation de la température de sélénisation sur la formation d'un absorbeur CIGS d'un précurseur 15 mM.

La présence d'un gradient de Ga dans l'absorbeur CIGS doit être conservée. A l'image des procédés d'élaboration de CIGS par co-évaporation, l'idéal serait d'avoir un double gradient de gallium c'est-à-dire un gradient vers la face avant et le contact arrière comme illustré Figure IV-45. Un électrodépôt de gallium en face avant permettrait d'obtenir ce type profil après recuit.

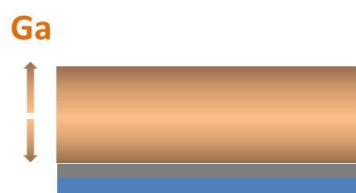


Figure IV-45 : Profil de gallium dans un absorbeur CIGS par co-évaporation

Par la suite, tous les absorbeurs présentés ont été réalisés dans ces conditions, c'est-à-dire avec des précurseurs d'oxyde de Cu-In-Ga élaborés dans un électrolyte contenant 15 mM

de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, puis réduits sous un flux continu de dihydrogène pur à 520°C pendant 30 minutes et sélénisés à 570°C pendant une heure.

3.6. Influence de l'addition de sodium par une source extérieure

Dans cette partie, l'effet du sodium sur les propriétés structurales et optoélectroniques est étudié. Différentes méthodes d'insertion du sodium ont été développées dans la littérature et sont présentées dans le paragraphe 3.1.3.4. L'objectif de cette étude est d'incorporer du sodium dans l'absorbeur sans augmenter le nombre d'étapes du procédé. L'originalité est d'associer l'étape de sélénisation avec l'incorporation de Na.

3.6.1. Insertion du sodium

La Figure IV-46 présente le diagramme de phases Na-Se, indispensable pour la compréhension de la formation des différents composés entre le sélénium et le sodium.

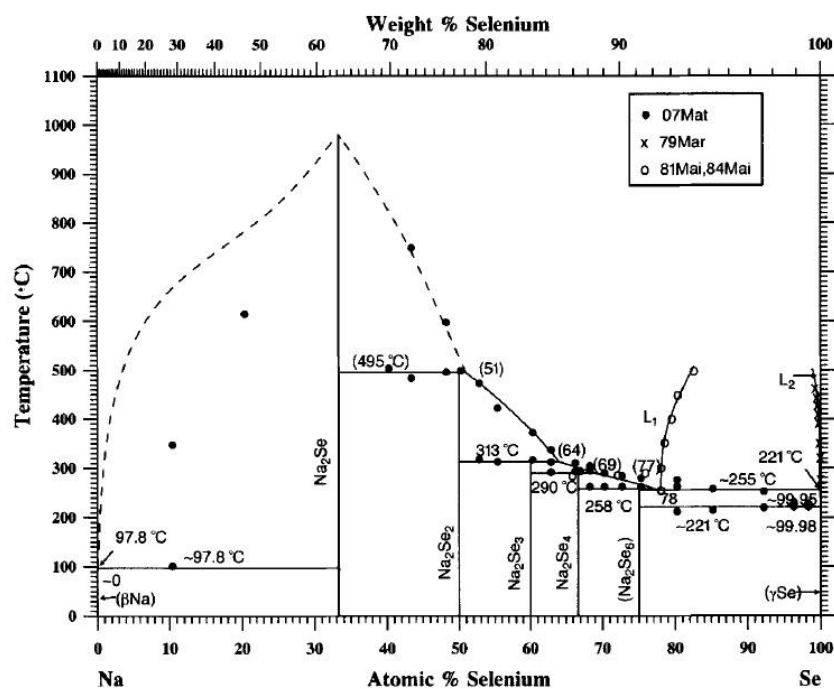


Figure IV-46 : Diagramme de phases Na-Se [189].

Le diagramme de phases (Figure IV-46) montre que le sodium et le sélénium ont une température de fusion respectivement égale à 97.8 et 221°C . Cette figure met en évidence la présence de cinq phases à température ambiante : Na_2Se (entre 34 et 50% de Se), Na_2Se_2 (entre 50 et 60% de Se), Na_2Se_3 (entre 60 et 66% de Se), Na_2Se_4 (entre 66 et 75% de Se) et Na_2Se_6 (à partir de 75% de Se).

D'après le diagramme de phases, la formation de composés binaires Na-Se est possible à la température de sélénisation utilisée dans le procédé.

3.6.2. Conditions expérimentales

Afin d'observer l'effet du sodium apporté par une source extérieure, des substrats de verre (borosilicate)/Mo ont été utilisés dans cette étude. Les verres borosilicatés, communément appelés verre *Pyrex*®, sont composés de 80% de SiO_2 , 15% de B_2O_3 et de 5% de Na_2O . Ces verres contiennent environ trois fois moins de sodium que les verres sodocalciques.

Des électrodépôts d'oxyde de Cu-In-Ga ont été réalisés dans l'électrolyte contenant 0.1 M de NaNO_3 , 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et **15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$** à pH 1.8. L'électrodépôt a été réalisé en appliquant une impulsion à -1.8V/MSE pendant 9 secondes et à -1.0V/MSE pendant 10 minutes. Comme expliqué en annexe, cette condition de dépôt électrochimique permet d'éviter le décollement du dépôt d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga. Les précurseurs d'oxydes ont été réduits et sélénisés dans les conditions de température et de temps présentées dans le paragraphe 3.5.

Trois boîtes en graphite ont été utilisées pour la sélénisation. Chaque boîte contient deux précurseurs métalliques. La première boîte (notée A) contient 25mg de sélénium solide réparti dans deux creusets. Ces échantillons serviront de référence. La deuxième boîte (notée B) contient un mélange de 25 mg de sélénium et de 40 mg de NaF également réparti dans deux creusets. La troisième (notée C) contient quatre creusets. 25 mg de sélénium sont répartis dans deux creusets et 40 mg de NaF dans les deux autres. On appellera par la suite « échantillon A » l'échantillon placé dans la boîte graphite A, « échantillon B » pour l'échantillon sélénisé dans B et « échantillon C » dans la boîte C. Ce mode opératoire est représenté sur la Figure IV-47.

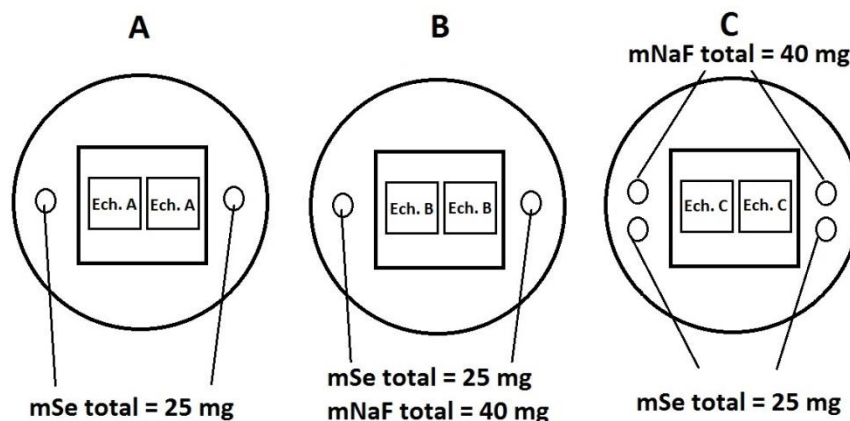


Figure IV-47 : Modes d'insertion du sodium pendant l'étape de sélénisation d'un précurseur métallique de Cu-In-Ga sur verre borosilicate.

3.6.3. Analyse de la composition

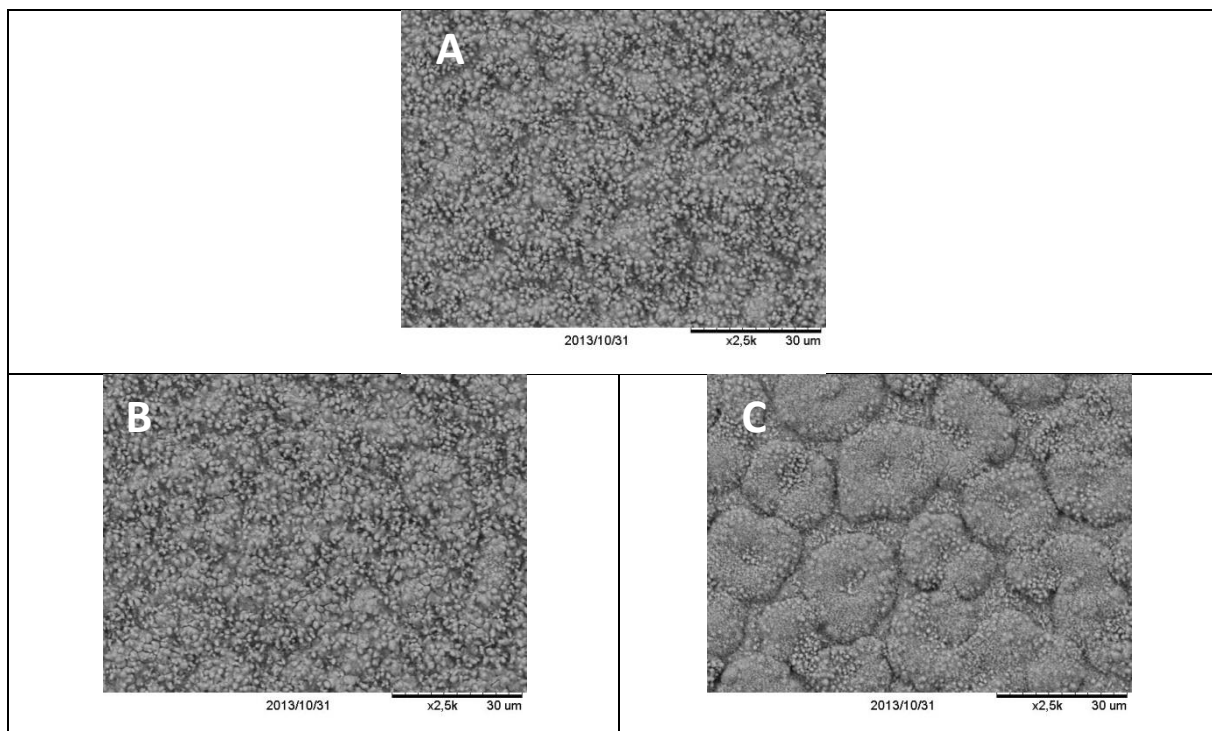
La composition moyenne des échantillons A, B et C après sélénisation est donnée dans le Tableau IV-18. Les rapports $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ ainsi que la molarité du Se ne semblent pas évoluer selon le mode de sélénisation (A, B ou C).

Tableau IV-18 : Composition, mesurée par XRF, des précurseurs après sélénisation d'une heure à 570°C.

Ech.	%atCu	%atIn	%atGa	%atSe	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	2Se/(Cu+3In+3Ga)
A	18.4	15.6	8.5	57.5	0.76	0.35	1.27
B	18.5	15.1	8.6	57.8	0.78	0.36	1.3
C	17.8	15.6	8.3	58.3	0.75	0.35	1.3

3.6.4. Analyse de la morphologie

La Figure IV-48 présente des images MEB de surfaces et en coupes transverses des échantillons A, B et C. L'absorbeur se présente toujours sous forme d'ilots et cela est plus marqué sur l'échantillon C. Une fluctuation de l'épaisseur de l'absorbeur est toujours présente. Les images MEB en coupes transverses montrent une diminution de la rugosité de surface des absorbeurs B et C, c'est-à-dire lorsque la sélénisation est réalisée en présence de NaF. Sur les trois échantillons, on distingue la présence de gros grains en surface et des grains de plus petite taille vers la face arrière. L'échantillon B présente de plus gros grains que les deux autres échantillons. Ce résultat pourrait correspondre aux observations obtenues précédemment (paragraphe 3.3, 3.4 et 3.5) où de plus gros grains sont obtenus avec l'homogénéisation du gallium dans l'absorbeur. L'échantillon C présente de plus petits grains par rapport aux échantillons A et B.



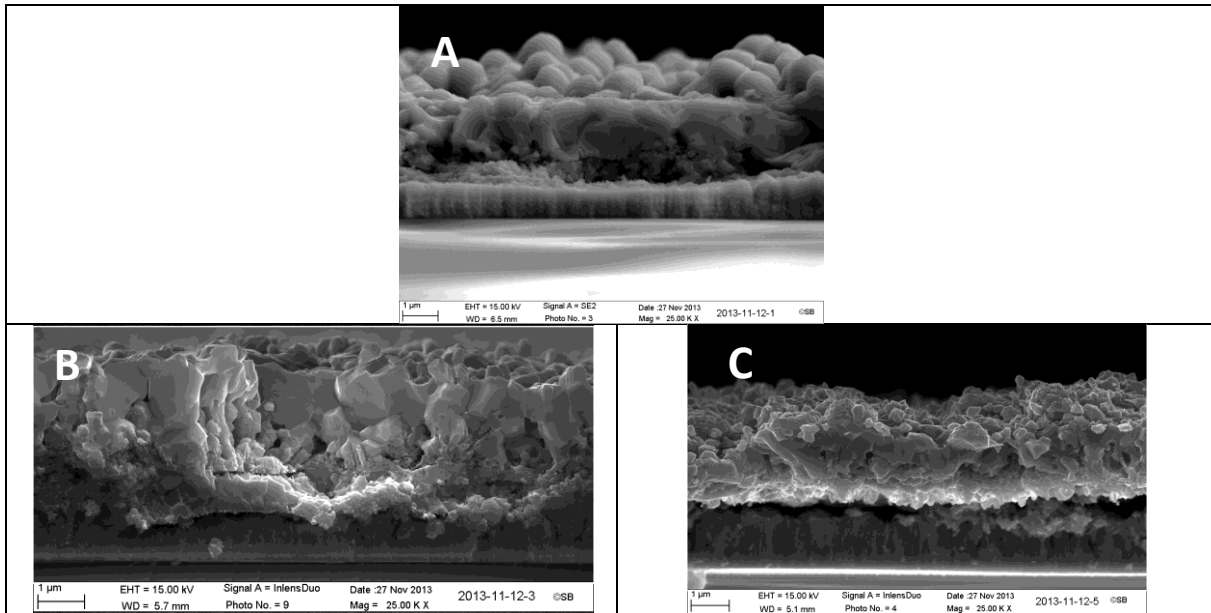
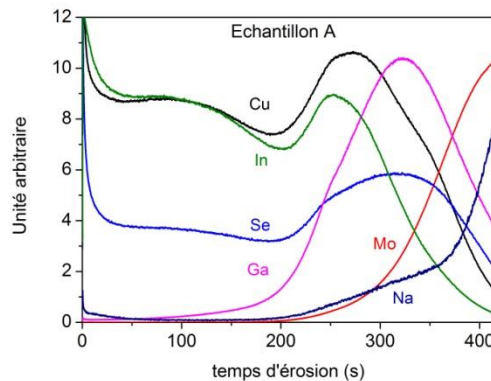


Figure IV-48 : images MEB en surface et en coupe transverse des échantillons A, B et C après sélénisation sans (échantillon A) et avec NaF (échantillons B et C) à 570°C pendant une heure

La Figure IV-49 présente une analyse de composition des échantillons A, B et C par GD-OES. La détection du contact arrière de molybdène commence à partir de 250 s pour être complètement détecté à partir de 400 s. L'analyse GD-OES de l'échantillon A montre l'absence de sodium au sein de l'absorbeur. En revanche, seul le sodium du verre présent dans le molybdène est détecté. Le cuivre, l'indium et le sélénium sont présents de la face avant à la face arrière. On constate pour l'échantillon A l'absence de gallium en face avant, il se trouve accumulé en face arrière. L'analyse GD-OES met en évidence la présence de sodium dans l'absorbeur des échantillons B et C avec une quantité plus importante dans l'échantillon B. On observe la présence de sodium en face avant et arrière de l'absorbeur. Le profil de composition des échantillons B et C présente du gallium vers la face avant avec un gradient vers la face arrière. L'incorporation de sodium selon la méthode B permettrait l'obtention d'un profil de cuivre, d'indium et de gallium plus constant de la face avant vers la face arrière contrairement aux échantillons A et C où des diminutions de signal sont observées avec une accumulation de ces éléments vers le molybdène.



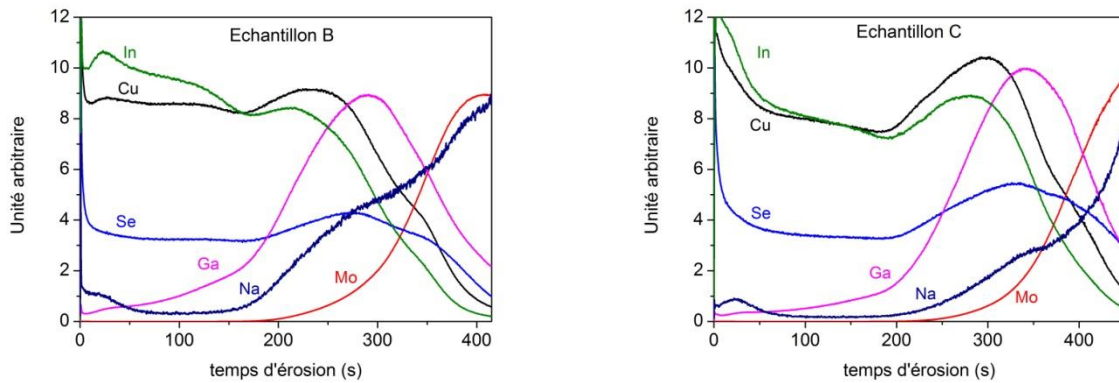
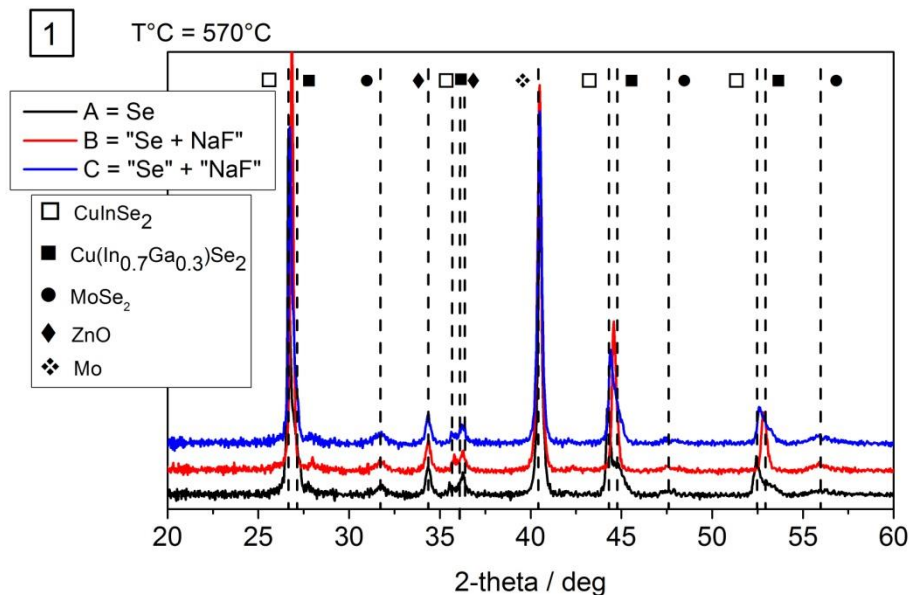


Figure IV-49 : Profils de composition obtenus par GD-OES des échantillons A, B et C

3.6.5. Analyse structurale

La Figure IV-50 (1) présente les diffractogrammes des piles complètes des échantillons A, B et C sélénisés à 570°C. La comparaison des pics (112) entre les échantillons A-B et A-C est présentée dans la Figure IV-50 (2) et (3). Le diffractogramme de l'échantillon A sélénisé en absence de NaF présente un pic caractéristique d'un composé CIS et un épaulement à sa droite caractéristique d'une phase CIGS. On constate un déplacement vers les hauts angles et un affinement du pic lorsque le précurseur métallique de Cu-In-Ga est sélénisé en présence de NaF selon la méthode B. Un déplacement du pic vers les hauts angles est également observé lorsque le précurseur est sélénisé selon la méthode C. On observe toujours la présence de deux phases quelle que soit la méthode de sélénisation.



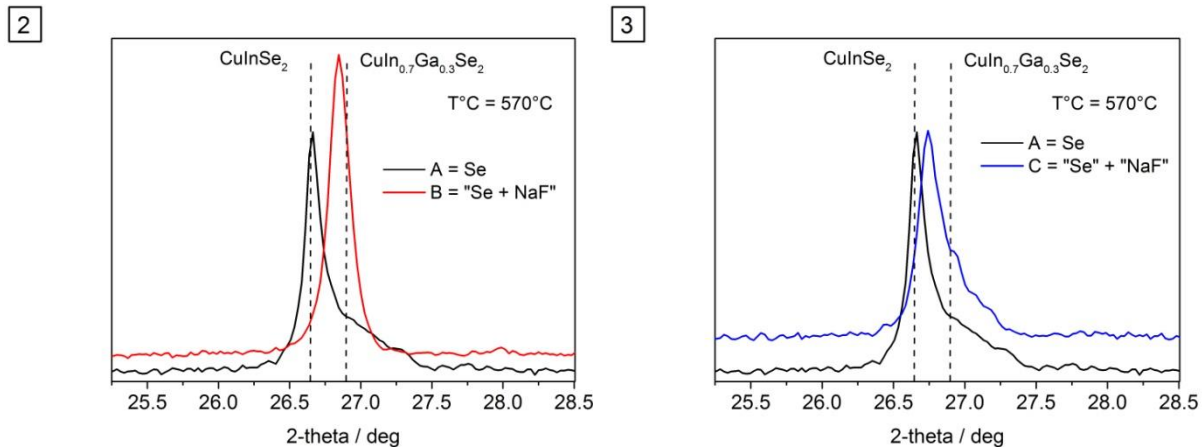


Figure IV-50 : (1) Diffractogrammes des piles complètes des échantillons sélénisés à 570°C pendant une heure sans sodium (échantillon A, diffractogramme noir) et avec sodium (échantillons B et C, correspondant aux diffractogrammes rouge et bleu respectivement), (2) et (3) agrandissement local, comparaison des réflexions (112) entre les échantillons A et B (2) et A et C (3).

Le Tableau IV-19 présente les caractéristiques de la réflexion (112) après ajustement des diffractogrammes. On observe toujours la présence de deux phases quelle que soit la méthode de sélénisation. Seul le pic principal (phase 1) est décalé vers les hauts angles avec un déplacement plus important pour la méthode de sélénisation B. Ce décalage traduit une diminution des paramètres de maille et donc d'une incorporation de gallium dans cette phase avec un taux de gallium pour les échantillons B et C respectivement égal à 0.22 et 0.13. En présence de sodium, on constate également un élargissement du pic de la phase 1 et un affinement du pic de la phase 2. La taille des cristallites de la phase 1 de l'échantillon A évolue de 74 nm à 62 et 63 nm pour les échantillons B et C respectivement. L'affinement du pic de la phase 2 est plus important pour l'échantillon B. Cette phase présente une taille des cristallites de 51 nm, supérieure à celle de l'échantillon A (15 nm) et C (18 nm). L'association sodium et sélénium selon la méthode B permettrait une meilleure cristallisation en profondeur de l'absorbeur.

Le déplacement des pics vers les hauts angles ainsi que la diminution de la taille des cristallites avec l'incorporation de sodium est également observée dans la littérature [172] mais dans le cas d'un absorbeur CIGS co-évoqué avec un double gradient de gallium en « V », ce qui ne correspond pas aux profils de gallium obtenus dans cette étude. La diminution de la taille des cristallites de la phase 1 des échantillons B et C peut en revanche s'expliquer par l'incorporation de gallium dans la phase CIS, comme observé dans les paragraphes 3.3 et 3.4.

L'apport de sodium pendant l'étape de sélénisation semble permettre une homogénéisation du gallium dans l'absorbeur.

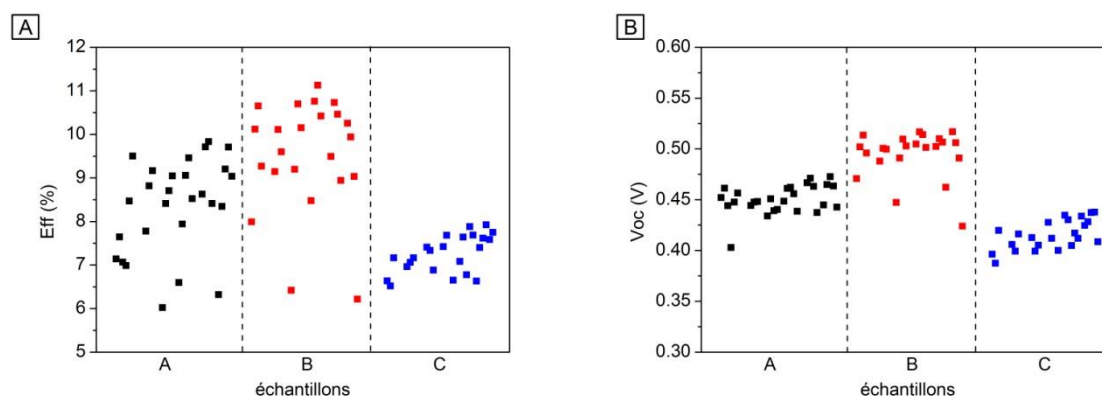
Tableau IV-19 : Caractéristiques des phases détectées par diffraction des rayons X après sélénisation à 570°C pendant une heure des échantillons A, B et C.

Ech.		Positionnement pic (112)	Intensité du pic (112) (coups/s)	FWHM corrigée du pic (112)	Taille moy des cristallites en nm	a=b	c	Ga/(In+Ga) estimé par la loi de Vegard
A	Phase 1	26.7	9500	0.11	74	5.78	11.57	0
	Phase 2	26.91	2300	0.54	15	5.72	11.47	0.30
B	Phase 1	26.83	12115	0.13	62	5.74	11.50	0.22
	Phase 2	26.91	3400	0.16	51	5.72	11.48	0.28
C	Phase 1	26.74	7400	0.13	63	5.76	11.54	0.13
	Phase 2	26.90	3300	0.45	18	5.73	11.47	0.28

3.6.6. Propriétés photovoltaïques

Après sélénisation, des couches de CdS par CBD et de ZnO, ZnO :Al par pulvérisation cathodique ont été déposées sur les absorbeurs afin de compléter les cellules.

La Figure IV-51 présente les caractéristiques optoélectroniques des échantillons A, B et C. Pour des raisons d'inhomogénéité, seules les cellules ayant des rendements supérieurs à 6% ont été présentées. Leurs moyennes sont présentées dans le Tableau IV-20. Comparé à l'échantillon A sans incorporation de sodium pendant le procédé, l'ajout de sodium selon la méthode B permet une augmentation des rendements, du Voc, du facteur de forme et une diminution du Jsc. De nombreuses études ont également constaté une amélioration du Voc et du facteur de forme avec l'incorporation de sodium dans l'absorbeur permettant une augmentation des rendements de conversion photovoltaïques [171][172][173][174][29]. On constate en revanche une détérioration des caractéristiques optoélectroniques lorsque le sodium est incorporé selon la méthode C.



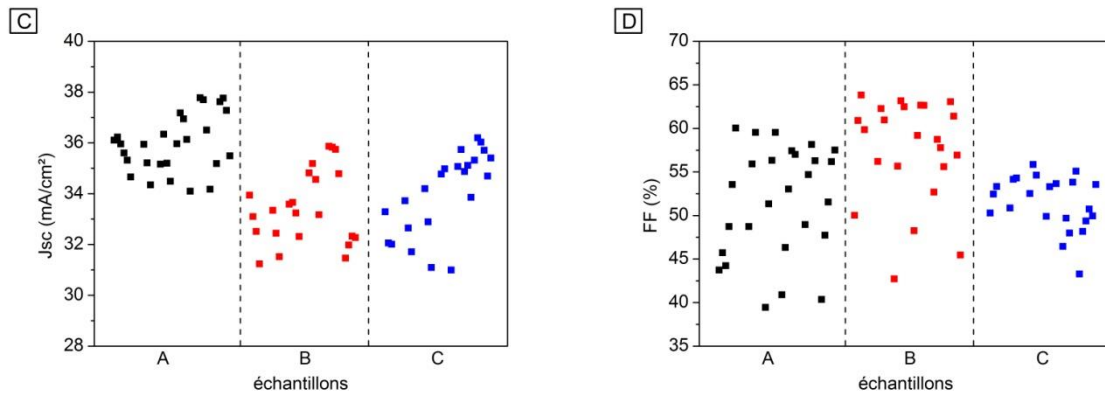


Figure IV-51 : caractéristiques optoélectroniques des cellules des échantillons A, B et C (A) Rendement de conversion photovoltaïque, (B) potentiel de circuit ouvert, (C) densité de courant de court-circuit, (D) facteur de forme

Tableau IV-20 : caractéristiques optoélectroniques (moyennes) des cellules des échantillons A, B et C

Echantillon	Eff (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)
A	8.3	450	35.9	51.6
B	9.5	495	33.4	57.5
C	7.2	415	34	51.4

La Figure IV-52 présente les courbes J-V des meilleures cellules (A) ainsi que les courbes $\log J = f(V)$ des ces cellules à l'obscurité (B). Les paramètres de ces cellules après une modélisation par un circuit à deux diodes sont présentés dans le Tableau IV-21. Les rendements quantiques et les caractéristiques optoélectroniques de ces cellules sont respectivement présentés Figure IV-53 et Tableau IV-22.

L'allure de la courbe J-V de l'échantillon C montre la présence d'une résistance shunt plus faible que celle des échantillons A et B. Ceci est confirmée par la courbe $\log(j) = f(V)$ (Figure IV-52) au niveau des faibles tensions. L'échantillon A présente une résistance shunt plus élevée que l'échantillon B qui est elle-même plus élevée que l'échantillon C (valeurs de r_{sh} , Tableau IV-21). La valeur du courant de saturation J_{02} est donnée au niveau des grandes tensions. L'échantillon C est l'échantillon qui présente le plus de phénomène de recombinaison. Les valeurs de J_{02} données dans le Tableau IV-21 montrent que l'échantillon C présente deux fois plus de recombinaisons que l'échantillon élaboré sans sodium. Le courant de saturation J_{02} de l'échantillon B est en revanche 2.5 fois plus petit que l'échantillon A, ce qui signifie que cet échantillon présente 2,5 fois moins de recombinaison que l'échantillon sans sodium.

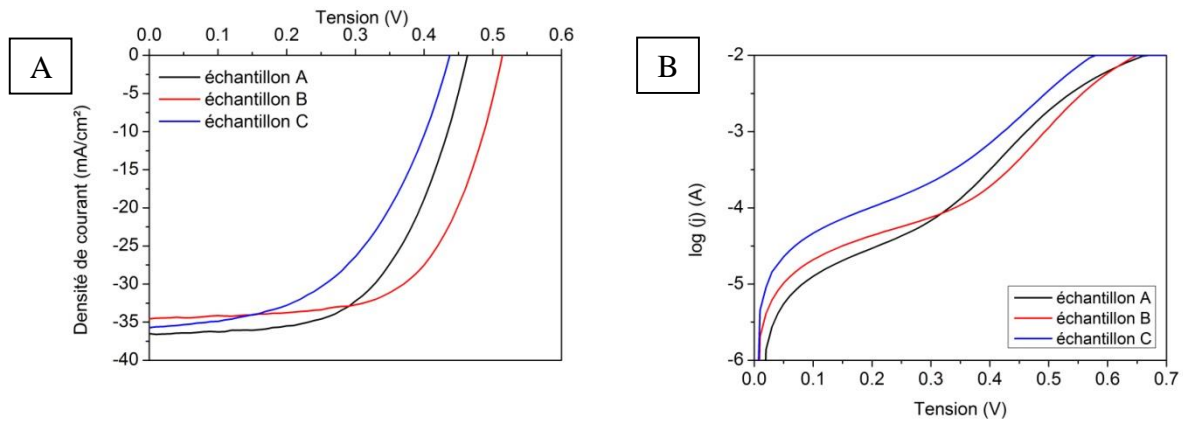


Figure IV-52 : Courbes courant–tension J-V sous illumination (A) et courbes Log J = V à l’obscurité (B) des meilleures cellules.

Tableau IV-21 : Paramètres des meilleures cellules A, B et C après modélisation par un circuit à deux diodes avec $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$.

Echantillon	J_{01} (mA.cm ⁻²)	J_{02} (mA.cm ⁻²)	R_{sh} (Ω.cm ²)	r_s (Ω.cm ²)
A	$5,9.10^{-8}$	$1,15.10^{-3}$	1000	0,13
B	$2,24.10^{-8}$	$4,4.10^{-4}$	490	0,9
C	$2,23.10^{-8}$	$2,3.10^{-3}$	219	0,4

La Figure IV-52 montre une augmentation du gap de l’échantillon B égal à 1.05 eV contre 0.98 eV pour l’échantillon A. Une amélioration des caractéristiques optoélectroniques de l’échantillon B est aussi observée (Tableau IV-22). Ces améliorations sont en accord avec la littérature [171][172][173][174][29] et l’incorporation de gallium observée dans l’analyse de diffraction des rayons X (Figure IV-50) et la présence de gallium à la surface de l’absorbeur observée par GD-OES (Figure IV-49). On ne constate en revanche pas d’augmentation significative du gap de l’échantillon C mais une diminution générale de la collecte et une détérioration de ces caractéristiques optoélectroniques avec notamment une diminution du Voc (20 mV de différence avec l’échantillon A) et du facteur de forme qui engendre une diminution du rendement (Tableau IV-22). La faible résistance shunt de cette cellule ($R_{sh} = 219 \Omega.cm^2$) présentée dans le Tableau IV-21, pourrait expliquer cette diminution du Voc. La correction de la courbe J-V sous illumination de l’échantillon C par le retrait de la résistance shunt r_{sh} pourrait donner quelques explications sur la diminution du Voc à l’aide de la relation suivante :

$$J_{corrigé} = J_{ph} - \frac{V - R_s J_{sc}}{R_{sh}} \quad \text{Équation IV-2}$$

Cette courbe est présentée dans la Figure IV-54.

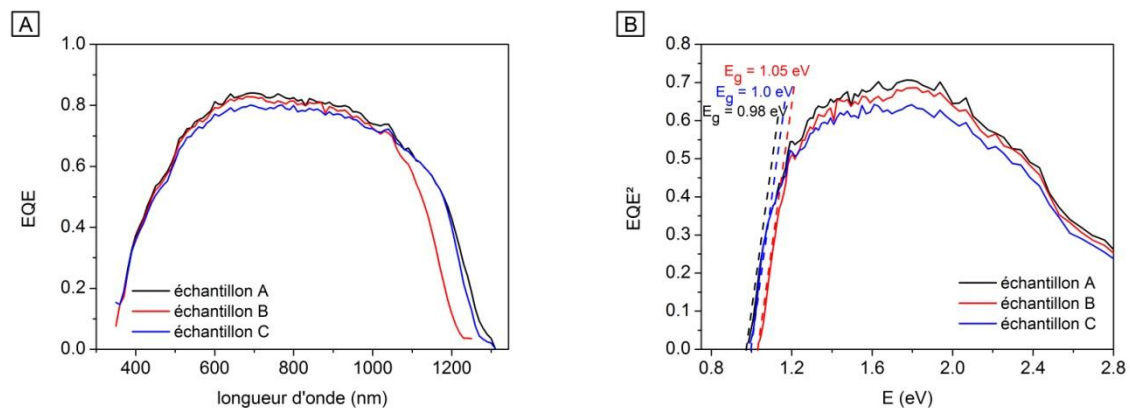


Figure IV-53 : A : rendement quantique externe (EQE) des meilleures cellules, B : détermination du gap E_g de ces cellules

Tableau IV-22 : caractéristiques optoélectroniques des meilleures cellules des échantillons A, B et C

T°C Se	Eff (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eg (eV)
A	9.8	460	36.5	58	0.98
B	11.1	510	34.6	63	1.05
C	7.9	440	35.7	51	1.0

La courbe J-V corrigée de la résistance shunt R_{sh} (Figure IV-54) ne montre aucune évolution du Voc. La diminution du Voc n'est donc pas liée à la faible résistance shunt de cette cellule mais est plutôt liée au mode d'incorporation de sodium.

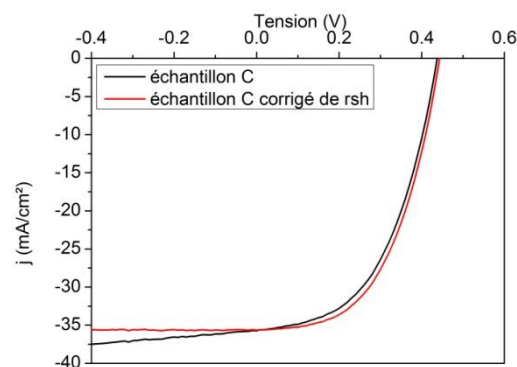


Figure IV-54 : Courbes J-V de la meilleure cellule de l'échantillon C (noir) et après correction de la résistance shunt (en rouge).

Dans la littérature, une forte concentration de sodium dans l'absorbeur engendre une détérioration des caractéristiques optoélectroniques des cellules avec notamment une diminution du Voc et du facteur de forme et donc du rendement de conversion photovoltaïque [174]. Une augmentation du courant de saturation est également une des conséquences de l'augmentation de la concentration en sodium [174]. On constate le même comportement pour

l'échantillon C. Or, l'analyse GD-OES (Figure IV-49) montre que l'échantillon C présente une concentration en sodium inférieure à l'échantillon B.

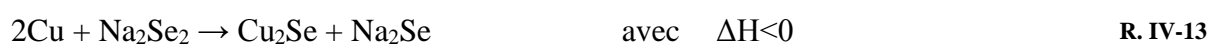
3.6.7. Discussion

Des substrats de verres borosilicatés, contenant une faible concentration de sodium, ont été utilisés dans cette étude pour étudier deux méthodes différentes d'incorporation de sodium dans l'absorbeur.

La première méthode consiste à effectuer un mélange de sélénium et de NaF utilisé pendant l'étape de sélénisation d'un précurseur métallique de Cu-In-Ga (échantillon B). Par comparaison avec l'absorbeur ne contenant pas de sodium (échantillon A), l'analyse par diffraction des rayons X de l'absorbeur obtenu selon cette méthode d'incorporation de Na montre un décalage des pics caractéristiques du CIS vers du CIGS (déplacement vers les hauts angles). Deux phases du type CIGS contenant du gallium sont obtenues contrairement à l'échantillon sans sodium qui possède une phase CIS et un épaulement CIGS. Une diminution de la taille des cristallites est également observée et correspondrait d'après la littérature à une incorporation de sodium dans l'absorbeur [172]. L'analyse MEB en coupe transverse présente un absorbeur avec de gros grains en surface et des plus petits vers le contact arrière. L'analyse GD-OES met en évidence la présence de sodium dans l'absorbeur et la présence de gallium présentant un gradient de la face avant vers la face arrière. En accord avec les analyses par DRX, l'incorporation de Ga observé grâce à l'ajout de Na permet une amélioration des caractéristiques optoélectroniques et une augmentation du gap ainsi qu'une diminution des phénomènes de recombinaison qui se traduit par une diminution du courant de saturation J_{02} . La présence de sodium dans l'absorbeur indique l'incorporation de sodium pendant l'étape de sélénisation.

Pour l'échantillon A, seul le sélénium élémentaire est le donneur de sélénium. Dans ce procédé, les réactions permettant la formation de CuInSe_2 et CuGaSe_2 sont les réactions R. IV-5 à R. IV-12 présentées dans les paragraphes 3.1.3.1 et 3.1.3.2 mettant en jeu les binaires de cuivre CuSe (réaction de formation lente) et Cu_2Se (réaction de formation rapide).

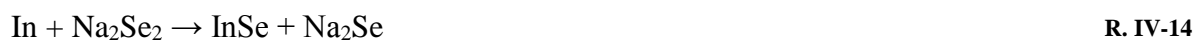
Le mélange de sélénium et de NaF pendant le recuit permettrait la formation d'un composé du type Na_2Se_x . Dans ce procédé d'incorporation du sodium (échantillon B), tout le sélénium a réagi avec le NaF pour former le composé Na_2Se_x . Substituer le sélénium élémentaire par un donneur de sélénium du type Na_2Se_x permet de rendre des réactions de formation de binaire de Cu-Se thermodynamiquement défavorables [179]. Seule la formation du composé Cu_2Se , binaire participant à la formation rapide de CuInSe_2 et CuGaSe_2 , est thermodynamiquement possible :



La formation de CuInSe_2 et CuGaSe_2 se ferait donc selon les réactions R. IV-9, R. IV-10 et R. IV-12. La cinétique de formation des ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 se ferait plus

rapidement et permettrait une interdiffusion plus rapide pour la formation de CIGS. En effet, la formation directe du composé Cu_2Se permet de s'affranchir des réactions de décomposition telles que $\text{CuSe}_2 + \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{CuSe} + \text{Na}_2\text{Se}_2$ et $2\text{CuSe} + \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Na}_2\text{Se}_2$ thermodynamiquement défavorables avec Na_2Se_x comme donneur de sélénium et permet d'éviter la formation lente de CIS et CGS avec le composé CuSe comme dans le cas d'utilisation de Se comme donneur de sélénium.

Les réactions de formations de binaires de In-Se et Ga-Se sont thermodynamiquement favorables avec un donneur de sélénium du type Na_2Se_x pour la formation de CuInSe_2 et CuGaSe_2 avec le composé Cu_2Se :



Ainsi, les ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 se forment d'après les réactions présentées dans la partie bibliographique dans les paragraphes 3.1.3.1 et 3.1.3.2 (réactions R. IV-9 et R. IV-12).

Ceci expliquerait le décalage des pics caractéristiques vers les hauts angles en DRX, la présence de gallium vers la face avant ainsi qu'une amélioration des caractéristiques optoélectroniques et une augmentation du gap des piles obtenues.

Dans le cas de la méthode d'incorporation de sodium de l'échantillon C, le sélénium et le NaF sont séparés pendant l'étape de sélénisation. Dans ce cas, deux donneurs de sélénium sont présents. Le premier donneur est le sélénium élémentaire lui-même qui se sublime pendant la montée en température et réagit directement avec le précurseur métallique de Cu-In-Ga. Le deuxième donneur de sélénium serait un composé du type Na_2Se_x . Une partie des vapeurs de sélénium réagirait avec la poudre de NaF pour former ce composé de Na-Se. Les réactions de formation de CuSe (réaction R. IV-5) et de Cu_2Se (réaction R. IV-8) avec le Se et de Cu_2Se avec le Na_2Se_x (réaction R. IV-13) ont lieu simultanément.

Les réactions lentes de formations de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 avec le binaire CuSe (réactions R. IV-8 et R. IV-11) ont lieu dans un premier temps. A partir de 332°C , le composé CuSe change de structure pour former le composé Cu_2Se pour réagir avec les composés InSe pour former rapidement du CuInSe_2 (réaction R. IV-9) et avec Ga_2Se_3 pour former rapidement le composé CuGaSe_2 (réaction R. IV-12). La formation d'un composé Cu_2Se avec le Na_2Se_x d'après la réaction R. IV-13 a également lieu sans passer par le changement de structure de

CuSe en Cu_2Se comme expliqué avec du sélénium élémentaire. Cu_2Se réagit avec les composés InSe et Ga_2Se_3 pour former respectivement du CuInSe_2 et CuGaSe_2 . La formation plus rapide dans ce dernier cas permet une interdiffusion avancée.

Dans ce procédé, on se trouve en excès de sélénium par rapport au Na_2Se_x . Les réactions de formation de CuInSe_2 et CuGaSe_2 se feraient donc majoritairement avec Se plutôt qu'avec Na_2Se_x . Ceci expliquerait le faible décalage du pic CIGS vers les hauts angles et le faible gradient de gallium ainsi qu'une faible quantité de sodium détectée par GD-OES.

Il est assez difficile de comprendre la détérioration des propriétés optoélectroniques dans ce procédé de sélénisation. D'après l'analyse par diffraction des rayons X, une légère incorporation de gallium devrait engendrer une augmentation du Voc et du gap, ce qui n'est pas le cas. Une diminution du Voc est observée pour une valeur de gap identique à l'échantillon A sans sodium. Une diminution de la collecte est observée ainsi qu'un courant de saturation plus élevé indiquant des phénomènes de recombinaisons plus importants. On constate sur l'image MEB en coupe transverse de cet échantillon un décollement de l'absorbeur au niveau du contact de molybdène. Si ce décollement n'a pas été provoqué lors de la préparation de l'échantillon (décollement non observé sur les autres absorbeurs et préparés de la même manière), ceci pourrait expliquer la détérioration des performances de cette cellule.

Jusqu'ici, différentes manières d'obtenir un gradient de gallium de la face avant vers la face arrière ont été étudiées. Comme discuté dans la partie 3.5.5, l'idéal serait d'avoir un double gradient de gallium au sein de l'absorbeur comme illustré dans le schéma Figure IV-45. Ce double gradient de gallium permet d'obtenir des cellules record dans les procédés d'élaboration de CIGS par co-évaporation. Un électrodépôt d'oxyde de gallium sur l'absorbeur CIGS suivi d'un post recuit sous atmosphère de dihydrogène dilué, pour permettre sa réduction et sa diffusion dans l'absorbeur, peut être une alternative.

4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la transformation des films d'oxydes précurseurs en film du semi-conducteur CIGS pour la conversion photovoltaïque. Pour cela, nous avons étudié de façon très détaillée les étapes de recuits sous hydrogène d'abord et ensuite sous sélénium en cherchant à établir des corrélations précises entre les propriétés des films et les conditions de recuit.

Dans un premier temps, nous avons montré que l'utilisation de dihydrogène pur présente de nombreux avantages par rapport à l'utilisation de dihydrogène dilué. Elle permet d'abaisser la température et la durée du recuit pour la réduction complète du film d'oxyde en un précurseur métallique de Cu-In-Ga, tout en limitant la formation de GaMo_3 en face arrière qui était observée lors du travail précédent. Nous avons vu des phénomènes de ségrégation associé à la diffusion du gallium en face arrière de l'échantillon et montré que l'on pouvait limiter en travaillant à des températures moins élevées mais en présence de dihydrogène pur.

Concernant l'étape de sélénisation, nous retrouvons ces phénomènes de ségrégation du gallium avec une tendance à la formation de CuInSe_2 en face avant et de Cu(In,Ga)Se_2 en face arrière. L'augmentation de la température de sélénisation, du taux de gallium initialement présent dans le précurseur permet d'homogénéiser le taux gallium au sein de la couche de CIGS comme le montre les analyses structurales et compositionnelles. Nous avons pu mettre en évidence de nombreuses corrélations entre ces propriétés et les caractéristiques du film précurseur et des recuits. Nous avons également en parallèle, avec les études des propriétés des films, mis en œuvre ces films de façon très systématique dans des dispositifs photovoltaïques complets. Nous observons que les paramètres photovoltaïques sont bien corrélés aux propriétés et conditions de préparation des films avec des tendances claires qui ont été dégagées. Un résultat majeur concerne l'homogénéisation du taux de gallium dans les couches qui se traduit par une augmentation du gap, de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et du rendement de conversion des cellules obtenus avec des valeurs allant de façon reproductible dans la zone 11 à 12%.

Nous avons également mis en évidence des résultats originaux concernant l'incorporation du sodium au sein des couches, qui est un des problèmes majeur des technologies CIGS. Nous avons montré que l'utilisation de recuit combiné sodium-sélénium pouvait constituer une voie alternative d'apport du sodium par rapport à l'approche traditionnelle basée sur la diffusion du sodium à partir du verre sodocalcique.

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre nous ont permis de définir un procédé standard qui servira de base aux travaux sur les microcellules qui seront présentés dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

1. Introduction

Ce chapitre traite de l'electrodpôt localisé d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium, ainsi que du recuit de ces dpôts localisés de précurseurs.

Une étude bibliographique sera dans un premier temps présentée pour expliquer l'intérêt d'utiliser la concentration lumineuse sur des cellules CIGS. Nous présenterons pourquoi cette application nécessite l'utilisation de microcellules. Nous présenterons les travaux antérieurs realises sur des substrats sans croissance localisée.

Ensuite, nous présenterons l'electrodpôt localisé de métaux, i.e. electrodpôt sur microélectrodes, qui pourra permettre une croissance directe de réseau de microcellules CIGS. Nous montrerons les différentes lois électrochimiques régissant les dpôts sur microélectrodes et les différences par rapport aux dpôts sur de grandes surfaces (macroélectrode) etudie dans les chapitres précédents.

Enfin, dans la partie expérimentale, nous montrerons comment nous préparons les substrats de verre/molybdène avec microélectrodes. Nous présenterons les dpôts localisés d'oxyde de CIG. L'influence de la concentration des espèces présentes dans la solution électrolytique et l'influence du diamètre des microélectrodes sur les dpôts d'oxyde de CIG sont étudiées. Nous montrerons les résultats sur les dpôts de précurseurs ainsi que sur des absorbeurs recuits. Enfin nous montrons les premiers résultats sur microcellules complètes.

2. Etude bibliographique

2.1. Microcellules CIGS sous concentration lumineuse

La réalisation de cellules photovoltaïques sous concentration lumineuse présente des avantages économiques et technologiques [190]. Celle-ci permet de réaliser une économie de matière vis-à-vis des cellules conventionnelles où l'absorbeur est depose en pleine plaque. Si une concentration géométrique de x50 est utilisée (ratio entre la surface du module et la surface des cellules), une économie de matière d'un facteur 50 peut être effectuée. Pour un résultat équivalent en affinant la couche, il faudrait diminuer l'épaisseur de 2 μm , correspondant à un absorbeur CIGS classique, à 40 nm [190]. Ainsi, l'utilisation de la concentration sur des cellules à base de CIGS est un excellent moyen de réduire les coûts de production via l'économie de matière, surtout pour des éléments rares comme l'indium et le gallium.

La caractéristique densité de courant/tension d'une cellule solaire sous concentration s'exprime de la manière suivante [23] :

$$J = J_{ph} + J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + JR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] - \frac{V + JR_s}{R_{sh}} \quad \text{Équation V-1}$$

$$J_{ph} = k\Phi = C J_{ph}(AM1.5G) \quad \text{Équation V-2}$$

Avec J_{ph} et J_0 la densité de photocourant et la densité de courant de saturation, respectivement (en mA.cm⁻²), R_s et R_{sh} les résistances série et parallèle respectivement (ohm.cm²), n le facteur d'idéalité, kT/q le potentiel thermique Φ le flux lumineux et C le facteur de concentration.

Par définition, sous concentration, le flux lumineux est beaucoup plus fort. A x50, la puissance incidente sur les cellules n'est plus de 1000 W/m² mais de 50 000 W/m². L'augmentation du flux lumineux permet d'augmenter linéairement le photocourant J_{ph} et logarithmiquement le V_{oc} . En conséquence, le rendement des cellules augmente avec la concentration. A cause des fortes densités de courant, il faut s'assurer d'avoir peu de pertes résistives ou d'échauffement, pour maintenir de bonnes performances. C'est pourquoi il a été montré précédemment à l'IRDEP [23] qu'il est nécessaire de diminuer la taille des dispositifs. En effet, la principale source de pertes résistives est la couche fenêtre en ZnO, où le courant est conduit latéralement. Ainsi en diminuant la taille du dispositif on raccourcit le chemin parcouru dans cette couche, et donc les pertes.

Les cellules à base de CIGS sont les cellules en couches minces qui présentent les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque à ce jour [7]. La concentration lumineuse sur des microcellules à base de CIGS a pour caractéristique avantageuse d'améliorer les caractéristiques optoélectroniques de la cellule avec en particulier une augmentation du V_{oc} (voir Fig 1A) et donc du rendement de conversion photovoltaïque (sous réserve que les pertes résistives ou que l'élévation de température restent négligeables) [190].

Des essais de microcellules à base de CIGS ont été réalisés sur du CIGS déposé en pleine plaque par co-évaporation au sein du laboratoire [24][190]. La couche tampon de CdS et la fenêtre avant de ZnO intrinsèque sont dans un premier temps déposés sur toute la surface de l'absorbeur. Les microcellules sont ensuite obtenues en déposant par pulvérisation cathodique un masque isolant à base de SiO₂ comprenant un réseau de micro-trous. Une couche de ZnO:Al est ensuite déposée par pulvérisation cathodique. Ainsi des microcellules sont formées dans les ouvertures de la couche de SiO₂. Jusqu'ici, les microcellules sont connectées en parallèle via les contacts arrière de molybdène et avant de ZnO:Al. Il convient donc de les séparer électriquement en gravant le ZnO:Al autour de chaque microcellule si on veut des caractéristiques individuelles. Ainsi, les microcellules ont le même contact arrière mais un contact avant propre à chaque microcellule. Grâce à des tests au simulateur solaire et avec des lasers, une augmentation du V_{oc} est constatée sous concentration lumineuse avec un V_{oc} de 905 mV obtenu sous 475 soleils sur une cellule de 50 μm de diamètre [24][190]. Une augmentation de 5 % absolu du rendement de conversion photovoltaïque a été obtenue, soit un rendement record de 21.3 % sous 475 soleils [190].

Une étude similaire a été réalisée sur un absorbeur CIGS pleine plaque obtenu par électrodépôt [24] selon le procédé présenté dans le chapitre IV paragraphe 3.5. La Figure V-1 présente l'évolution du Voc (A) et du rendement de conversion photovoltaïque (B) avec la concentration lumineuse (exprimée en multiple de 1000 W/m²) [24].

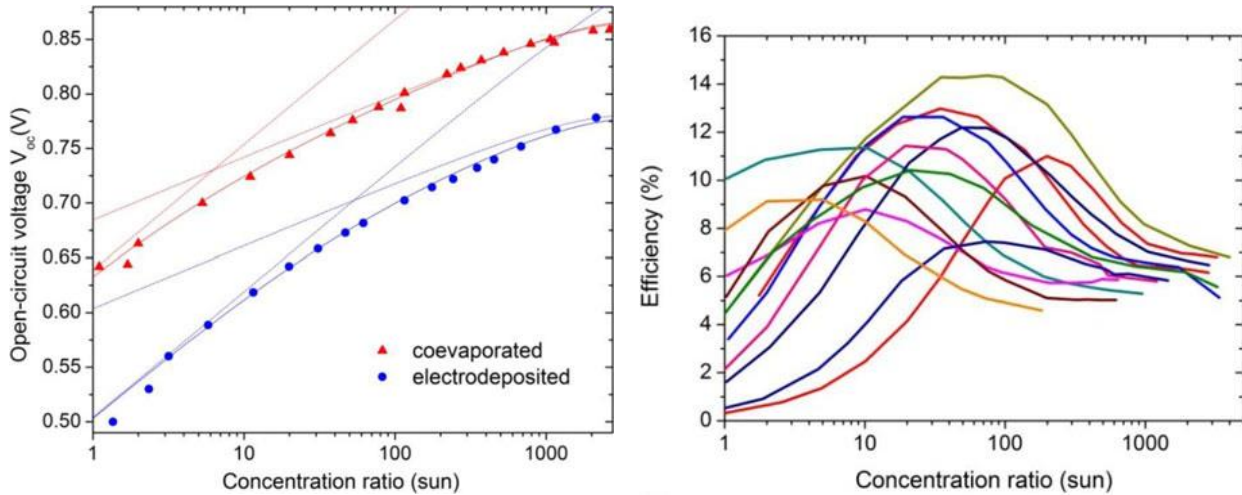


Figure V-1 : (A) Voc en fonction de la concentration lumineuse (exprimée en multiples de 1000 W/m²) pour des microcellules de CIGS de 15 μ m de diamètre synthétisé par co-évaporation (rouge) et par électrodépôt (bleu). (B) Rendements de conversion photovoltaïque en fonction de la concentration lumineuse de différentes tailles de microcellules de CIGS synthétisé par électrodépôt [24].

Une augmentation du Voc avec le logarithme de la concentration lumineuse est constatée (Figure V-1 A) avec un Voc proche de 500 mV sous 1 soleil et 780 mV sous 1000 soleils. Un rendement record de 15 % a été obtenu sous 33 soleils (Figure V-1 B) [24]. Ce résultat indique que les caractéristiques optoélectroniques du CIGS synthétisé selon notre procédé peuvent être améliorées sous l'effet de la concentration lumineuse, de façon similaire aux résultats vu sur la co-évaporation.

Le dépôt localisé de CIGS peut être réalisé par la méthode électrochimique, ce qu'il n'est pas possible de faire en co-évaporation autrement que par masquage (ce qui ne permet donc pas de gain de matière). En effet, un dépôt localisé de CIGS peut être effectué si le substrat comprend des microélectrodes de molybdène séparées par un isolant électrique. En effet, l'électrodépôt est une méthode sélective spatialement, le dépôt s'effectuant uniquement sur des surfaces conductrices électriquement. Elle pourrait permettre une croissance dite "bottom-up" de microcellules CIGS sur un substrat, et ainsi permettre une économie de matière.

Nous allons maintenant présenter un aperçu des travaux, nombreux, qui ont été effectués en électrochimie sur le dépôt localisé de métaux ou de semi-conducteurs.

2.2. Electro-dépôt localisé de métaux et semi-conducteur

2.2.1. Electro-dépôt sur microélectrode

L'étude de dépôts électrolytiques localisés existe depuis le début des années 90. Des dépôts localisés de métaux comme le cuivre

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

[191][192][193][194][195][196][197][198][199][200][201][202], le cadmium [203], le fer [203][204], le zinc [205][206], le cobalt [204][207][208], le plomb [207][208], le nickel [194][209], le platine [210] ont été étudiés. Le dépôt localisé de micro-/nanostructures par voie électrochimique est très utilisé dans l'industrie de la microélectronique pour la réalisation de circuit électrique et de connexions électriques [191], pour ses propriétés électromagnétiques [204], pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques [210][211] et est utilisé en chimie analytique pour la détection d'espèces électroactives présentes à l'état de trace [212][213] car l'utilisation d'une microélectrode permet une diffusion plus importante des espèces électroactives à sa surface et permet de minimiser le courant capacitif et la chute ohmique [213][214][215]. Ceci sera expliqué dans le paragraphe 2.2.2. L'utilisation d'une microélectrode permet d'effectuer un dépôt ou une mesure rapide dans des solutions résistives [216][217][218], dans des solutions de faible volume ou sur des zones très localisées [207][208][217].

Il existe deux groupes de méthodes pour l'électrodépôt localisé d'espèces. La première consiste à déposer sur un substrat conducteur un masque isolant comprenant un réseau de micro trous. Le masque peut être en aluminium anodisé (membrane poreuse en alumine) [204][203], en polycarbonate [198], en polymère [192] ou en utilisant une résine photosensible structurée par photolithographie [24]. La deuxième méthode consiste à utiliser une pointe conductrice [197][209] ou la sonde redox d'un STM (microscopie à effet tunnel) pour effectuer localement des dépôts électrochimiques de métaux, d'alliages, de polymère par exemple [207][208]. Cette méthode nécessite néanmoins l'utilisation de plusieurs pointes pour électrodéposer en une seule étape un réseau de microplots [197], elle est donc moins favorable pour notre application.

Li *et al* sont les seuls à avoir étudié l'électrodépôt localisé de CIGS en une seule étape [219]. L'électrodépôt a été réalisé en milieu chlorure sur une membrane poreuse d'alumine recouverte d'une couche d'or pour assurer le contact électrique lors du procédé électrochimique et pour assurer le contact arrière pour les applications futures. L'électrodépôt en une seule étape est suivi d'un traitement thermique à 550°C pour la cristallisation du précurseur électrodéposé. Une phase CIGS a été obtenue mais aucune caractéristique optoélectronique n'a été présentée.

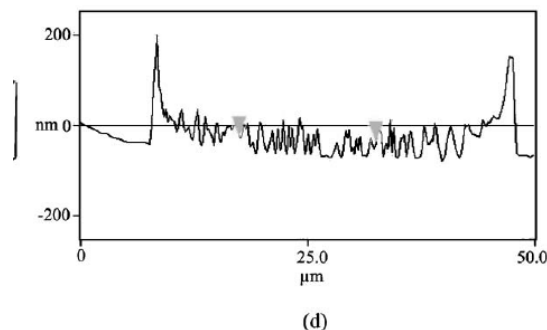


Figure V-2 : Profil AFM d'un dépôt localisé d'or réalisé dans une solution de 1 mM de AuCl_3 dans 0.5 M de H_2SO_4 [195].

Nous allons présenter les lois électrochimiques qui vont permettre de comprendre les différents régimes de diffusion des espèces électroactives à la surface d'une microélectrode disque en comparaison à celle d'une électrode plane de taille standard (macroélectrode). Par exemple certaines études montrent des effets de bords sur les dépôts électrochimiques localisés qui sont dus à la diffusion sphérique des espèces électroactives à l'interface de l'électrode [193][195]. Ce phénomène de bord est illustré par la Figure V-2. Nous allons donc chercher à comprendre comment se passe un dépôt sur microélectrode de façon à pouvoir l'optimiser.

2.2.2. Lois électrochimiques

Cette partie traite des propriétés électrochimiques lors d'un dépôt à l'aide d'un réseau de microélectrodes. Les propriétés concernant le transport de matière, la chute ohmique et le courant capacitif sont présentées.

Transport de matière, influence de la géométrie de l'électrode

L'utilisation d'une macro ou d'une microélectrode lors de la réduction ou oxydation électrochimique d'une espèce est en principe similaire. Dans les deux cas, l'application d'un potentiel à l'électrode immergée dans une solution électrolytique contenant une espèce électroactive génère un transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte qui va permettre la réduction ou l'oxydation de l'espèce électroactive par transfert d'électrons. Au cours de cette réaction, la concentration de l'espèce électroactive diminue à la surface de l'électrode et engendre sa diffusion par transport de matière à l'électrode.

On distingue deux régimes diffusionnels de l'espèce électroactive dépendant de la géométrie de l'électrode. La Figure V-3 présente les régimes de diffusion sur une macroélectrode plane et sur une électrode sphérique.

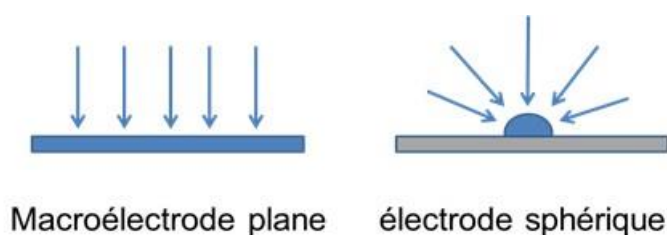


Figure V-3 : Comparaison du régime de diffusion sur une électrode plane (à gauche) et sur une électrode sphérique (à droite).

La diffusion des espèces électroactives à la surface de l'électrode est décrite par la première loi de Fick [90][91][95] :

$$i(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad \text{Équation V-3}$$

avec C la concentration de l'espèce électroactive à l'interface de l'électrode, D son coefficient de diffusion et x la distance à l'électrode.

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

Dans le cas d'une macroélectrode plane, les espèces électroactives diffusent linéairement de la solution électrolytique à la surface de l'électrode (Figure V-3, gauche). La densité de courant de réduction ou d'oxydation de l'espèce électroactive peut s'exprimer de la façon suivante [90][91][95] :

$$j = nFD \left(\frac{\Delta C}{\Delta x} \right)_{x=0} = nFD \frac{(C^\infty - C^{él})}{\delta} \quad \text{Équation V-4}$$

avec C^∞ et $C^{él}$ les concentrations de l'espèce électroactive dans la solution et à l'interface de l'électrode respectivement et δ l'épaisseur de la couche de diffusion constante lorsque le régime permanent est atteint.

Lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est suffisamment important, la concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode devient nulle. Le courant atteint alors une intensité limite [90][91][95] :

$$j_{lim} = nFD \frac{C^\infty}{\delta} \quad \text{Équation V-5}$$

En revanche, dans un régime non permanent, l'épaisseur de la couche de diffusion augmente et les concentrations de l'espèce électroactive à l'interface de l'électrode évoluent au cours du temps. D'après la seconde loi de Fick et pour une macroélectrode plane, il s'agit d'une diffusion 1D des espèces à la surface de l'électrode [90][91][95][214][215] :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{diffusion linéaire}) \quad \text{Équation V-6}$$

Dans le cas d'une électrode sphérique (Figure V-3, droite), il s'agit plutôt d'une diffusion hémisphérique des espèces à la surface de l'électrode. D'après la loi de Fick, il s'agit d'une diffusion 3D [90][91][95][214][215] :

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right) \quad (\text{électrode sphérique}) \quad \text{Équation V-7}$$

Avec r la distance au centre de la sphère et C la concentration de l'espèce électroactive.

Les conditions aux limites pour la réduction ou l'oxydation de l'espèce électroactive à l'interface de l'électrode sont, pour une macroélectrode plane :

$$C(x, 0) = C^\infty \quad \text{pour } t = 0 \quad \text{Équation V-8}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x, t) = C^\infty \quad \text{pour } t > 0 \quad \text{Équation V-9}$$

$$C(0, t) = 0 \quad \text{pour } x = 0 \quad \text{Équation V-10}$$

Et pour une électrode sphérique :

$$C(r, 0) = C^\infty \quad \text{pour } r > r_s \quad \text{Équation V-11}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r, t) = C^\infty \quad \text{pour } t > 0 \quad \text{Équation V-12}$$

$$C(r_s, t) = 0 \quad \text{pour } t > 0 \quad \text{Équation V-13}$$

avec r_s le rayon de la sphère, r la distance depuis le centre de la sphère et C^∞ la concentration de l'espèce électroactive dans la solution électrolytique.

A l'aide des conditions initiales et limites, la transformée de Laplace des Équation V-6 et Équation V-7 donne l'évolution du courant en fonction du temps [90][91][95][214][215] :

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{macroélectrode plane}) \quad \text{Équation V-14}$$

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{nFDC^\infty}{r_s} \quad (\text{électrode sphérique}) \quad \text{Équation V-15}$$

avec $r_s = \delta$ pour une électrode sphérique [90].

L'Équation V-14 correspond à la relation de Cottrell [90][91][95][214][215]. La Figure V-4 présente les profils de concentration au sein de la couche de diffusion pour une macroélectrode plane (A) et pour une électrode sphérique (B).

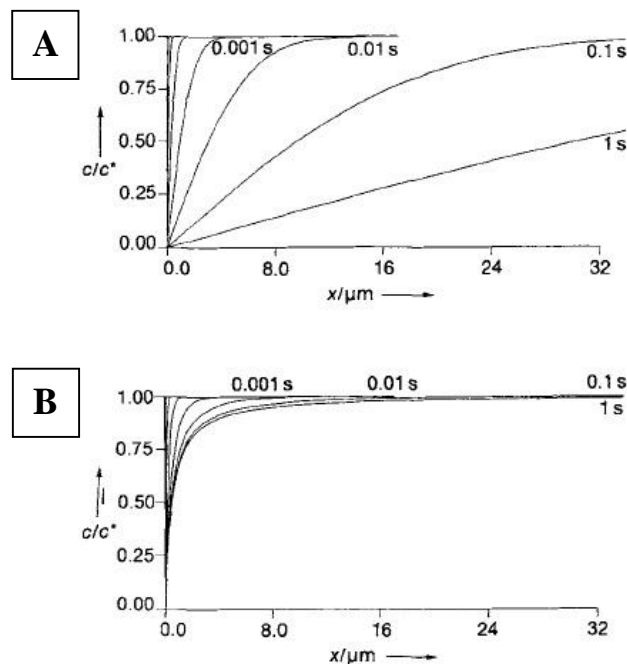


Figure V-4 : Profils de concentration de la couche de diffusion (coefficient de diffusion de l'espèce $D = 1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) pour différentes durées après application du potentiel fixe (concentration nulle de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode) dans le cas d'une diffusion linéaire (A) et dans le cas d'une diffusion hémisphérique sur une électrode sphérique de rayon $r_0 = 0.5 \mu\text{m}$ (B) avec C/C^* la concentration normalisée et x la distance depuis l'électrode [214].

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

Pour une macroélectrode (électrode plane), la Figure V-4 A montre que la concentration de l'espèce électroactive au voisinage de l'électrode diminue avec le temps. Ce gradient de concentration engendre une augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion avec le temps. Ceci est confirmé par la relation de Cottrell (Équation V-14) qui montre une diminution du courant de réduction ou d'oxydation de l'espèce électroactive avec la racine carrée de la durée de l'électrolyse $t^{1/2}$.

Dans le cas d'une électrode sphérique, le courant, déterminé par l'Équation V-15, est la somme d'un terme dépendant du temps, correspondant à l'expression du courant pour une macroélectrode, et d'un terme constant :

$$j(t)_{\text{électrode sphérique}} = j(t)_{\text{macroélectrode plane}} + \frac{nFDC^\infty}{r_s} \quad \text{Équation V-16}$$

Le courant est donc plus important dans le cas d'une électrode sphérique car s'ajoute, en plus de la diffusion linéaire, un régime de diffusion hémisphérique des espèces électroactives.

On peut ainsi distinguer deux conditions limites en fonction de la durée de l'électrolyse sur une électrode sphérique.

Pour des temps très courts, l'épaisseur de la couche de diffusion est inférieure au rayon de l'électrode. L'électrode se comporte comme une macroélectrode plane et les espèces électroactives diffusent linéairement à l'interface de l'électrode. Ceci correspond au terme dépendant du temps de l'Équation V-15 qui diminue avec la durée de l'électrolyse (Figure V-4 B).

Pour des temps suffisamment longs, la contribution du premier terme devient négligeable. Le régime de diffusion des espèces passe rapidement d'un régime linéaire à un régime hémisphérique. L'état stationnaire est atteint et le courant correspond au terme constant indépendant du temps de l'Équation V-15 (Figure V-4 B) :

$$j(\text{lim}) = \frac{nFDC^\infty}{r_s} \quad (\text{électrode sphérique}) \quad \text{Équation V-17}$$

Transport de matière : Influence de la taille de l'électrode

Nous allons nous intéresser maintenant au régime de diffusion sur des microélectrodes. A cause de leur petite taille nous allons voir que le régime de dépôt est un intermédiaire entre le régime plane et sphérique présentés précédemment.

Les Équation V-15 et Équation V-17 sont également valables pour des microélectrodes sphériques. Prenons maintenant l'exemple d'une microélectrode plane et circulaire de rayon r_d . Dans le cas d'une microélectrode, le régime de diffusion dépend du rayon de la microélectrode. La seconde loi de Fick s'exprime de la manière suivante [90][91][95][214][215] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{microélectrode disque}) \quad \text{Équation V-18}$$

avec r la distance au centre du disque à $z = 0$, z la distance au centre du disque perpendiculaire au plan de l'électrode (à $r = 0$) et C la concentration de l'espèce électroactive.

La Figure V-5 présente les profils de concentration au sein de la couche de diffusion pour une microélectrode disque avec différents rayons r_0 (A, B et C) avec C/C^∞ la concentration normalisée, x la distance depuis l'électrode et r le rayon de la couche de diffusion.

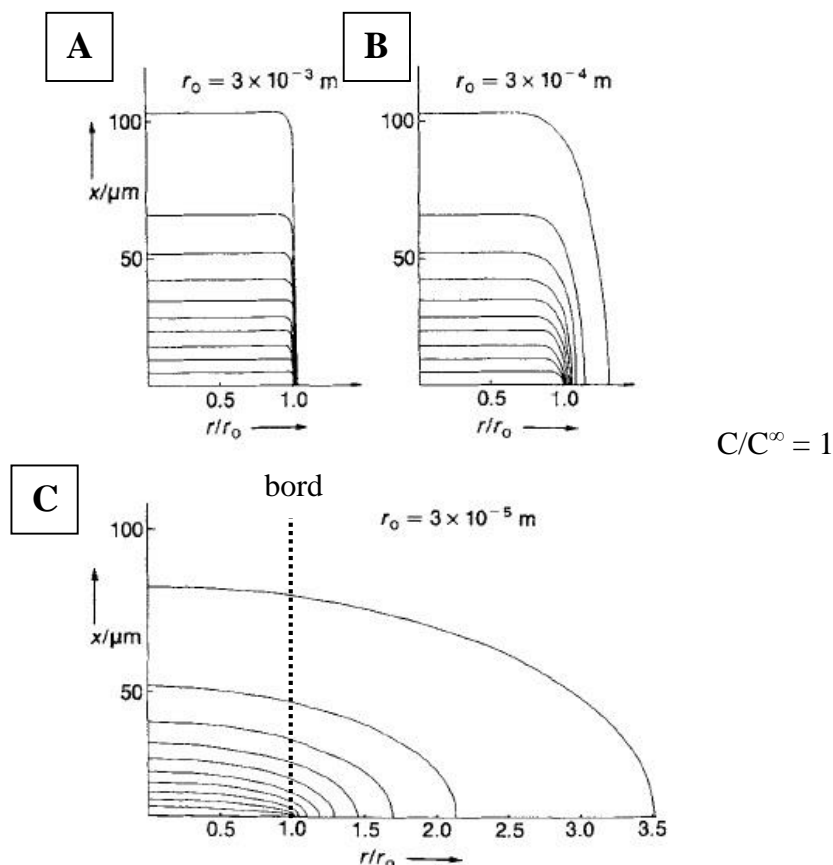


Figure V-5 : Profils de concentration normalisé C/C^∞ calculé pour différents rayons de microélectrodes avec $r_0 = 3000 \mu\text{M}$ (A), $300 \mu\text{M}$ (B) et $30 \mu\text{M}$ (C) après une durée de 1 s par chronoampérométrie (concentration nulle de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode). r = rayon de la couche de diffusion, r_0 = rayon de la microélectrode disque, x = distance depuis l'électrode. Les courbes de concentration sont séparées de 0.1 par unité de concentration [214].

La Figure V-5 montre que pour un rayon de $3000 \mu\text{m}$, les espèces électroactives diffusent linéairement à la surface de l'électrode. Pour un rayon de $300 \mu\text{m}$, la diffusion hémisphérique des espèces commence à avoir lieu en plus de la diffusion linéaire qui prédomine. Pour un rayon de $30 \mu\text{m}$, la diffusion hémisphérique des espèces prédomine devant la diffusion linéaire. Ainsi, la diminution du rayon de l'électrode engendre une augmentation de la diffusion des espèces électroactives au niveau des bords du disque. Le courant est donc plus important sur les bords qu'au centre de l'électrode. Ceci explique le phénomène de bord des dépôts localisés observé dans la littérature et présenté dans la Figure V-2.

Le caractère non linéaire de la diffusion des espèces à la surface de l'électrode en fonction de son rayon peut être évalué par le rapport entre la contribution du courant à l'état

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

stationnaire et celle du courant à l'état transitoire pour donner la relation adimensionnelle suivante [214] :

$$\eta = \left(\frac{Dt}{r_0^2} \right)^{1/2} \quad \text{Équation V-19}$$

Pour une valeur de η supérieure à 6, le régime quasi stationnaire est atteint et on se trouve dans le cas d'une diffusion hémisphérique des espèces. Pour une valeur de η inférieure à 6, les espèces diffusent linéairement à la surface de l'électrode. Pour une valeur proche de 6, on se trouve dans le cas d'un régime diffusionnel intermédiaire. Le **Tableau V-1** présente les valeurs du paramètre η pour différents rayons r_0 et durées d'électrolyse (2 et 10 minutes) pour chaque espèce électroactive présente dans la solution de dépôt.

Tableau V-1 : Valeurs de η pour chaque espèce présente dans la solution de dépôt en fonction de leur coefficient de diffusion et du rayon de la microélectrode.

	D (cm ² .s ⁻¹)	η pour $r_0 = 50 \mu\text{m}$		η pour $r_0 = 25 \mu\text{m}$		η pour $r_0 = 12.5 \mu\text{m}$	
		2 min	10 min	2 min	10 min	2 min	10 min
H ⁺	9,35.10 ⁻⁰⁵	21.2	47.4	42.4	94.7	84.7	189.5
NO ₃ ⁻	1,90.10 ⁻⁰⁵	9.5	21.3	19.1	42.7	38.2	85.4
Cu ²⁺	7,14.10 ⁻⁰⁶	5.8	13.1	11.7	26.2	23.4	52.4
In ³⁺	3,72.10 ⁻⁰⁶	4.2	9.4	8.4	18.9	16.9	37.8
Ga ³⁺	2,27.10 ⁻⁰⁶	3.3	7.4	6.6	14.7	13.2	29.5

Pour un rayon r_0 de 50 μm et une durée de dépôt de 2 minutes, seuls l'indium et le gallium diffusent linéairement à la surface de l'électrode ($\eta < 6$) et le cuivre diffuse dans un régime intermédiaire entre la diffusion linéaire et hémisphérique ($\eta \approx 6$). Pour une durée de 10 minutes, le paramètre η est supérieur à 6 pour chaque espèce ce qui est caractéristique d'une diffusion hémisphérique de toutes les espèces présentes dans l'électrolyte. On constate également que pour des rayons inférieurs à 25 μm , la diffusion hémisphérique de toutes les espèces prédomine.

Dans notre dépôt, pour des diamètres de microélectrodes inférieurs à 25 μm , le régime hémisphérique prédomine. A des tailles supérieures pour des temps plus courts, le régime est linéaire ou mixte avec la présence probable d'effet de bord.

Lors de l'utilisation d'une microélectrode disque, la diffusion des espèces électroactives à la surface de l'électrode se fait de la même manière que sur une électrode sphérique (diffusion

hémisphérique) à condition que le paramètre η de l'espèce soit supérieur à 6. Le courant s'exprime alors selon l'Équation V-15 avec une composante dépendante du temps et une composante constante en remplaçant le rayon de la microsphère r_s par $r_s = \delta = \pi r_d/4$, où r_d est le rayon du disque [90] :

$$j(\text{microdisque}) = \frac{4nFDC^\infty}{\pi r_d} + \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{Équation V-20}$$

A l'état stationnaire, le courant limite pour une microélectrode disque s'exprime selon l'Équation V-17 d'une microsphère avec $\delta = r_s = \pi r_d/4$, où r_d est le rayon du disque [90] :

$$j(\text{lim}) = \frac{4nFDC^\infty}{\pi r_d} \quad (\text{microélectrode disque}) \quad \text{Équation V-21}$$

Prenons maintenant l'exemple d'un réseau de microélectrodes planes. Le régime de diffusion dépend, en plus du rayon, de l'espacement d entre chaque microélectrode. A noter que le courant enregistré est égal à la somme des courants de chaque microélectrode. La Figure V-6 présente les différents régimes de diffusion sur une électrode comprenant un réseau de microélectrodes disque plane [90][91][95][214][215].

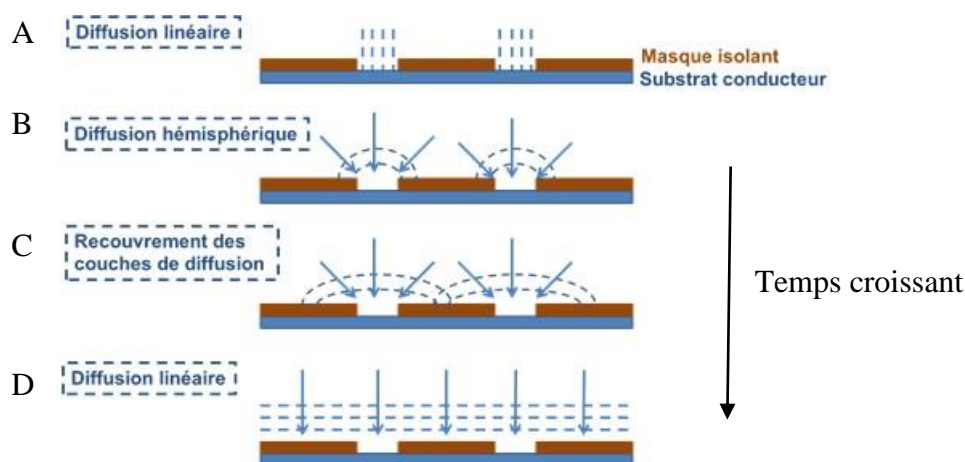


Figure V-6 : évolution des profils des couches de diffusion au cours du temps [195].

Pour des temps très courts (A), l'électrode se comporte comme une macroélectrode plane et les espèces électroactives diffusent linéairement à l'interface de l'électrode. Avec le temps, la diffusion passe d'un régime linéaire à un régime hémisphérique (B). Dans ces derniers cas, le courant s'exprime selon l'Équation V-20. Si les électrodes sont suffisamment espacées entre elles ($r_d < d/2$), le régime stationnaire est atteint et le terme dépendant du temps de l'Équation V-20 devient négligeable devant le terme constant. Le courant limite est alors donné par l'Équation V-21 multiplié par le nombre de microélectrodes. Si les électrodes sont suffisamment proches, la croissance des couches de diffusion hémisphérique engendre un

Chapitre V. Electrodpôt localisé d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

recouvrement avec les couches de diffusion des microélectrodes voisines ($d/2 < r_d < d/(2)^{1/2}$) (C) pour ensuite devenir linéaire comme dans le cas d'une macroélectrode ($r_d > d/(2)^{1/2}$) (D).

Dans la suite du travail, on travaillera avec un réseau de microélectrodes disque de 100, 50 et 25 μm de diamètre, chaque microélectrode étant espacée de 1 mm. On se situera donc dans le cas de microélectrodes suffisamment éloignées ($r_d < d/2$ car $r_d < 50 \mu\text{m}$ et $d/2 = 500 \mu\text{m}$) où le régime diffusionnel hémisphérique prédomine à des temps de dépôt long et sans recouvrement des couches de diffusion avec les microélectrodes voisines.

Courant capacitif

Lorsqu'un potentiel est appliqué à l'électrode, le courant enregistré correspond à la somme du courant capacitif et du courant faradique [91]. Le courant capacitif est lié à la formation d'une double couche électrochimique à la surface de l'électrode [91]. La présence d'un courant capacitif rend plus difficile les mesures électrochimiques notamment sur l'analyse d'un processus faradique qui correspond au transfert de charge entre une espèce électroactive et l'électrode. Par exemple, lors d'une étude électrochimique d'une espèce électroactive présente en faible concentration dans une solution électrolytique, le courant capacitif peut être supérieur au courant faradique empêchant ainsi l'analyse du transfert de charge de l'espèce électroactive avec l'électrode. Le cas idéal serait de diminuer le courant capacitif pour ne mettre en évidence que le courant faradique. Le courant capacitif s'exprime de la manière suivante [90][91][95][214][215] :

$$i_{C_p} = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(\frac{-t}{RC_p}\right) \quad \text{Équation V-22}$$

avec ΔE le saut de potentiel appliqué, R la résistance de l'électrolyte et C_p la capacité de la double couche électrochimique. On remarque que le courant capacitif décroît avec le temps et dépend de la constante de temps RC_p .

Pour une microélectrode, la résistance de l'électrolyte s'exprime de la façon suivante [90][91][95][214][215] :

$$R = \frac{1}{4\pi K r_d} \quad \text{Équation V-23}$$

avec K la conductance spécifique de la solution électrolytique et r_d le rayon de la microélectrode disque. La résistance dépend donc du rayon de la microélectrode. Plus le rayon est petit plus la résistance augmente. Or, la capacité de la double couche C_p est proportionnelle à la surface de l'électrode (r_d^2). La constante de temps RC est donc proportionnelle au rayon de l'électrode [90][91][95][214][215].

Plus la constante de temps RC diminue plus la réponse électrochimique est rapide. La réponse électrochimique est donc plus rapide sur microélectrode que sur une électrode de taille

conventionnelle. Ceci explique que des travaux aient été réalisés avec des microélectrodes pour des analyses de traces chimiques, due au faible courant capacitif sur microélectrodes [213].

Chute ohmique

Lors d'une mesure électrochimique, le passage d'un courant dans une solution résistive lié à la réduction ou l'oxydation d'une espèce électroactive génère une chute ohmique. Cette dernière peut modifier l'aspect du voltammogramme enregistré. L'utilisation d'une microélectrode permet de réduire considérablement cette chute ohmique ($= iR$). Le courant faradique mesuré sur microélectrodes est plus faible que sur une macroélectrode. Ce faible courant permet de négliger la chute ohmique iR lorsqu'une microélectrode est utilisée. Ceci constitue un avantage car les microélectrodes peuvent être utilisées dans des solutions peu conductrices [214][215][90][95]. Des dépôts peuvent donc être réalisés dans une solution peu conductrice, en présence d'une faible quantité d'espèces électroactives et en présence d'une faible concentration en sel support par exemple.

3. Partie expérimentale

3.1. Préparation de l'électrode

Dans ce chapitre, deux types d'électrodes sont préparés. Tout d'abord, un procédé simple de fabrication est utilisé pour l'étude du dépôt localisé de la couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium, mais qui ne peut pas subir de traitement thermique. Ensuite, nous utilisons un procédé plus complexe de fabrication pour les études des différents traitements thermiques pour la réalisation d'un dispositif photovoltaïque.

Le substrat de verre/Mo est préalablement nettoyé dans une solution savonneuse de RBS (10 minutes) puis d'ammoniaque (10 minutes).

La Figure V-7 présente le procédé de fabrication du premier type d'électrode. Celui-ci consiste en une couche de résine photosensible déposée sur un substrat verre/molybdène (résine AZ2070) (1) [220]. Cette couche photosensible de 9 μm de hauteur est ensuite structurée par photolithographie et révélée pour obtenir un réseau de microélectrodes de molybdène (2). Le réseau est composé d'électrodes identiques espacées de 1 mm, de diamètre égal à 100, 50 ou 25 μm .

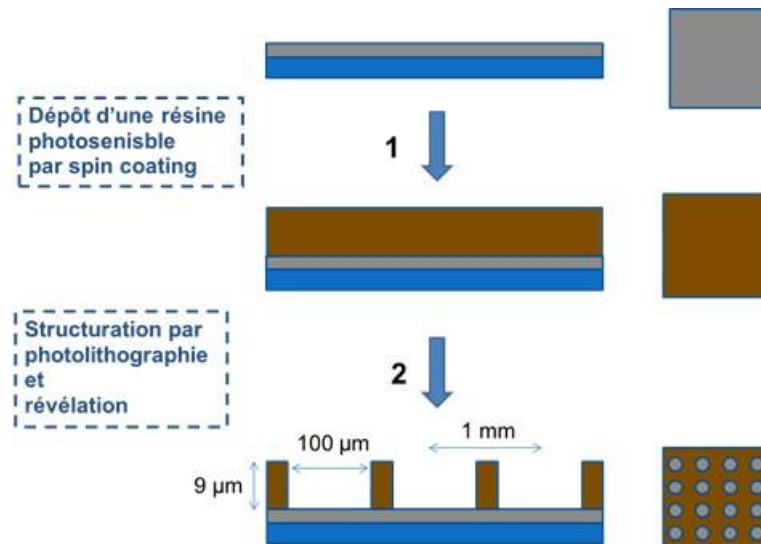


Figure V-7 : Procédé de fabrication d'un réseau de microélectrodes de Mo pour l'étude de dépôt électrochimique localisé d'une couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium.

Ce type de substrat permet de réaliser uniquement une étude électrochimique sur les dépôts localisés d'oxydes/hydroxydes de Cu-In-Ga. Cette résine photosensibilisable ne convient pas en effet aux étapes de recuits qui suivent l'électrodeposition, car elle n'est pas stable aux températures utilisées [220].

Le procédé de fabrication du second type de substrat, plus robuste, est présenté dans la Figure V-8. Celui-ci consiste en un « template » en silice (SiO_2) sur molybdène. La couche de silice est structurée pour présenter un réseau de microélectrodes. C'est le substrat envisagé pour fabriquer des cellules solaires complètes. En effet, la silice n'est pas attaquée par l'électrolyte lors de l'électrodeposition et résiste aux solutions alcalines et aux recuits à hautes températures, sous atmosphère de sélénium. Pour fabriquer ce type de substrat, une résine négative et photosensibilisable est dans un premier temps déposée sur un substrat verre/Mo. Après structuration par lithographie, on obtient un substrat composé d'un réseau de microplots de résine (1). L'échantillon est ensuite recouvert par une couche de 450 nm de SiO_2 déposée par sputtering (2). Enfin le substrat est nettoyé dans l'acétone pour enlever les protections de résine (3). On obtient donc une couche de silice structurée, laissant apparaître des microélectrodes de Mo. La hauteur des microélectrodes est ensuite rehaussée en réutilisant le procédé présenté dans la Figure V-7 (4) pour obtenir des microélectrodes de 9 μm de hauteur afin que les résultats entre les deux substrats soient parfaitement comparables. La résine déposée dans l'étape 4 sera ensuite dissoute dans de l'acétone avant de procéder aux étapes de recuits. Seul un réseau de microélectrodes de 100 μm de diamètre a été réalisé pour cette étude.

Ainsi les deux types d'électrodes ont la même géométrie, et nous pourrions comparer les résultats entre eux.

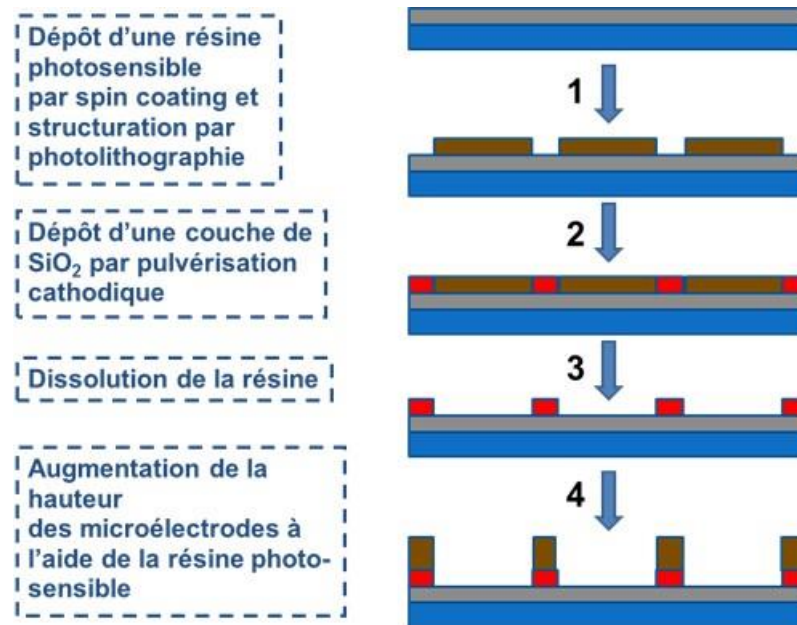


Figure V-8 : Procédé de fabrication d'un réseau de microélectrodes de Mo pour l'étude de dépôt électrochimique localisé et recuits d'une couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium.

3.2. Conditions de dépôts électrochimiques

Une cellule électrochimique à trois électrodes a été utilisée pour les dépôts localisés d'oxyde de cuivre, indium et gallium. Les électrodes sont placées verticalement dans la cellule d'électrolyse. Des dépôts ont été réalisés dans une solution de 0.1 M de NaNO₃, 13 mM de Cu(NO₃)₂, 20 mM de In(NO₃)₃ et 15 mM de Ga(NO₃)₃ qui constitue la solution standard de dépôt. D'autres dépôts ont également été réalisés dans des dilutions de 5 ou 10 de cette solution.

Avant chaque dépôt électrochimique, le réseau de microélectrodes est passé aux ultrasons dans de l'eau MilliQ pendant 30 secondes. Cela permet d'éliminer les bulles d'air emprisonnées dans chacune des microélectrodes et de faire diffuser la solution électrolytique à l'intérieur des pores dès l'immersion de l'électrode dans la solution. Cette étape est importante car elle permet d'effectuer des dépôts dans l'ensemble des microélectrodes du réseau.

4. Etude électrochimique en milieu nitrate de CIG

4.1. Etude voltammétrique

Une étude électrochimique a été réalisée dans un premier temps dans la solution standard de dépôt. D'après l'étude bibliographique, on s'attend à enregistrer des densités de courant plus élevées sur microélectrode que sur macroélectrode. On devrait donc avoir une croissance du dépôt plus rapide. Ainsi, une durée de dépôt plus courte devrait suffire à obtenir

une couche d'oxyde équivalente à ce que l'on peut obtenir pour une durée de 10 minutes sur macroélectrode.

Des voltammogrammes ont été enregistrés sur une électrode comprenant un réseau de microélectrodes de 100 μm de diamètre et sur une macroélectrode de 2,5x2,5 cm^2 de surface dans la solution standard entre les potentiels $E_p = [0 ; -1.8]$ V/MSE. Les voltammogrammes ont été réalisés dans le sens cathodique à l'aller à partir de l'OCP puis dans le sens anodique au retour et sont présentés dans la Figure V-9.

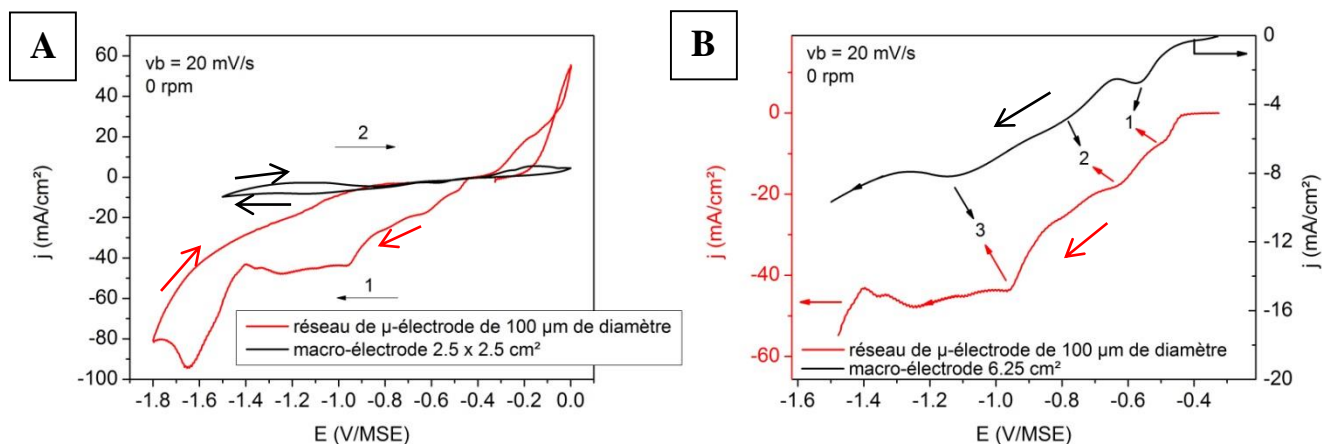


Figure V-9 : Voltammogrammes enregistrés dans la solution standard de CIG sur une macroélectrode de Mo de 6.25 cm^2 (courbes noires) et sur un réseau de microélectrodes de Mo de 100 μm de diamètre (courbes rouges). (A) : voltammogramme complet. (B) : balayage aller avec doubles axes des ordonnées. $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $\omega = 100 \text{ rpm}$.

La Figure V-9 A montre une densité de courant de réduction et d'oxydation enregistrée sur microélectrode (courbe rouge, Figure V-9) très largement supérieure à la densité de courant mesurée sur macroélectrode (courbe noire, Figure V-9). La Figure V-9 B permet une meilleure comparaison des deux voltammogrammes. A -1,0 V/MSE, on constate que le voltammogramme réalisé sur microélectrode a une densité de courant environ 6 fois plus grande que sur macroélectrode (45 mA.cm^{-2} contre 7 mA.cm^{-2}). Cette grande différence de densité de courant s'explique par la contribution du régime de diffusion hémisphérique sur microélectrode qui génère un flux de matière plus important que sur macroélectrode où les espèces diffusent linéairement à son interface.

Tout comme sur une électrode de grande surface, on observe trois paliers de réduction (Figure V-9 B). Le premier palier de réduction correspond à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique, suivi d'un deuxième palier de réduction qui correspond à la réduction des ions nitrates en nitrites avec la consommation de protons, et enfin le troisième palier de réduction correspond aux réactions de précipitation des oxydes/hydroxydes de cuivre, indium et gallium. Ces réactions électrochimiques ont été présentées dans le Chapitre III paragraphe 3.4. On retrouve les mêmes réactions électrochimiques sur microélectrode que sur macroélectrode, ce qui indique que les dépôts d'oxyde de CIG peuvent se faire à -1.0 V/MSE sur microélectrode car on se trouve à ce potentiel au niveau du troisième plateau de réduction.

4.2. Dépôt électrochimique de CIG-Ox

Des dépôts d'oxyde de CIG ont été réalisés dans la solution standard à -1.0 V/MSE avec différentes durées allant de 2 à 10 minutes. Des substrats comprenant un réseau de microélectrodes de 100 μm de diamètre ont été utilisés pour la réalisation de ces dépôts. La Figure V-10 présente les transitoires de courant des dépôts effectués.

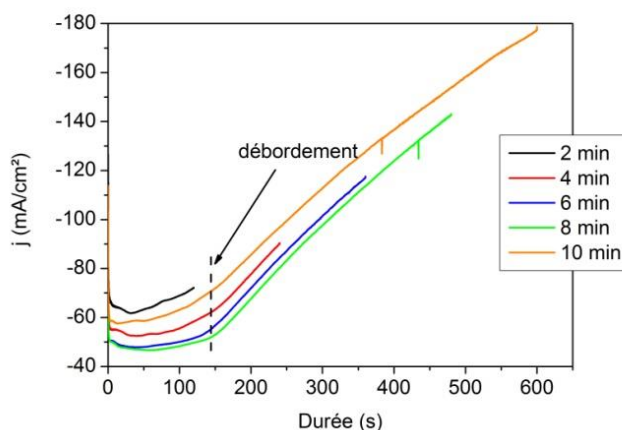


Figure V-10 : Transitoires de courant des dépôts réalisés dans la solution standard de CIG à -1.0 V/MSE pour des durées comprises entre 2 et 10 minutes sur des substrats comprenant un réseau de microélectrodes de Mo de 100 μm de diamètre.

La Figure V-10 montre une densité de courant de réduction constante au début du dépôt, puis qui augmente fortement à partir de 3 minutes.

Comme observé sur le voltammogramme réalisé sur microélectrode (Figure V-9), la densité de courant de réduction enregistrée est comprise entre -50 et -60 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, contre -6 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ lors de l'utilisation d'une macroélectrode, soit une densité de courant lors du dépôt environ 10 fois plus grande sur microélectrodes alors que le voltammogramme réalisé sur microélectrode de même diamètre (Figure V-9) présente une densité de courant 6 fois plus élevée à -1.0 V/MSE que sur macroélectrode. On remarque que les transitoires de courant des différents dépôts ne sont pas superposables. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par le fait que certaines microélectrodes ne sont pas en contact avec la solution électrolytique, probablement bloquées par la présence de bulles d'air empêchant ainsi la diffusion de l'électrolyte au sein de ces microélectrodes. En effet, certains pores ne présentent aucun dépôt après observation MEB. L'augmentation de la densité de courant à partir de 3 minutes de dépôt s'expliquera par l'observation MEB des dépôts obtenus.

La Figure V-11 présente les images MEB de surface des dépôts réalisés à -1.0 V/MSE entre 2 et 10 minutes. Les images MEB ont été enregistrées en présence du masque de résine (A→E) et sans (F).

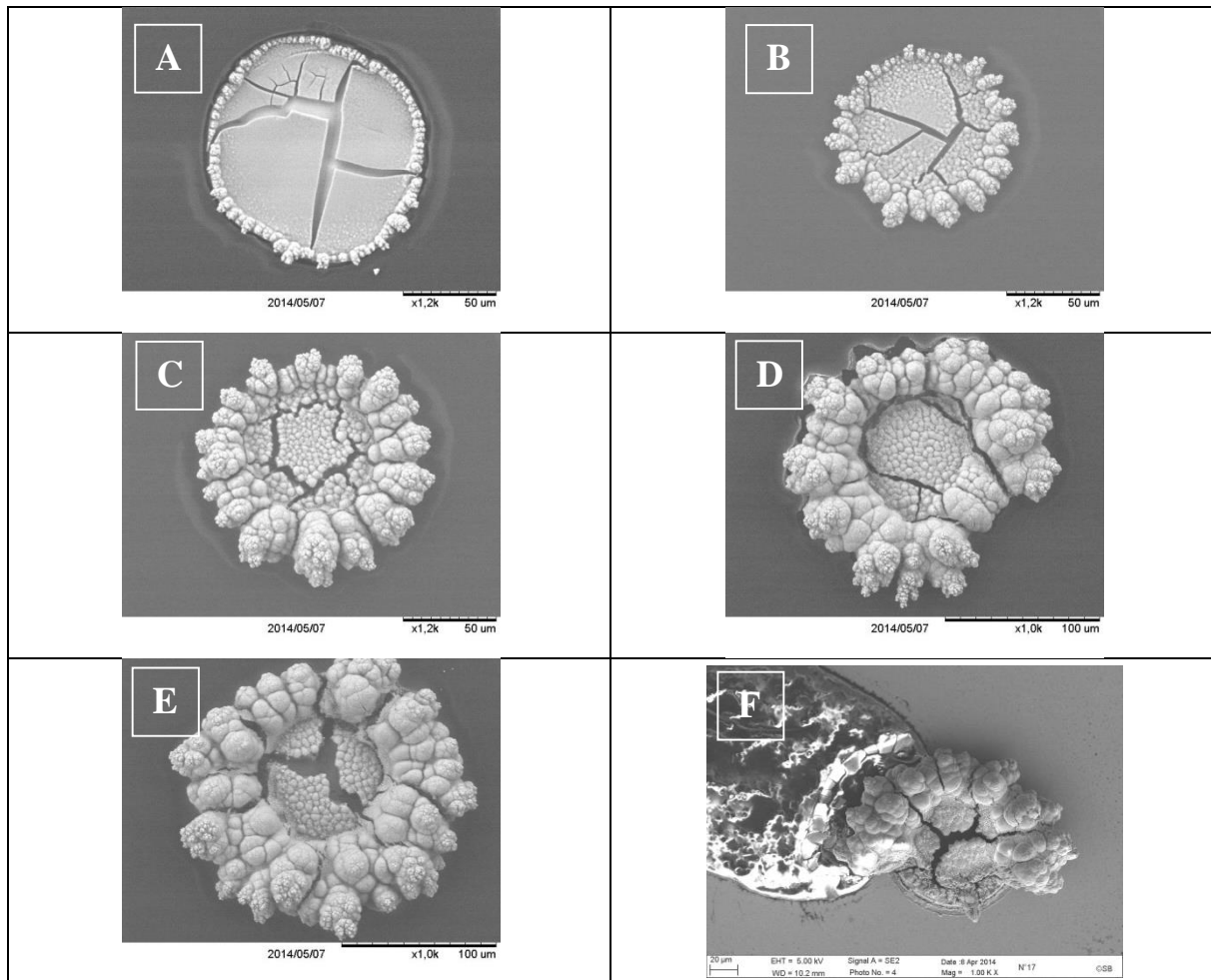


Figure V-11 : Images MEB des dépôts réalisés dans la solution standard de CIG sur des microélectrodes de Mo de 100 µm de diamètre à des durées de 2 (A), 4 (B), 6 (C), 8 (D) et 10 minutes (E) en présence du masque de résine. L'image MEB F correspond à un dépôt de 10 minutes après dissolution du masque de résine.

Les images MEB de la Figure V-11 montrent que les dépôts localisés d'oxyde de CIG sont craquelés, poreux et légèrement décollés. On constate également un dépôt important au niveau des bords de la microélectrode. Ce phénomène s'accroît avec la durée de dépôt. On remarque également une détérioration du masque en résine autour des microélectrodes, ce qui pourrait être due à l'augmentation locale du pH qui a lieu pendant le dépôt. En effet, la résine photosensible utilisée pour la réalisation du masque de microélectrode est un matériau très stable en milieu acide mais relativement soluble en milieu alcalin [220]. L'augmentation locale du pH générée par la réduction des nitrates pendant le dépôt pourrait donc fragiliser la résine. Sous l'effet de contraintes mécaniques latérales pendant la croissance du dépôt, la résine peut aussi être « repoussée » et donc permettre l'agrandissement des électrodes et la croissance latérale du dépôt.

L'augmentation de la densité de courant observée dans les transitoires de courant de la Figure V-10 s'explique par le fait que le dépôt de CIG₂O₃ « déborde » des plots (Figure V-11). La croissance du dépôt après 3 minutes environ continue mais dépasse de la surface des microélectrodes initiales et s'accroît en particulier sur les bords des microélectrodes. La densité de courant j correspond au courant mesuré i divisé par la surface totale S^{total} de l'électrode en contact avec l'électrolyte, c'est-à-dire la surface d'une microélectrode multipliée

par le nombre total de microélectrodes ($j = i/S^{total}$ avec $S^{total} = S^{microelectrode} \times n^{microelectrode}$). Pendant le dépôt, la surface de l'électrode S^{total} est considérée constante car nous supposons que les microélectrodes ont un diamètre fixe de 100 μm . Sachant que le dépôt « déborde » des plots à un instant t , on peut penser que l'augmentation apparente de la densité de courant est due à l'augmentation de la surface des microdépôts en contact avec la solution électrolytique qui continue à croître au cours du temps. Pour une durée de 10 minutes, la densité de courant enregistrée est environ multipliée par 3, et la surface du dépôt obtenu est multipliée par 4 environ (200 μm de diamètre au lieu de 100 μm , image E Figure V-11). L'augmentation de la taille des microcellules explique donc l'allure des courbes.

Il a été montré dans le **Tableau V-1**, présenté dans l'Etude bibliographique, que pour une durée de 2 minutes de dépôt sur microélectrodes de 100 μm de diamètre, l'indium et le gallium diffusent linéairement à la surface de la microélectrode ($\eta < 6$). Le cuivre présente en revanche un régime diffusionnel intermédiaire entre une diffusion linéaire et sphérique ($\eta \approx 6$). Ceci explique l'aspect du dépôt obtenu pour une durée de 2 minutes avec un dépôt plan et un léger dépôt sur les bords. D'après l'Équation V-19, l'indium et le gallium se déposent avec un régime de diffusion intermédiaire ($\eta \approx 6$) à partir de 4 et 6 minutes respectivement. Ainsi, plus la durée de dépôt augmente plus la diffusion hémisphérique des espèces augmente ce qui explique l'augmentation du dépôt au niveau des bords de la microélectrode avec la durée de dépôt (images MEB, Figure V-11).

L'image MEB Figure V-11 F présente la surface d'un dépôt réalisé pour une durée de 10 minutes après dissolution du masque dans de l'acétone. On remarque que la dissolution du masque entraîne avec lui une partie du débordement du dépôt (partie inférieure du dépôt, Figure V-11 F). Le débordement du dépôt peut également maintenir la résine, rendant la dissolution complète du masque difficile (partie supérieure du dépôt Figure V-11 F).

La Figure V-12 présente les mesures d'épaisseur des dépôts obtenus à l'aide d'un profilomètre en fonction de la durée de dépôt (Figure V-12 A) et l'évolution de l'épaisseur au centre des dépôts en fonction du temps (Figure V-12 B).

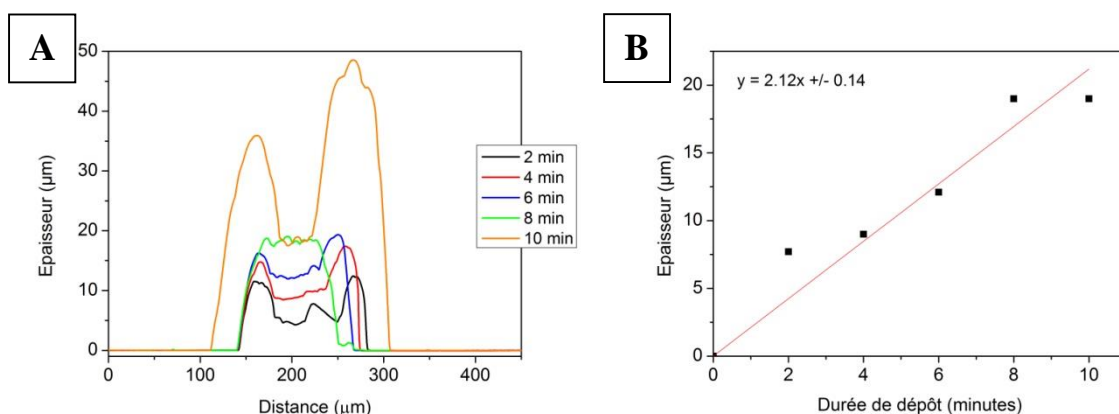


Figure V-12 : (A) Mesures d'épaisseur par profilomètre des dépôts réalisés dans la solution standard pour des durées comprises entre 2 et 10 minutes. (B) Evolution de l'épaisseur au centre des dépôts en fonction de la durée de dépôt.

La Figure V-12 A met en évidence les phénomènes de bords et cela quelle que soit la durée de dépôt. Ce phénomène a été observé dans la littérature pour des dépôts localisés de

cuivre [195]. La Figure V-12 B montre que les dépôts au centre des microélectrodes ont une vitesse de croissance d'environ $2.1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. L'épaisseur au centre des dépôts augmente linéairement avec la durée de dépôt jusqu'à 8 minutes et se stabilise ensuite. En effet, la Figure V-12 A montre qu'à partir de 8 minutes, la croissance au centre du dépôt s'arrête pour se faire préférentiellement au niveau des bords. Ce phénomène de bord s'explique par le régime de diffusion mixte linéaire/hémisphérique des espèces électroactives à l'interface des microélectrodes dont la diffusion hémisphérique prédomine à partir de 8 minutes de dépôt. On constate également que les dépôts réalisés entre 2 et 8 minutes ont des diamètres d'environ $130 \mu\text{m}$ et un diamètre de $200 \mu\text{m}$ environ pour le dépôt réalisé pendant 10 minutes. Ce résultat confirme que la résine résiste difficilement à la croissance latérale du dépôt.

La Figure V-13 présente l'analyse de composition par EDX des dépôts localisés obtenus à -1.0 V/MSE dans la solution standard avec les pourcentages atomiques de cuivre, d'indium et de gallium (Figure V-13 A) et les rapports de cuivre et de gallium en fonction de la durée de dépôt (Figure V-13 B).

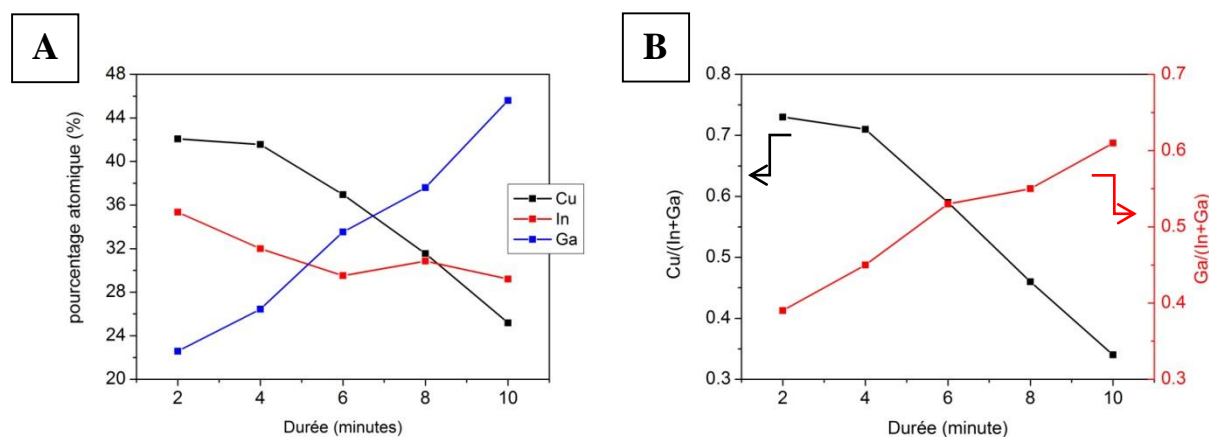


Figure V-13 : (A) Pourcentages atomiques de cuivre, indium et gallium mesurés par EDX des dépôts en fonction de la durée de dépôt. (B) Rapports $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ des dépôts en fonction de la durée.

L'analyse EDX montre une évolution de la composition avec la durée de dépôt. Les pourcentages atomiques de cuivre et d'indium diminuent alors que le pourcentage atomique de gallium augmente avec la durée de dépôt ce qui engendre une diminution du taux de cuivre et une augmentation du taux de gallium avec le temps. Contrairement aux dépôts réalisés sur une macroélectrode de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ de surface, la composition des dépôts réalisés sur microélectrodes ne se stabilise pas au cours du dépôt. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'état quasi stationnaire qui n'est pas atteint au même moment pour chaque espèce électroactive. En effet, le tableau 1 montre que les ions Cu^{2+} diffusent dans un régime mixte pour une durée de deux minutes de dépôt, contrairement aux ions In^{3+} et Ga^{3+} qui diffusent linéairement. L'augmentation de la durée de dépôt va permettre à ces derniers d'atteindre le régime quasi stationnaire. En d'autres termes, plus la durée de dépôt augmente, plus les ions Ga^{3+} diffusent dans un régime hémisphérique augmentant ainsi la quantité de gallium déposée.

4.3. Recuits

La Figure V-14 présente des images MEB de surface des dépôts après traitement thermique. Le masque de résine a été préalablement dissout dans l'acétone avant de procéder au recuit des échantillons. Les dépôts des images MEB A et C de la Figure V-14 ont été réalisés dans l'électrolyte standard pendant 2 et 6 minutes respectivement. Ces échantillons ont été recuits à 520°C pendant 30 minutes sous un flux continu d'argon (images MEB B et D, Figure V-14). Le dépôt de l'image MEB E de la Figure V-14 a été réalisé dans la solution standard pendant 4 minutes. Cet échantillon a ensuite été recuit à 520°C pendant 30 minutes sous un flux continu de dihydrogène pur (image MEB F, Figure V-14).

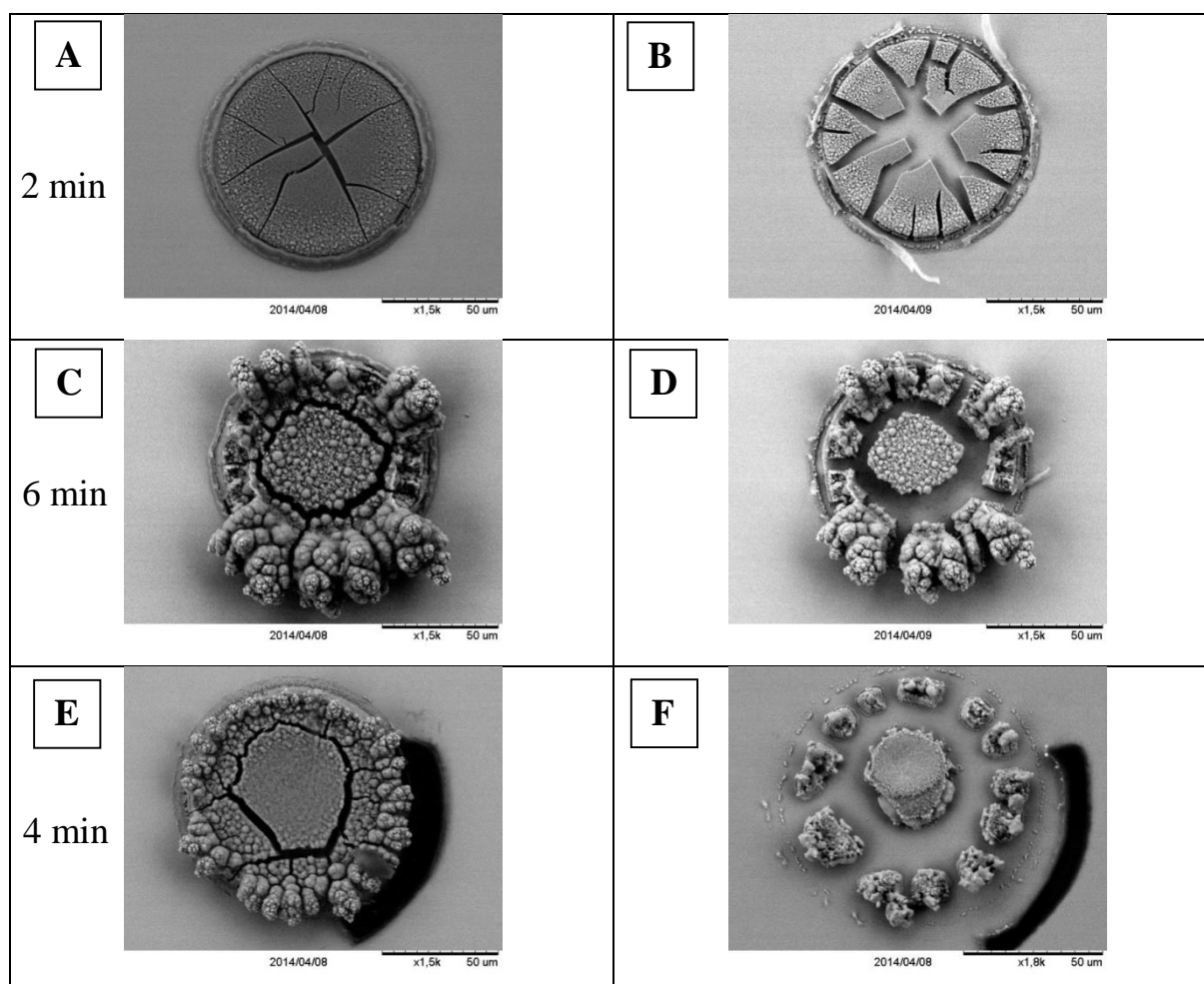


Figure V-14 : Images MEB des dépôts réalisés dans la solution standard pendant 2 (A), 6 (C), et 4 minutes (E) après électrodeposition et après recuit à 520°C pendant 30 minutes sous atmosphère d'Ar (B et D) et sous dihydrogène (F) respectivement.

Pour les échantillons recuits sous argon (images MEB A et C, Figure V-14), on observe un éclatement lié à une contraction de volume du dépôt pendant le recuit (images MEB B et D, Figure V-14). Cette contraction de volume est liée à la déshydratation du dépôt pendant l'étape de recuit et semble être amplifiée par la présence initiale de craquelures sur le dépôt après électrodeposition. On observe le même phénomène lorsque le dépôt est cette fois-ci recuit sous atmosphère de dihydrogène pur (image MEB F, Figure V-14). Le précurseur d'oxyde de CIG

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

sur microélectrode ne présente pas le même aspect après recuit réducteur qu'un précurseur réduit sur macroélectrode (Chapitre IV paragraphe 2). En effet, le dépôt n'apparaît pas fondu après cette étape de recuit.

4.4. Conclusion intermédiaire

L'électrodeposition localisée de précurseur d'oxyde de CIG réalisée dans la solution standard conduit à des dépôts craquelés, légèrement décollés, avec une vitesse de croissance au centre des dépôts de $2.1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, une croissance importante sur les bords des microélectrodes et une croissance latérale qui modifie la taille initiale des microélectrodes. L'étape de recuit ne permet pas d'obtenir un dépôt dense et uniforme, mais provoque plutôt une contraction de volume du dépôt engendrant un éclatement du précurseur de CIG.

Ces observations indiquent que les conditions expérimentales choisies ne sont pas optimales. Nous souhaitons obtenir un précurseur d'oxyde de CIG sans craquelure pour éviter son éclatement lors de l'étape de recuit. Une des alternatives est de diminuer la vitesse de croissance du dépôt électrochimique, pour minimiser les contraintes mécaniques. Ainsi, on pourra plus facilement arrêter l'électrodeposition avant son débordement du dépôt et ralentir sa croissance latérale. La vitesse de croissance peut être diminuée en diluant la solution standard de dépôt.

5. Etude électrochimique en milieu nitrate de CIG dilué

L'influence de la concentration de la solution électrolytique de dépôt est dans un premier temps étudiée sur un substrat comprenant un réseau de microélectrodes de $100 \mu\text{m}$ de diamètre. En tenant compte des observations faites dans le paragraphe 4 chapitre V, une solution de dépôt sera choisie. L'influence de la taille des microélectrodes dans cette solution sera ensuite étudiée.

Des conditions de dépôts sur microélectrodes de $100 \mu\text{m}$ de diamètre ont été sélectionnées afin de procéder aux différentes étapes de recuits, recuits réducteur et sélénisant, pour la réalisation de dispositif photovoltaïque.

5.1. Influence de la concentration de l'électrolyte

5.1.1. Electrodeposition

La Figure V-15 présente les transitoires de courant des dépôts réalisés sur des substrats comprenant un réseau de microélectrodes de $100 \mu\text{m}$ de diamètre dans différentes solutions (A). L'évolution de la densité de courant à 60 secondes de dépôt en fonction du taux de dilution de l'électrolyte est également présentée (B). Les dépôts ont été réalisés dans la solution standard de nitrate de CIG (courbe noire, Figure V-15 A) et dans une solution diluée par 5 (courbe rouge, Figure V-15 A) et par 10 (courbe bleue, Figure V-15 A).

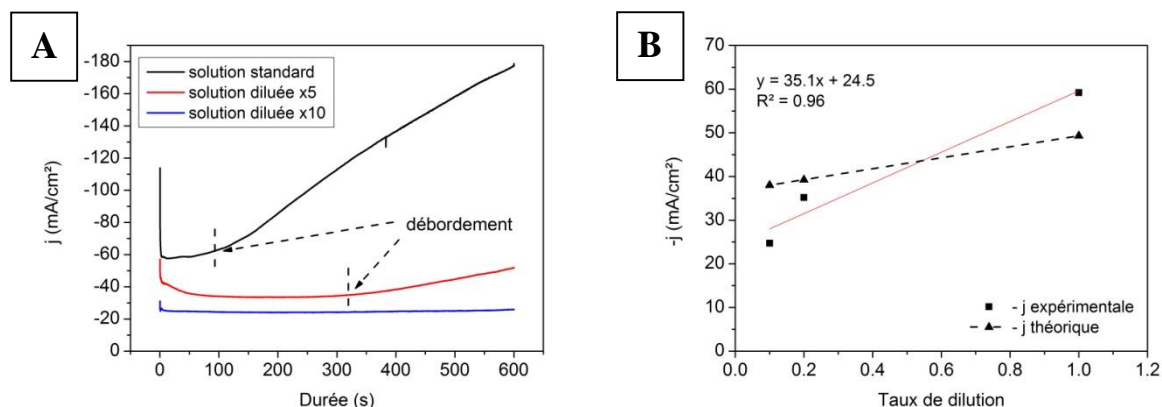


Figure V-15 : (A) Transitoires de courant des dépôts réalisés sur un substrat comprenant un réseau de microélectrodes de Mo de 100 µm de diamètre enregistrés dans la solution standard (courbe noire), diluée par 5 (courbe rouge) et par 10 (courbe bleue). (B) Courbes densités de courant expérimentale (courbe rouge) et théorique (courbe noire en pointillée) en fonction du taux de dilution.

Les courbes de la Figure V-15 A et B montrent la variation de la densité de courant enregistrée avec la concentration de la solution électrolytique. Celle-ci est en accord avec la théorie. En effet les Équation V-20 et Équation V-21 montrent que la densité de courant enregistrée sur une microélectrode disque est proportionnelle à la concentration des espèces électroactives présentes dans la solution électrolytique. Sur la Figure V-15 B, on peut observer une tendance qui a l'air similaire. La Figure V-15 A montre que les densités de courant enregistrées sont constantes au début de l'enregistrement puis augmentent fortement à partir de 100 secondes pour la solution standard (courbe noire, Figure V-15 A) et 300 secondes pour la solution diluée par 5 (courbe rouge, Figure V-15 A). Ce phénomène a déjà été observé dans la Figure V-10 et correspond au débordement du dépôt en dehors des plots des microélectrodes ce qui engendre une augmentation de la surface des électrodes en contact avec l'électrolyte. On constate que plus l'électrolyte est concentré, plus la densité de courant augmente rapidement, en d'autres termes plus le dépôt déborde des plots rapidement.

Le Tableau V-2 présente les densités de courant théoriques calculées à l'aide de l'Équation V-21. Les densités de courant théoriques sont également présentées dans la Figure V-15 B.

Tableau V-2 : Densités de courants théoriques calculés pour chaque espèce électroactive présente dans la solution standard et dans les solutions diluée par 5 et par 10.

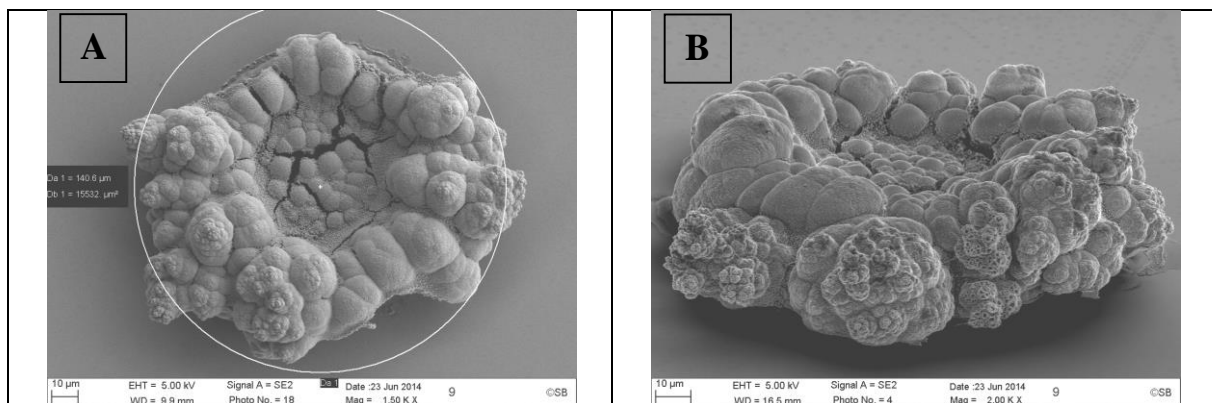
Espèces	Concentration (mmol.l ⁻¹)			Coefficient de diffusion (x10 ⁻⁵ cm ² .s ⁻¹)	Densité de courant théorique (mA.cm ⁻²)		
	1	1/5	1/10		1	1/5	1/10
NO ₃ ⁻ total	231	46.2	23.1	1.9	36.8	36.8	36.8
H ⁺	16	16	16	9.35	0	0	0
Cu ²⁺	13	2.6	1.3	0.71	4.6	0.9	0.46
In ³⁺	20	4	2	0.37	5.5	1.1	0.55
Ga ³⁺	15	3	1.5	0.23	2.5	0.5	0.25
Total					49.4	39.3	38.1
j_{exp}					59.2	35.2	24.7

Dans les trois solutions, la concentration totale en ions nitrate, apportée par le sel support et les sels de nitrate de cuivre, indium et gallium, est supérieure à la concentration en protons. La réduction des nitrates est alors toujours limitée par la diffusion des protons. La contribution de la réduction des nitrates n'est donc, en théorie, pas impactée par la dilution et est identique dans les trois solutions, soit une densité de courant théorique de 36.8 mA.cm^{-2} à pH 1.8. Seule la réduction des nitrates limitée par la diffusion des ions Cu^{2+} , In^{3+} et Ga^{3+} est en théorie impactée par la dilution de l'électrolyte et provoque une diminution de la densité de courant.

Les densités de courant théoriques, calculées à l'aide de l'Équation V-21, correspondent aux densités de courant expérimentales avec +/- 10 mA.cm^{-2} de différence environ. Il est évident donc que notre modélisation ne reflète pas parfaitement les processus en cours de façon satisfaisante. En effet notre procédé est complexe avec la contribution de plusieurs réactions électrochimiques. Les densités de courant expérimentales de la Figure V-15 B ont été relevées pour une durée de 60 secondes de dépôt. On ne se trouve donc pas dans un régime de diffusion complètement hémisphérique pour l'ensemble des espèces électroactives, ce qui pourrait expliquer la différence entre les densités de courants expérimentales et théoriques. De plus le procédé de dépôt de la couche d'oxyde n'est pas un processus parfaitement faradique car il s'agit d'un dépôt indirect via l'augmentation locale du pH induit par la réduction des ions nitrates permettant la précipitation des oxydes de CIG.

5.1.2. Morphologie et composition des dépôts

La Figure V-16 présente les images MEB de surface et de profil des dépôts réalisés dans la solution standard (A et B), dilué par 5 (C et D) et par 10 (E et F) pendant une durée de 10 minutes. Les images MEB ont été enregistrées après dissolution de la résine dans l'acétone.



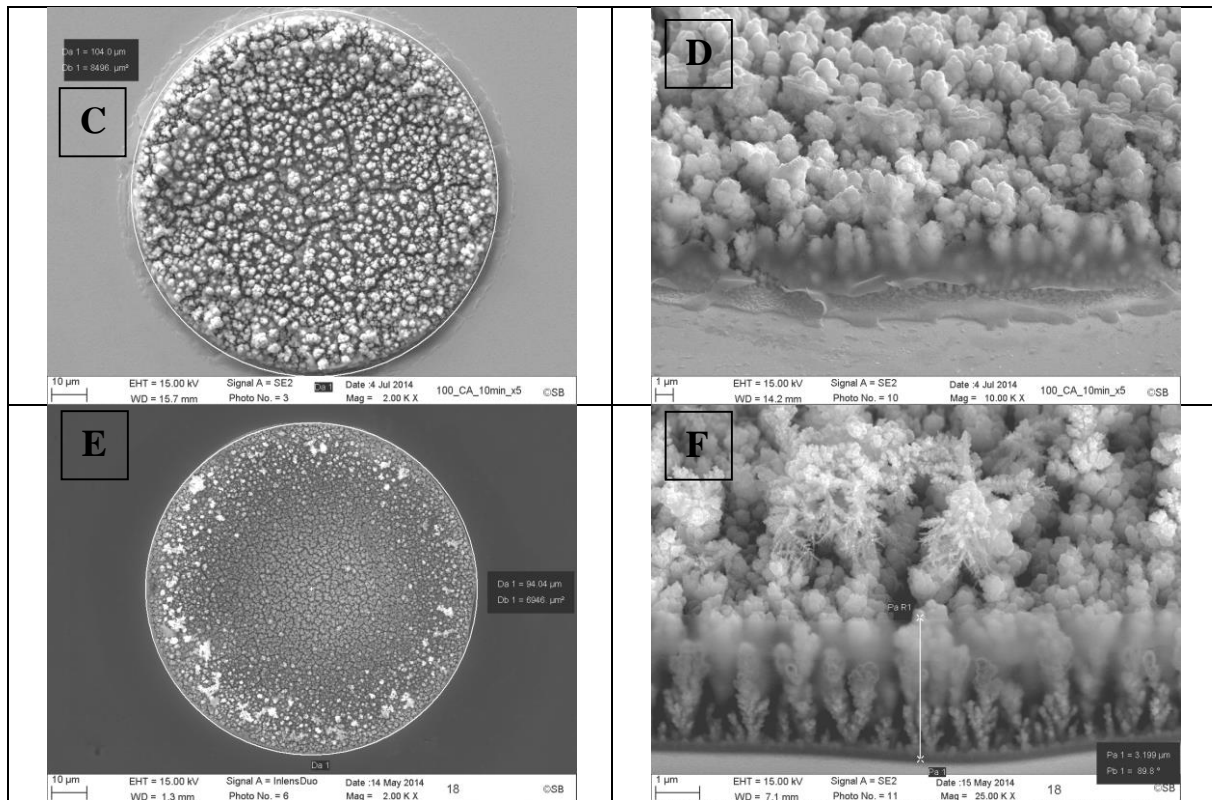


Figure V-16 : Images MEB de surface (A, C, E) et de profil (B, D, F) des dépôts réalisés sur un substrat comprenant un réseau de microélectrode de Mo de 100 μm de diamètre dans la solution standard (A, B) et les solutions diluées par 5 (C, D) et par 10 (E, F) après électrolyse de 10 min à -1.0 V/MSE.

Le dépôt réalisé dans la solution standard est semblable à celui présenté dans le paragraphe 4.2. Le dépôt est craquelé et présente un phénomène de bord et une croissance latérale importante (dépôt de 140 μm de diamètre au lieu de 100 μm). On constate en revanche que les dépôts réalisés dans la solution diluée par 5 et par 10 ne présentent pas de phénomènes de bord. Les dépôts ont également un diamètre de 100 μm ce qui indique que la croissance latérale du dépôt est également atténuée par la dilution de l'électrolyte. L'image MEB de surface du dépôt réalisé dans l'électrolyte dilué par 5 (image C, Figure V-16) montre que le dépôt présente toujours des craquelures ce qui pourrait provoquer un éclatement du dépôt lors de l'étape de recuit. De profil (image D, Figure V-16), l'image MEB montre que le dépôt est poreux avec la présence de dendrites épaisses et rapprochées. Dans l'électrolyte dilué par 10 (image E, Figure V-16), le dépôt ne présente pas de craquelures. De profil (image F, Figure V-16), le dépôt se présente sous forme de fines dendrites et espacées, ce qui explique l'absence de craquelures, liée à l'absence de contrainte dans le dépôt.

La Figure V-17 présente l'évolution de la vitesse de croissance des dépôts en fonction du taux de dilution de l'électrolyte.

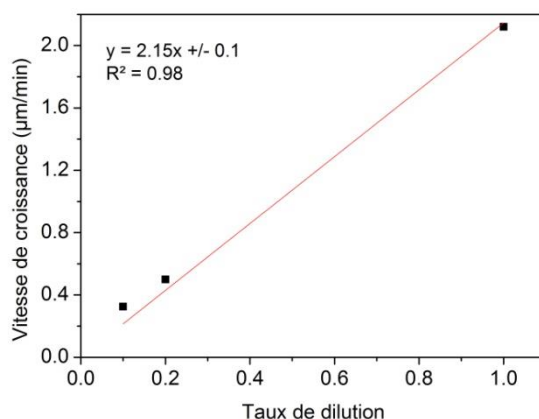


Figure V-17 : Evolution de la vitesse de croissance des dépôts en fonction du taux de dilution de l'électrolyte.

Les vitesses de croissance des dépôts réalisés dans l'électrolyte standard et dans l'électrolyte dilué par 5 et par 10 sont de 2.1, 0.5 et 0.32 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement. Celles-ci évoluent linéairement avec le taux de dilution tout comme la densité de courant observée dans la Figure V-15 (en accord avec les Équation V-20 et Équation V-21). On pourrait donc prédire une vitesse de croissance en fonction du taux de dilution de l'électrolyte ou en fonction de la densité de courant mesurée à -1.0 V/MSE.

La Figure V-18 présente l'évolution des rapports de cuivre (courbe noire) et de gallium (courbe rouge) en fonction de l'épaisseur des dépôts réalisés dans la solution standard et dans les solutions diluées par 5 et par 10.

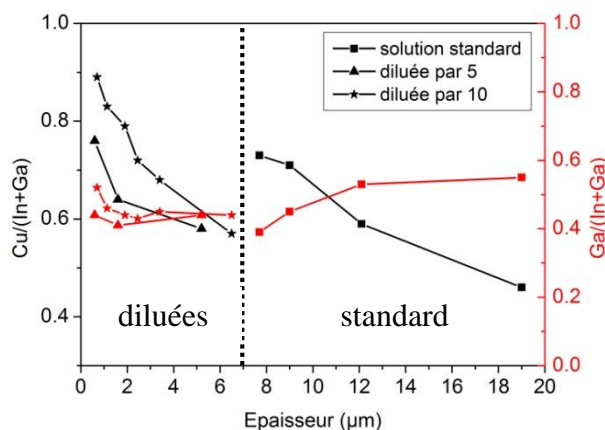


Figure V-18 : Rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) en fonction de l'épaisseur des dépôts réalisés dans la solution standard et les solutions diluées par 5 et par 10.

On constate une diminution du rapport de cuivre et une légère augmentation du rapport de gallium avec l'épaisseur des dépôts, comme observé précédemment dans un électrolyte non dilué. Il pourrait être donc possible de prédire la composition du précurseur d'oxyde de CIG en fonction de l'épaisseur du dépôt et de la concentration de l'électrolyte utilisé pour le dépôt.

Seuls les dépôts réalisés dans l'électrolyte dilué par 10 ne présentent aucune craquelure. Ils présentent également un phénomène de bord et une croissance latérale très atténués. Dans la suite, les dépôts localisés d'une couche d'oxyde de CIG se feront dans cette solution.

5.2. Influence de la taille des microélectrodes

Nous allons étudier l'influence de la taille des microélectrodes pour un électrodépôt dans la solution diluée 10 fois.

La Figure V-19 présente les transitoires de courant des dépôts réalisés sur des substrats comprenant un réseau de microélectrodes de 100 μm (courbe noire), 50 μm (courbe rouge) et 25 μm de diamètre (courbe bleue) dans la solution diluée par 10 (Figure V-19 A) et la densité de courant expérimentale à environ 200 secondes de dépôt et théorique en fonction du rayon des microélectrodes (Figure V-19 B).

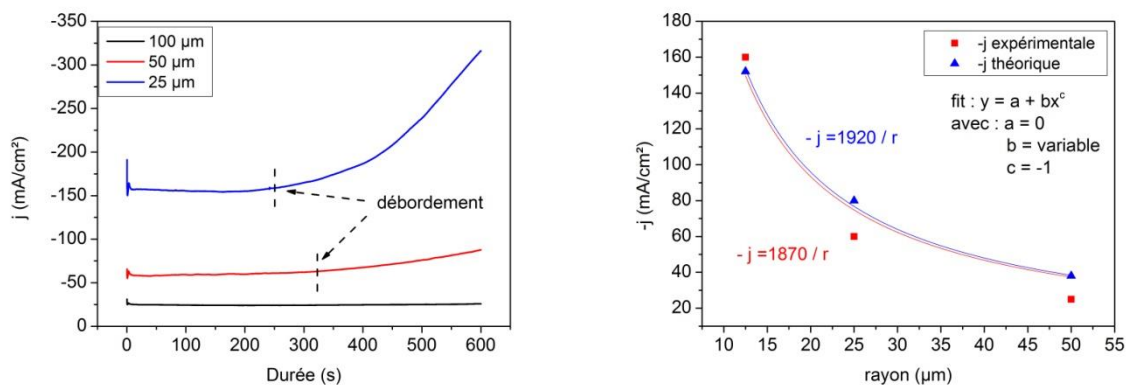


Figure V-19 : (A) Transitoires de courant des dépôts réalisés sur des substrats comprenant un réseau de microélectrodes de Mo de 25 (courbe bleue), 50 (courbe rouge) et 100 μm de diamètre (courbe noire) enregistrés dans la solution diluée par 10. (B) Evolution de la densité de courant relevée à 200 s (courbe rouge) et théorique (courbe bleue) en fonction du rayon des microélectrodes.

Les courbes de la Figure V-19 A montrent une augmentation de la densité de courant en diminuant la taille des microélectrodes. La courbe de la Figure V-19 B montre que la densité de courant semble évoluer en $1/r$ avec la taille des microélectrodes. Ceci est en accord avec les Équation V-20 et Équation V-21 qui montrent que la densité de courant enregistrée sur une microélectrode disque est inversement proportionnelle au rayon des microélectrodes. La Figure V-19 A montre que les densités de courant sont constantes au début de l'enregistrement, puis augmentent fortement à partir de 250 secondes pour les microélectrodes de 25 μm de diamètre (courbe bleue, Figure V-19 A) et 325 secondes environ pour les microélectrodes de 50 μm de diamètre (courbe rouge, Figure V-19 A). Comme expliqué précédemment, cette augmentation de la densité de courant correspond au débordement du dépôt en dehors des microélectrodes. On constate que, plus on diminue la taille des microélectrodes, plus la densité de courant augmente précocement, en d'autres termes que le dépôt déborde des plots rapidement. La diminution de la taille des microélectrodes favorise la diffusion hémisphérique des espèces électroactives. La quantité de matière à l'électrode est donc plus grande ce qui engendre une augmentation en $1/r$ de la densité de courant. En effet, le **Tableau V-1**, présenté dans la partie

bibliographique (paragraphe 2), montre un paramètre η des espèces présentes dans l'électrolyte supérieur à 6 lorsque le rayon de la microélectrode disque est inférieure à 25 μm , ce qui indique que les espèces diffusent selon un régime hémisphérique. Ce régime est d'autant plus important que la taille de la microélectrode diminue.

Le Tableau V-3 présente les densités de courant théoriques calculées à l'aide de l'Équation V-21. Les densités de courant expérimentales sont également présentées dans la Figure V-19 B.

Tableau V-3 : Densités de courants théoriques calculées pour chaque espèce électroactive présente dans la solution standard diluée par 10 pour des rayons de microélectrodes de 50, 25 et 12.5 μm .

Espèces	Concentration (mmol.l ⁻¹)	Coefficient de diffusion (x10 ⁻⁵ cm ² .s ⁻¹)	Rayon (μm)		
			50	25	12.5
	1/10		50	25	12.5
NO ₃ ⁻ total	23.1	1.9	37	73.5	147
H ⁺	16	9.35	0	0	0
Cu ²⁺	1.3	0.71	0.46	0.91	1.8
In ³⁺	2	0.37	0.55	1.1	2.2
Ga ³⁺	1.5	0.23	0.25	0.5	1.0
Total			38.1	76	152
<i>j exp</i>			24.7	60	160

Dans cette étude, seul le rayon des microélectrodes change. L'évolution en $1/r$ de l'Équation V-21 indique qu'à chaque diminution par 2 du rayon des microélectrodes, la densité de courant théorique est multipliée par deux. La densité de courant théorique calculée pour chacune des différentes tailles de microélectrodes choisies pour cette étude correspond à la densité de courant expérimentale avec +/- 10 mA.cm⁻² de différence environ (Tableau V-3). Les densités de courant expérimentale et théorique ont été modélisées en utilisant une équation du type $y = b/x$ avec b variable pour se rapprocher de la densité de courant limite de l'Équation V-21 (courbe rouge et bleue respectivement, Figure V-19 B). On constate que les modélisations des densités de courants théoriques et expérimentales sont relativement proches. La densité de courant expérimentale se rapproche donc de l'Équation V-21.

5.2.1. Morphologie et composition des dépôts

La Figure V-20 présente les images MEB de surface des dépôts réalisés dans la solution diluée par 10 pendant une durée de 2 min (A, C et E) et 10 min (B, D et F) sur des microélectrodes de 25 μm (A et B), 50 μm (C et D) et 100 μm de diamètre (E et F). Les images MEB ont été prises après dissolution de la résine dans de l'acétone.

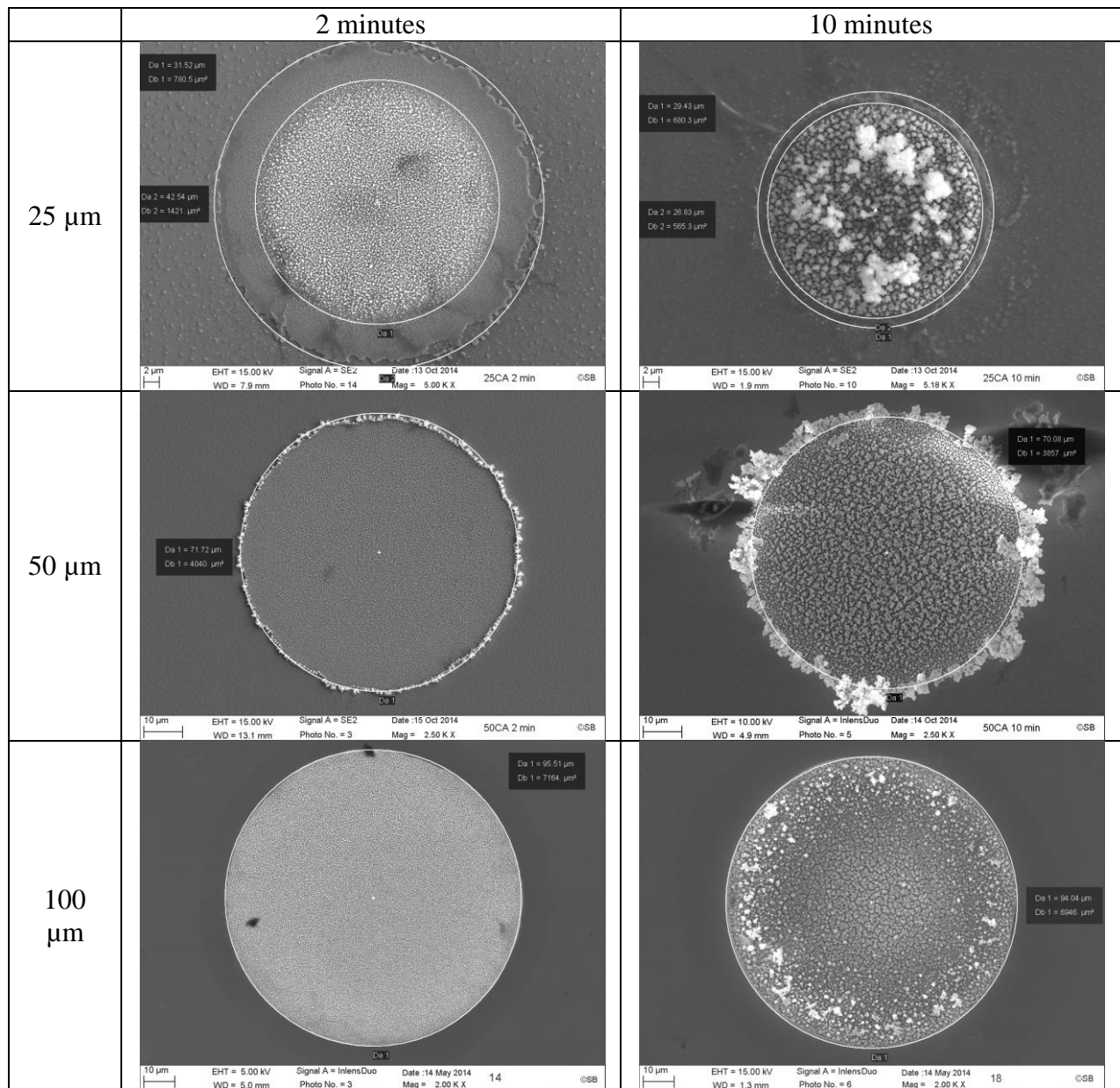


Figure V-20 : Images MEB de surface des dépôts réalisés sur des substrats comprenant un réseau de microélectrodes de Mo de 25, 50 et 100 μm de diamètre dans la solution diluée par 10 pendant 2 et 10 minutes.

Les dépôts réalisés dans la solution diluée par 10 ne présentent pas de craquelures et cela quel que soit le diamètre utilisé. Cette absence de craquelure peut être attribuée au fait que le dépôt se fait sous forme de dendrites. On constate après électrodépôt un élargissement du diamètre des microélectrodes de 25 et de 50 μm , atteignant un diamètre de 30 et 70 μm respectivement après le dépôt. Ce phénomène n'est pas constaté pour les microélectrodes de 100 μm de diamètre qui conservent leur taille après dépôt. Des phénomènes de bord sont également constatés, mais restent beaucoup plus faibles que lorsque la solution standard est utilisée. Ce phénomène de bord, ainsi que la croissance latérale des dépôts, s'expliquent par l'amplification de la diffusion hémisphérique des espèces électroactives avec la diminution de la taille des microélectrodes, comme expliqué précédemment. En effet, la diffusion hémisphérique ne dépend pas de la concentration des espèces électroactives présentes en solution.

La Figure V-21 présente l'évolution de la vitesse de croissance des dépôts, mesurée par profilométrie, en fonction du diamètre des microélectrodes.

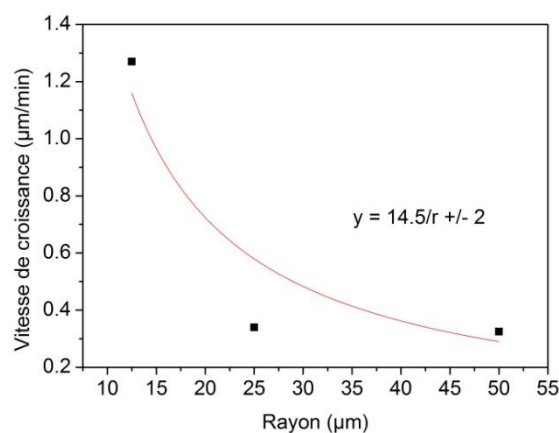


Figure V-21 : Evolution de la vitesse de croissance des dépôts en fonction du rayon des microélectrodes.

Les vitesses de croissance des dépôts réalisés sur des microélectrodes de 25 μm, 50 μm et 100 μm de diamètre dans l'électrolyte dilué par 10 sont de 1.3, 0.34 et 0.32 μm.min⁻¹ respectivement. Les vitesses de croissance évoluent en 1/r tout comme la densité de courant observée dans la Figure V-19. On retrouve donc une relation directe entre vitesse de croissance et densité de courant avec le rayon des microélectrodes.

La Figure V-22 présente l'évolution des rapports de cuivre (courbe noire) et de gallium (courbe rouge) en fonction de l'épaisseur des dépôts réalisés dans la solution diluée par 10 sur des microélectrodes de 25, 50 et 100 μm de diamètre.

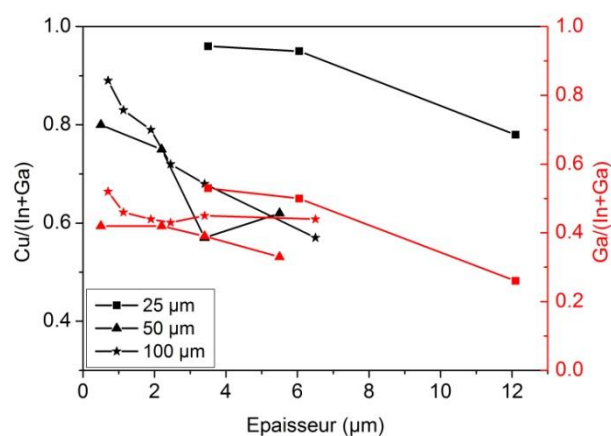


Figure V-22 : Rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) en fonction de l'épaisseur des dépôts réalisés dans la solution standard diluée par 10 sur des microélectrodes de Mo de 25, 50 et 100 μm de diamètre.

On constate une diminution des rapports de cuivre et de gallium qui est due à une augmentation du pourcentage atomique de l'indium avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. En effet, le taux de cuivre diminue comme précédemment. Le taux de gallium diminue également, contrairement à ce qui a été observé dans les Figure V-13 et Figure V-18. A des

durées de dépôt très long, la diffusion hémisphérique de l'indium prédominerait devant celle du gallium et pourrait expliquer cette évolution (voir **Tableau V-1**).

5.3. Traitements thermiques et réalisation de dispositifs photovoltaïques

5.3.1. Electrodeposition et recuit réducteur

Un recuit réducteur a été réalisé sur des dépôts localisés de 100 μm de diamètre réalisés dans la solution diluée par 5. Il a été réalisé à 520°C pendant 30 minutes sous un flux continu de dihydrogène pur.

La Figure V-23 présente l'image MEB de surface du dépôt réalisé pendant une durée de 10 minutes (A) et le dépôt après recuit réducteur à différents grossissements (B, C et D).

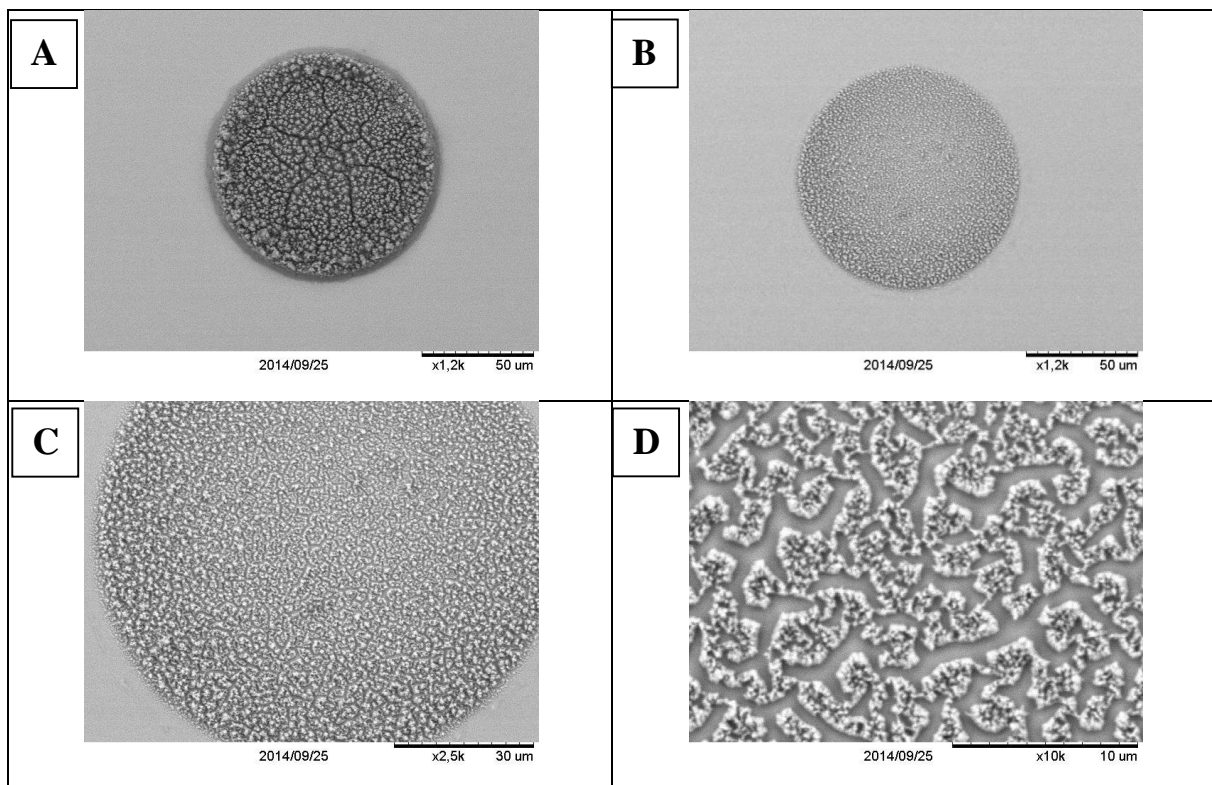


Figure V-23 : Images MEB de surface d'un dépôt réalisé dans la solution standard diluée par 5 après électrodeposition (A) et après recuit réducteur à 520°C pendant 30 minutes sous un flux continu de dihydrogène pur à différents grossissements (B, C et D).

Comme observé dans le paragraphe 5.1.2, le dépôt présente des craquelures lorsqu'il est réalisé dans l'électrolyte dilué par 5. Une contraction de volume du dépôt après recuit réducteur est observée, comme le montrent les images MEB B, C et D de la Figure V-23. Cette contraction de volume provoque l'éclatement du dépôt. Ceci motive l'utilisation de l'électrolyte dilué par 10 pour l'électrodeposition localisée d'une couche d'oxyde de CIG.

Dans la suite de cette étude, des dépôts ont été réalisés dans la solution diluée par 10 sur un substrat comprenant un réseau de microélectrodes de 100 μm de diamètre pendant une durée

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

de 6 minutes. Des traitements thermiques, réducteur et sélénisant, ont été effectués sur ces dépôts dans le but de réaliser des dispositifs photovoltaïques

La Figure V-24 présente les images MEB de surface et de profil des dépôts après électrodeposition (A et B) et après un recuit sous un flux continu de dihydrogène pur à 520 °C pendant 30 minutes (C et D).

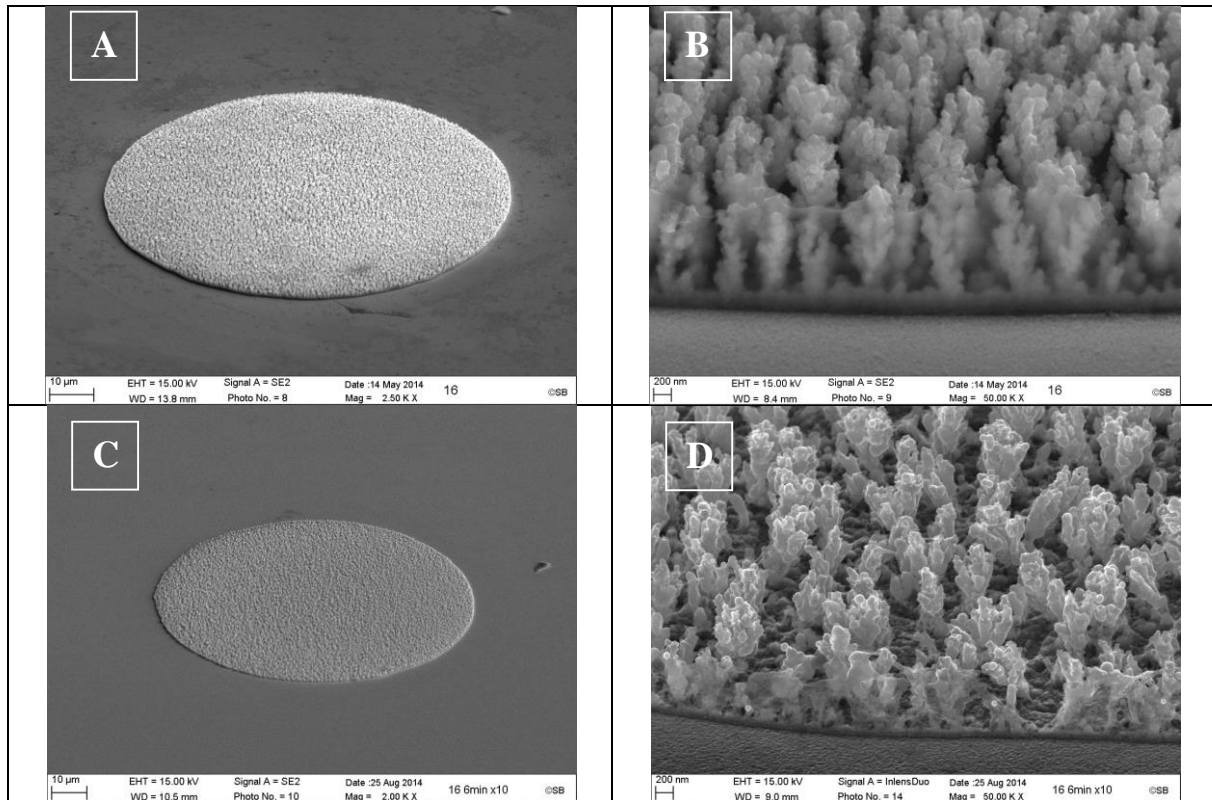


Figure V-24 : Images de profil d'un dépôt réalisé sur un substrat comprenant un réseau de microélectrodes de 100 µm de diamètre dans la solution standard diluée par 10 pendant 6 minutes après électrodeposition (A, B) et après recuit réducteur (C, D).

L'image MEB Figure V-24 A montre un dépôt électrochimique homogène, sans craquelures et sans phénomène de bords, d'un diamètre de 100 µm ce qui indique l'absence de croissance latérale. L'image MEB Figure V-24 B montre un dépôt d'oxyde de cuivre, indium et gallium dendritique dont l'épaisseur, mesurée par profilométrie, est égale à 1.9 µm. Après recuit réducteur, le dépôt conserve son aspect initial, comme le montre l'image MEB Figure V-24 C. Aucun éclatement du dépôt n'est constaté. On observe en revanche que le recuit réducteur n'a pas permis la fonte complète des dendrites (Figure V-24 D). En effet, on s'attendait à la disparition des dendrites car le recuit réducteur d'un précurseur d'oxyde de CIG déposé sur une électrode de grande surface conduit à un alliage métallique qui fond et s'étale sur le molybdène, comme observé dans le paragraphe 2 du chapitre IV. Les dendrites sont toujours présentes et ont une épaisseur de 450 nm.

Le Tableau V-4 présente les pourcentages atomiques de cuivre, d'indium et de gallium et les rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga), mesurés par EDX, des dépôts avant et après recuit réducteur.

Tableau V-4 : Pourcentage atomique du cuivre, indium et gallium et rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) des dépôts avant et après recuit réducteur.

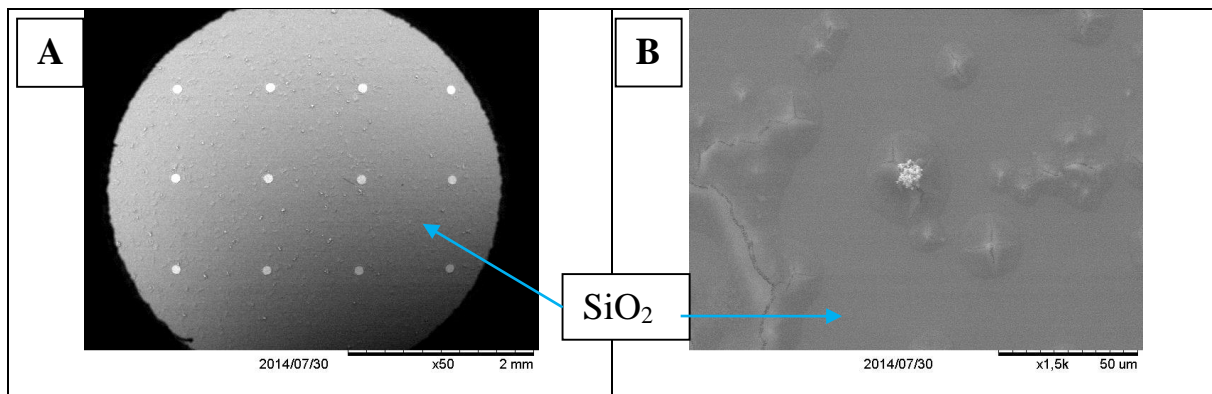
	%at. Cu	%at. In	%at. Ga	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Electrodepôt	44.2	31.4	24.4	0.79	0.44
Recuit H ₂	61.2	17.5	21.3	1.6	0.55

Le Tableau V-4 montre une augmentation du pourcentage atomique du cuivre et une forte diminution du pourcentage atomique de l'indium après recuit réducteur à 520 °C, engendrant une augmentation des rapports de cuivre et de gallium. Ce résultat indique qu'une perte d'indium a lieu lors de l'étape de recuit, qui pourrait se faire par évaporation. L'analyse EDX met en évidence l'absence d'oxygène après recuit réducteur ce qui semble indiquer que la réduction est complète.

5.3.2. Recuit sélénisant et dispositif photovoltaïque

Afin de procéder au recuit sélénisant et à la réalisation d'un dispositif photovoltaïque complet, des electrodepôts ont été réalisés dans la solution diluée par 10 en utilisant le deuxième type de substrat présenté dans le paragraphe 3.1, constitué d'un réseau de microélectrodes de 100 µm de diamètre dans un template de SiO₂. Un recuit réducteur à 520 °C pendant 30 minutes a été réalisé, suivi d'un recuit sélénisant à 560 °C pendant une heure dans les mêmes conditions que les sélénisations de précurseur de CIG métallique sur macroélectrodes présenté dans le chapitre IV.

La Figure V-25 présente les images MEB de surface des dépôts après sélénisation à 560°C à différents grossissements.



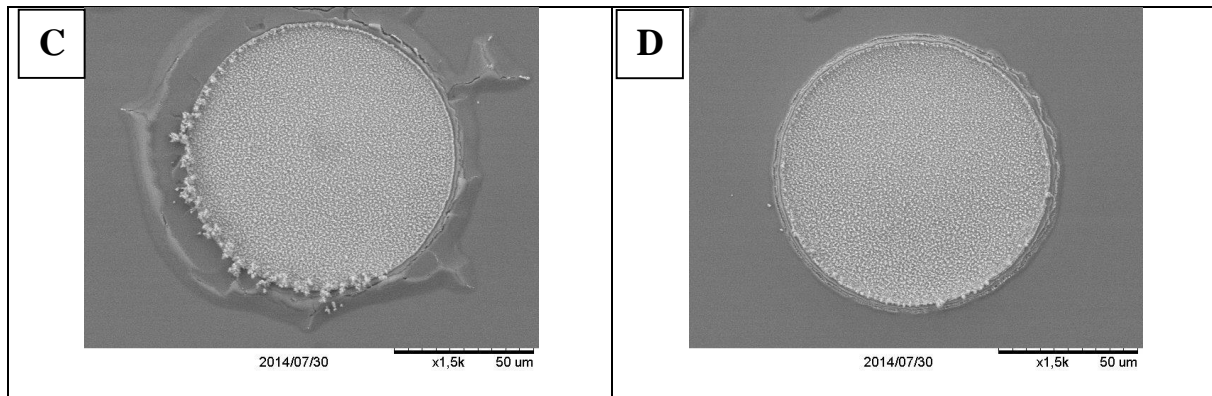


Figure V-25 : Images MEB de surface du masque de SiO₂ et de l'absorbeur après sélénisation.

L'image MEB Figure V-25 A présente un ensemble de microélectrodes de 100 µm de diamètre espacées de 1 mm, après sélénisation. On constate que le masque de SiO₂ apparaît rugueux après sélénisation. L'image MEB Figure V-25 B présente l'aspect du masque de SiO₂ entre les microcellules. On observe la présence de fissures après recuit. Cette détérioration est liée à la non étanchéité du masque de SiO₂ qui permet la diffusion du sélénium et engendre la formation de MoSe₂ sous la couche de SiO₂. La croissance de MoSe₂ provoque un décollement et la détérioration du masque de SiO₂, car le MoSe₂ provoque une augmentation de volume locale. Le masque de SiO₂ est également détérioré autour de certaines microcellules (Figure V-25 C), d'autres le sont un peu moins (Figure V-25 D). Dans l'ensemble, les dépôts apparaissent uniformes et sans craquelures, avec néanmoins des effets de bord visibles sur certaines microélectrodes.

Afin de compléter les cellules, des couches de CdS et de ZnO :Al ont été déposées par CBD et par pulvérisation cathodique respectivement sur le substrat. Les microcellules sont alors connectées en parallèle entre elles. L'étape suivante consiste à les isoler électriquement. Cette étape est présentée par les images enregistrées à l'aide d'un microscope optique de la Figure V-26.

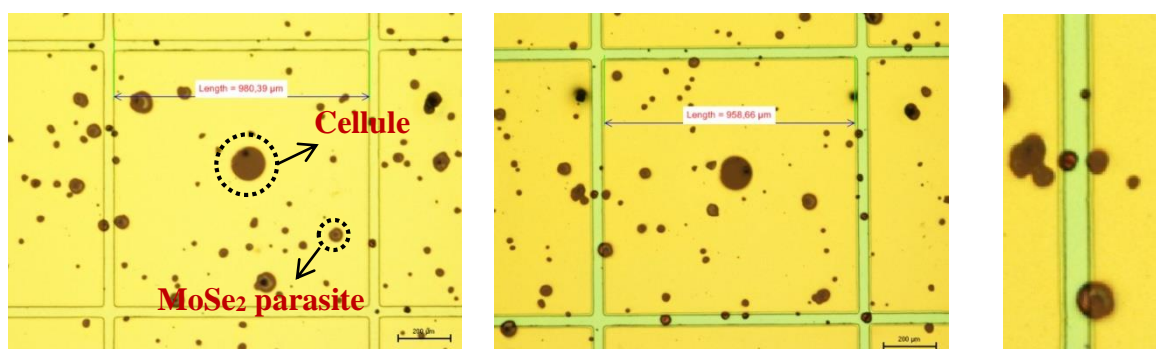


Figure V-26 : Images enregistrées par microscopie optique après dépôt d'une résine photosensible et après structuration par photolithographie avant (A) et après gravure du ZnO :Al dans une solution de HCl (B).

La première étape consiste à déposer une résine structurée par photolithographie pour obtenir un réseau de carrés de résine de 980 µm de côté centré sur chacune des microcellules (Figure V-26 A). L'échantillon est ensuite immergé dans une solution de HCl ($5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹) pendant 30 secondes. Cette étape a pour objectif de dissoudre la couche de ZnO:Al non protégée dans les rainures du masque (de 20 µm de large) (Figure V-26 B et C). Après gravure de la fenêtre avant de ZnO:Al, la résine est dissoute dans l'acétone, et les microcellules se retrouvent

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

isolées électriquement. La Figure V-26 montre les microcellules aux centres des carrés de ZnO:Al. On constate également la présence de taches réparties sur la surface. Ces taches correspondent au MoSe₂ formé au niveau des défauts du masque de SiO₂.

La Figure V-27 présente des images MEB d'un ensemble de microcellules après l'isolation électrique des microcellules (A), d'une microcellule complète (B) et une coupe transverse d'une microcellule à différents grossissements (C et D). Cette coupe transverse a été réalisée en rayant l'échantillon à l'aide d'un scalpel.

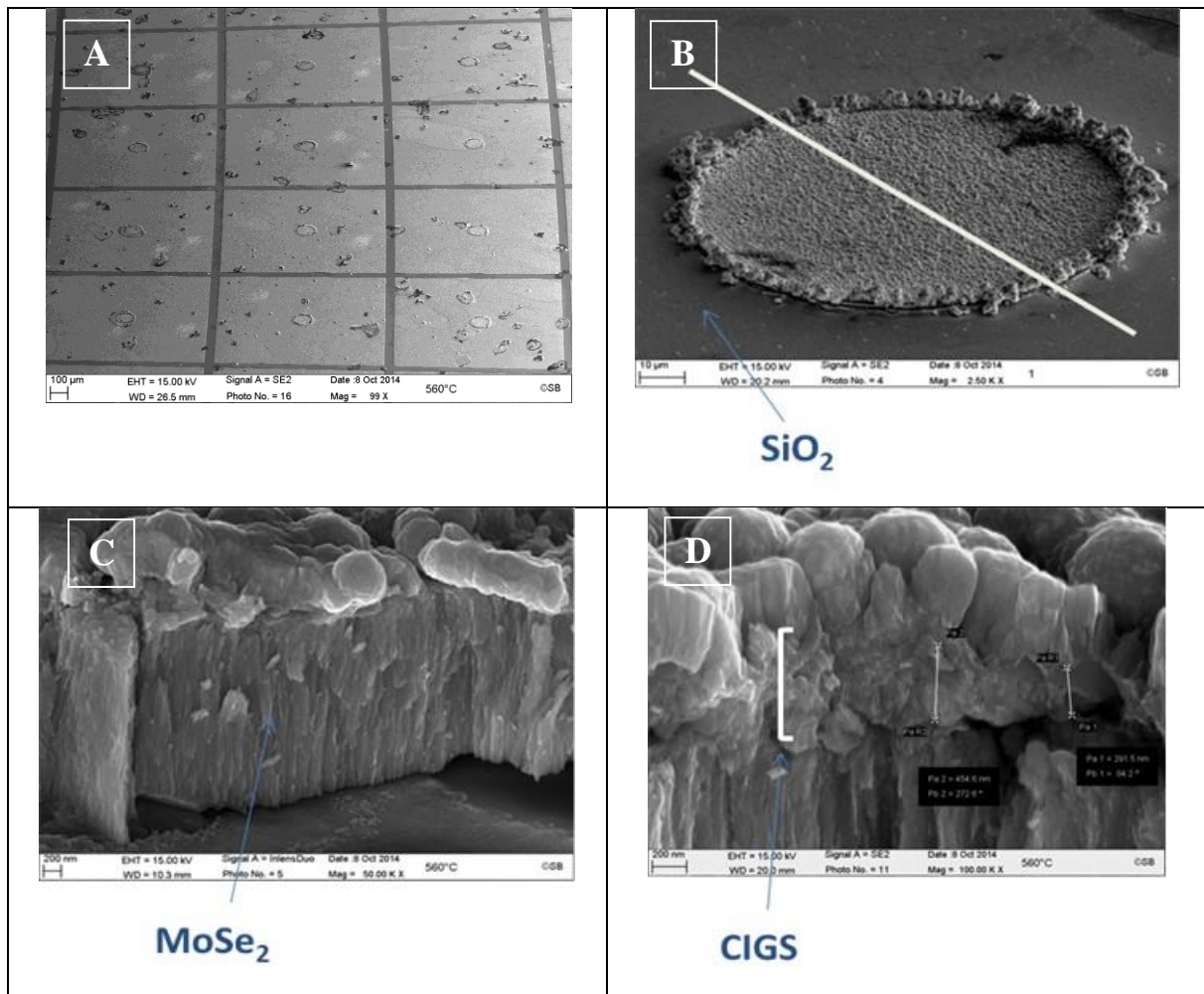


Figure V-27 : Images MEB d'un ensemble de microcellules de 100 µm de diamètre (A), d'une microcellule (B) et d'une coupe transverse d'une microcellule (C et D).

L'image MEB (Figure V-27 A) montre la surface de l'échantillon de microcellules. On aperçoit, en plus des microcellules, les défauts du masque de SiO₂ laissant apparaître la formation de MoSe₂. La coupe transverse d'une microcellule (image MEB C, Figure V-27) montre une forte sélénsation du molybdène avec une épaisseur de MoSe₂ de 2.5 µm et met en évidence une fine couche de CIGS de 450 nm d'épaisseur entre le MoSe₂ et la fenêtre avant de CdS/ZnO :Al. La faible épaisseur et la morphologie dendritique du dépôt initial est à l'origine de la faible épaisseur de CIGS obtenu après sélénsation. Cette formation dendritique n'apporte pas suffisamment de matière pour obtenir une microcellule de CIGS de 2 µm d'épaisseur. Elle doit également être la cause de la forte sélénsation du molybdène via la diffusion facilitée du sélénium entre les dendrites. La forte sélénsation du Mo peut également s'expliquer par une

Chapitre V. Electrodepôt localisé d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

diffusion hémisphérique du Se à la surface des microdepôts pendant le recuit, comme observé lors de l'électrodepôt. L'analyse de composition de la microcellule, présentée dans le Tableau V-5, confirme la forte sélénisation du Mo avec une molécularité de sélénium très élevée (2.6). On observe également une diminution du taux de cuivre et un taux de gallium identique par rapport à l'échantillon après recuit réducteur.

Tableau V-5 : Composition et rapports de la microcellule de CIGS après sélénisation à 560°C.

	%at. Cu	%at. In	%at. Ga	%at. Se	CGI	GGI	2Se/(Cu+3In+3Ga)
560°C	35.7	14.1	17.5	32.7	1.13	0.55	2.6

La caractérisation optoélectronique des cellules a été réalisée à l'aide d'un laser de 532 nm avec différentes puissances. La Figure V-28 présente les courbes courant-tension de la meilleure cellule, enregistrées sous 1, 155 et 240 soleils, respectivement. Les différentes caractéristiques de ces courbes sont regroupées dans le

Tableau V-6.

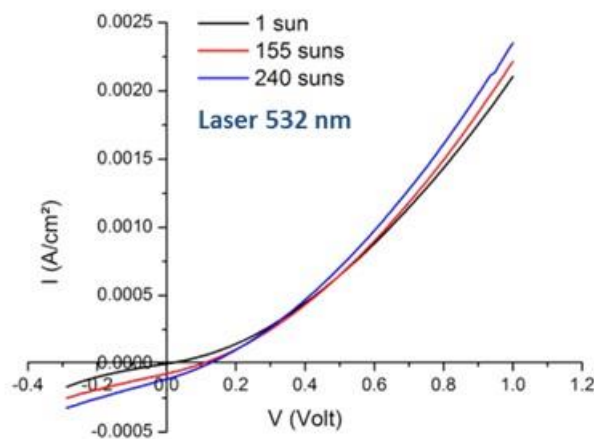


Figure V-28 : Courbes courant-tension de la meilleure microcellule sous 1, 155 et 240 soleils mesurées à l'aide d'un laser de 532 nm.

Tableau V-6 : Caractéristiques optoélectroniques de la meilleure microcellule sous 1, 155 et 240 soleils.

Sun	Eff (%)	V _{oc} (mV)	j _{sc} (A.cm ⁻²)
1	> 0	25	9,0.10 ⁻⁷
155	> 0	116	7,4.10 ⁻⁵
240	1.4	129	1,1.10 ⁻⁴

Dans la grande majorité des cas, les microcellules se comportent comme des diodes avec un rendement de conversion photovoltaïque strictement supérieur à 0. Pour la meilleure microcellule, l'effet de la concentration lumineuse engendre une augmentation du Voc et du jsc. Un rendement de 1.4 % avec un Voc de 129 mV et un jsc de 0.11 mA.cm^{-2} a été obtenu sous 240 soleils. Ce faible résultat est dû en partie à la faible épaisseur de CIGS obtenu après sélénisation. En particulier la collecte du courant est très faible, due en partie à une faible absorption à cause de l'épaisseur de l'absorbeur. La mauvaise composition de l'absorbeur, la présence de défauts pourraient également être à l'origine du faible rendement obtenu. L'obtention d'une diode reste néanmoins un premier résultat positif. L'optimisation du procédé de dépôt électrochimique permettra l'amélioration des propriétés optoélectroniques des microcellules.

6. Conclusion

L'étude électrochimique a permis de mettre en évidence une vitesse de croissance en fonction de la concentration de l'électrolyte et de la taille des microcellules, avec une corrélation directe entre la vitesse de dépôt et la densité de courant mesurée. Une croissance trop rapide du dépôt engendre des microcellules craquelées et légèrement décollées ce qui pose problème pendant l'étape de recuit réducteur. La dilution de l'électrolyte permet de diminuer la vitesse de croissance des dépôts et conduit à une morphologie dendritique (sans décollement et sans craquelure).

L'évolution proportionnelle de la densité de courant en fonction de la concentration de l'électrolyte et inversement proportionnelle au rayon des microélectrodes indique que le processus de diffusion des espèces se comporte comme dans le cas d'une microélectrode disque. Cette étude montre également une différence de vitesse de croissance des dépôts d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga en fonction de la concentration de l'électrolyte et/ou du diamètre des microélectrodes. Cette évolution est en accord avec les densités de courant mesurées.

Le dépôt d'un précurseur d'oxyde de cuivre, indium et gallium dendritique permet un relâchement des contraintes et d'éviter une contraction de volume, et donc un éclatement du dépôt, lors de son recuit réducteur. La réalisation de dispositifs photovoltaïques sur des précurseurs dendritiques mène après sélénisation à un absorbeur CIGS beaucoup trop fin (450 nm). Le rendement de conversion photovoltaïque atteint seulement 1.4 % sous 240 soleils. L'obtention de dendrites plus rapprochées et plus épaisses pourrait permettre d'obtenir un absorbeur plus épais après sélénisation. On peut donc constater que les résultats obtenus sont très en retrait par rapport à ceux attendus. Il semble que les conditions de dépôt dans des conditions de confinement dans la configuration microcellules soient profondément modifiées par rapport aux conditions de dépôt sur toute la surface. Ce résultat n'est pas en soi surprenant dans la mesure où le dépôt électrochimique localisé s'accompagne de profonde modification des cinétiques des étapes élémentaires en particulier les étapes limitées par la diffusion à partir de la solution tandis que les étapes contrôlées par la cinétique de surface varient moins. Le fait

Chapitre V. Electrodeposition localisée d'oxyde/hydroxyde de CIG et recuit pour la réalisation de microcellules

que le mécanisme de dépôt mette en œuvre plusieurs éléments métalliques et chimiques et des étapes intermédiaires associées à la réaction de réduction des ions nitrates comme nous l'avons montré dans le chapitre III rend les choses encore plus complexes vis-à-vis d'une réaction électrochimique simple. Il est clair que d'autres expériences complémentaires, que nous n'avons pu réaliser au cours de ce travail, seront nécessaires pour maîtriser les dépôts de microcellules. Cependant, l'évolution des caractéristiques en fonction des conditions de dépôt, en particulier l'utilisation de bains dilués, montrent que cet objectif est réalisable. Un autre résultat qui va dans le même sens est l'utilisation de dépôt en plusieurs étapes en particulier le dépôt d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium sur cuivre métallique. Celui-ci est présenté en annexe.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce travail ont permis de montrer l'avantage du co-électrodépôt d'oxyde/hydroxyde de cuivre, d'indium et de gallium par rapport au co-électrodépôt métallique, pour la synthèse du composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Des rendements de conversion photovoltaïque jusqu'à 11.9% ont été obtenus par ce procédé au cours de la thèse.

Dans une première partie, le mécanisme réactionnel de l'électrodépôt d'une couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, d'indium et de gallium a été étudié à l'aide d'une électrode disque-anneau. Différentes études voltammétriques ont été réalisées. Dans une solution acide (pH 1.8) contenant un électrolyte support de perchlorate de sodium ou de sulfate de sodium, seule la réduction des protons en dihydrogène a lieu sur le disque de platine. Le dihydrogène formé est détecté et réoxydé à l'anneau lorsqu'il est polarisé à -0.2 V/MSE . Le même phénomène est observé lorsque la solution est composée de nitrate de sodium. Ce résultat indique que les nitrates ne se réduisent pas sur platine. En présence de nitrate de cuivre dans l'électrolyte, l'analyse disque-anneau montre que le dépôt est initié par la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique en passant par un intermédiaire réactionnel de Cu^+ . De plus, cette analyse montre l'absence de détection de dihydrogène à l'anneau dans la gamme de potentiel de la réduction de H^+ . Cette analyse confirme qu'en présence d'ions Cu^{2+} dans l'électrolyte, la réduction des nitrates devient possible. Elle montre également que les protons participent à la réduction des nitrates.

Dans un électrolyte acide de sulfate de sodium et de nitrate de cuivre, la diminution progressive de la détection du dihydrogène à l'anneau ($E_{\text{fixe}} = -0.2 \text{ V/MSE}$) jusqu'à une disparition complète lorsque les nitrates sont en excès par rapport aux protons confirme que les protons participent à la réduction des nitrates. Dans un électrolyte de nitrate de sodium et de cuivre, l'augmentation du courant de réduction des nitrates sur le disque avec la diminution du pH de la solution confirme que cette réaction est bien limitée par la diffusion des protons. Cette réaction de réduction génère une augmentation du pH à la surface de l'électrode. La présence d'un courant de réduction et d'oxydation à l'anneau polarisé à -0.2 V/MSE et à $+0.4 \text{ V/MSE}$ respectivement dans la gamme de potentiel de réduction des ions NO_3^- indique qu'il s'agit de la détection d'intermédiaire et de produit réactionnel de la réduction des nitrates sur le disque. La quantité de produit formé sur le disque augmente en diminuant le pH de la solution au même titre que la quantité d'ions nitrates réduits sur le disque augmente. Une étude voltammétrique en milieu nitrite de sodium montre que les ions nitrites s'oxydent sur platine en milieu acide et alcalin à $+0.4 \text{ V/MSE}$. Cette étude montre également que le peroxyde d'azote NO_2 se réduit sur platine en milieu alcalin à -0.2 V/MSE . Ainsi, la réduction des nitrates avec les protons conduit à la formation d'ions nitrites, en passant par le peroxyde d'azote NO_2 comme intermédiaire réactionnel. A des potentiels plus négatifs, une augmentation des courants de réduction et

d'oxydation à l'anneau polarisé à -0.2 et à +0.4 V/MSE respectivement est observée, ce qui indique que la quantité de NO_2 et d'ions NO_2^- produits sur le disque augmente. Or, la réduction des ions nitrates en nitrites est déjà limitée par la diffusion des protons dans cette gamme de potentiel. Il s'agit donc de la réduction des nitrates en nitrites avec l'eau. Cette réaction génère des ions hydroxydes qui participent également à l'augmentation du pH à la surface de l'électrode.

L'étude des solutions composées de nitrate de sodium, de nitrate de cuivre, de nitrate d'indium ou de gallium confirme que la précipitation des hydroxydes $\text{In}(\text{OH})_3$ et GaOOH a lieu sous contrôle diffusionnel des ions In^{3+} et Ga^{3+} . L'augmentation de la quantité d'ions NO_2^- et de NO_2 produits sur le disque lors de la précipitation des hydroxydes d'indium et de gallium confirme que la réduction des nitrates a lieu simultanément. Le dépôt de cuivre (métallique et oxyde) et d'indium et gallium (hydroxyde) est donc limité par la diffusion de leur cation métallique respectif. La composition du précurseur d'oxyde/hydroxyde peut donc être contrôlée par la concentration des sels métalliques de cuivre, d'indium et de gallium présents dans l'électrolyte.

L'étude voltammétrique réalisée dans une solution de nitrate de sodium, de nitrate d'indium et/ou de nitrate de gallium montre que la réduction des nitrates peut avoir lieu sur molybdène et sur platine en absence d'ions Cu^{2+} dans l'électrolyte. Ce résultat est confirmé par la réalisation d'un dépôt d'une couche transparente d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium sur molybdène présenté en annexe. Ainsi, cette étude montre que la réduction des ions nitrates peut avoir lieu sur molybdène si l'électrolyte contient un cation métallique. L'adsorption des ions Cu^{2+} , In^{3+} et Ga^{3+} à la surface de l'électrode de molybdène permettrait la réduction des ions nitrates. En leur absence, l'adsorption des protons bloquerait l'adsorption des ions nitrates empêchant ainsi leur réduction électrochimique.

Une étude de la nucléation et de la croissance de la couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, d'indium et de gallium afin de mieux comprendre le mécanisme de sa formation est présentée en annexe. L'optimisation des conditions électrochimiques a permis l'obtention d'un dépôt adhérent sur l'ensemble de la surface de l'électrode.

Dans une seconde partie, la réduction de la couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, d'indium et de gallium sous un flux continu de dihydrogène dilué ou pur a été étudiée. La réduction du précurseur d'oxyde/hydroxyde sous un flux continu de dihydrogène dilué nécessite la réalisation d'un recuit de longue durée et à haute température. Ces conditions entraînent la diffusion du gallium vers la face arrière, ce dernier réagit avec le molybdène pour former le composé GaMo_3 . La formation de ce composé conduit à une diminution du taux de gallium dans le composé métallique de Cu-In-Ga.

L'utilisation de dihydrogène pur permet de diminuer la température et la durée de recuit pour la réduction complète du précurseur d'oxyde en un alliage métallique de cuivre, d'indium et de gallium. Ceci permet de réduire la formation de GaMo_3 et d'obtenir un précurseur métallique de Cu-In-Ga plus riche en gallium.

Les précurseurs métalliques obtenus après recuit réducteur ont été sélénisés. L'influence de la température, du taux de gallium et de l'incorporation de sodium par une source extérieure a été étudiée. Pour un précurseur synthétisé dans un électrolyte de nitrate de sodium, nitrate de cuivre, d'indium et de 10 mM de nitrate de gallium, la sélénisation à 550°C pendant une heure conduit à la formation de CuInSe_2 et de Cu(In,Ga)Se_2 en face arrière causée par une forte ségrégation du gallium à proximité du molybdène. L'augmentation de la température de sélénisation permet d'homogénéiser le gallium dans l'absorbeur. Il en résulte une amélioration des caractéristiques optoélectroniques, notamment avec une augmentation du gap, du Voc, et du rendement avec la température de sélénisation. Des Voc supérieurs à 500 mV et des rendements supérieurs à 11% ont été obtenus. Des précurseurs contenant différents taux de gallium ont été sélénisés à 550°C pendant une heure. Il a été montré que l'augmentation du taux de gallium initialement présent dans le précurseur métallique conduit à une meilleure homogénéisation du gallium dans le CIGS. Une augmentation du gap, du Voc et du rendement confirme l'homogénéisation du gallium dans l'ensemble de l'absorbeur. Des Voc supérieurs à 500 mV et des rendements proches de 11% ont été obtenus. Dans ces deux études, l'incorporation du gallium dans la phase Cu(In,Ga)Se_2 conduit à une diminution de la taille des cristallites.

La combinaison de l'influence de la température de sélénisation et de l'augmentation du taux de gallium a permis d'atteindre un rendement proche de 12%.

L'incorporation de sodium par une source extérieure permet aussi d'homogénéiser le gallium dans la couche CIGS. Le mélange Se et NaF conduit à la formation d'un composé de type Na_2Se_x . La formation de CuInSe_2 et CuGaSe_2 ainsi que leur interdiffusion aurait lieu avec une cinétique plus grande lorsqu'un précurseur de sélénium de type Na_2Se_x est utilisé. L'incorporation de sodium conduit à la formation d'un absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 et à une augmentation du gap, du Voc et du rendement. Des Voc supérieurs à 500 mV et des rendements supérieurs à 11% ont été obtenus. L'analyse GD-OES confirme la présence de sodium dans l'absorbeur après sélénisation.

Dans une troisième partie, l'électrodépôt localisé d'une couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, d'indium et de gallium a été étudié. Cette étude a pour objectif de réaliser des microcellules de CIGS. Dans un premier temps, les dépôts ont été réalisés dans l'électrolyte utilisé pour les dépôts sur macroélectrode ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$). Les dépôts obtenus sont craquelés, légèrement décollés, avec une vitesse de croissance de $2.1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La diffusion hémisphérique des espèces à la surface des microélectrodes conduit à des phénomènes de bord importants. La morphologie du dépôt localisé d'oxyde réalisé dans cet électrolyte conduit à un éclatement du dépôt après recuit provoqué par une contraction de volume. La dilution de la solution de dépôt permet de diminuer la vitesse de croissance et conduit à la formation d'un dépôt dendritique, sans phénomènes de bord. La densité de courant du dépôt et la vitesse de croissance évoluent linéairement avec la concentration des espèces présentes dans l'électrolyte. De plus, la densité de courant et la vitesse de croissance évoluent de façon inversement

proportionnelle au rayon de l'électrode. Ces évolutions coïncident avec l'expression de la densité de courant théorique d'une microélectrode plane.

Le recuit réducteur d'un dépôt localisé dendritique d'oxyde de Cu-In-Ga ne modifie pas sa morphologie initiale. Seule une diminution de la taille des dendrites est observée et conduit à la formation d'un précurseur métallique de faible épaisseur. De plus, une diminution de la teneur en indium a été observée après cette étape de recuit. Le précurseur a ensuite été sélénisé à 560°C pendant une heure. Une forte sélénisation du molybdène a été constatée conduisant à la formation d'un composé MoSe₂ d'une épaisseur de 2.5 µm. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une diffusion hémisphérique du sélénium à la surface du précurseur métallique comme observé lors de l'électrodépôt. Un absorbeur CIGS d'une épaisseur de 450 nm environ a été obtenu après sélénisation. Les courbes J-V de l'échantillon complété en pile montrent que les microcellules de CIGS se comportent comme une diode avec un rendement strictement supérieur à 0 sous 1 soleil, et de 1.4% sous 240 soleils.

Finalement, l'utilisation d'une électrode disque-anneau a permis de donner plus de précision sur le mécanisme de dépôt électrochimique du précurseur d'oxyde mixte de cuivre, d'indium et de gallium à travers l'identification des produits intermédiaires et réactionnels de la réduction des ions nitrates. Ce procédé peut être utilisé pour le dépôt d'une large gamme d'oxydes métalliques. L'aluminium est un matériau beaucoup moins onéreux que le gallium. Une teneur plus faible en aluminium par rapport au gallium permet d'obtenir un absorbeur avec un gap équivalent. Le remplacement du nitrate de gallium par du nitrate d'aluminium dans l'électrolyte permettrait le dépôt d'une couche d'oxyde/hydroxyde de cuivre, d'indium et d'aluminium. Le recuit réducteur et la sélénisation de ce précurseur permettraient d'obtenir un absorbeur du type Cu(In_{1-x}Al_x)Se₂.

A l'image du procédé de synthèse par co-évaporation, l'électrodépôt d'oxyde de gallium, ou de gallium métallique, à la surface du CIGS suivi d'un recuit pourrait permettre l'obtention d'un absorbeur avec un double gradient en « V » de Ga. Cette perspective permettrait d'améliorer les performances des cellules en augmentant le gap et le Voc. Une sélénisation avec une montée rapide en température ou une sélénisation en plusieurs étapes, présentées dans la partie bibliographique du Chapitre IV, du précurseur d'oxydes après recuit réducteur, permettrait d'homogénéiser le gallium dans la couche de Cu(In,Ga)Se₂. Il serait également intéressant d'effectuer une sulfuration de surface du CIGS dans l'objectif d'augmenter le gap de l'absorbeur.

Enfin, les conditions de dépôt localisé d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga doivent être optimisées pour obtenir une couche dense, sans croissance sur les bords et suffisamment épaisse (≈ 8 µm). Une étude de nucléation-croissance à différents potentiels permettrait une meilleure compréhension sur la formation du dépôt. L'influence du pH de l'électrolyte sur la morphologie des dépôts pourrait également être étudiée. De façon analogue au dépôt sur macroélectrode, une étude plus approfondie sur les lois électrochimiques régissant les dépôts sur microélectrodes

permettrait de modéliser et de prédire la teneur en cuivre, indium et gallium dans la couche d'oxyde en fonction de leur concentration respective dans l'électrolyte.

L'étape de recuit réducteur doit être optimisée. L'objectif est de réduire les micro-dépôts d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga en limitant les pertes d'indium par évaporation, et en évitant l'éclatement du dépôt. L'influence de la température, de la durée de recuit et du débit du dihydrogène pourrait être étudiée. L'étape de sélénisation doit également être améliorée. L'utilisation de couche barrière comme TiN à l'interface Mo/CIG pourrait permettre d'empêcher la sélénisation importante du Mo, tout en conservant un bon contact métallique arrière.

La nécessité de déposer localement le CIGS donne une place de premier choix aux techniques de dépôt par voie électrochimique. En effet, les techniques de dépôt sous vide, telles que la co-évaporation et la pulvérisation cathodique, ne permettent pas la réalisation de dépôt localisé de CIGS.

Références

- [1] « Publication:- Key World Energy Statistics 2014 »: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2014.html>.
- [2] « Publication:- World Energy Investment Outlook - Special Report ».: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/world-energy-investment-outlook---special-report---.html>.
- [3] A. Jäger-Waldau, European Commission, Joint Research Centre, et Institute for Energy and Transport, *PV status report 2014*. Luxembourg: Publications Office, 2014.
- [4] « Efficiency Enhancements to Define Solar PV Technology Roadmap for the Next Five Years, According to NPD Solarbuzz | Solarbuzz ».: <http://www.solarbuzz.com/News/recent-findings/efficiency-enhancements-define-solar-pv-technology-roadmap-next-five-years-acco>.
- [5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (Version 45): Solar cell efficiency tables », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, n° 1, p. 1-9, janv. 2015.
- [6] « First Solar pushes verified module efficiency to record 21.5% | PV-Tech »: http://www.pv-tech.org/news/first_solar_pushes_verified_cdte_cell_efficiency_to_record_21.5.
- [7] « ZSW: ZSW Brings World Record Back to Stuttgart »: <http://www.zsw-bw.de/en/support/press-releases/press-detail/zsw-brings-world-record-back-to-stuttgart.html>.
- [8] « Solar Frontier signs 100 MW supply deal with Welspun: pv-magazine »: http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/solar-frontier-signs-100-mw-supply-deal-with-welspun_100018632/.
- [9] « Efficiency of DSSC | Dye Sensitized Solar Cells | GCell », *G24*: <http://gcell.com/dye-sensitized-solar-cells/advantages-of-dscc/efficiency>.
- [10] « Record de rendement de conversion photovoltaïque pour la pérovskite »: <http://www.industrie-techno.com/record-de-rendement-de-conversion-photovoltaïque-pour-la-perovskite.35644>.
- [11] D. Lincot, 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, et O. Kerrec, « Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition », *Sol. Energy*, vol. 77, n° 6, p. 725-737, déc. 2004.
- [12] L. Ribeaucourt, « Electrodeposition et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011.
- [13] A. Duchatelet, « Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodeposition d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium », Thèse de doctorat, Unité de catalyse et chimie du solide, Université de Lille 1, France, 2012.
- [14] « World Energy Outlook 2014 French translation ».: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/>.
- [15] « Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018 - European Photovoltaic Industry Association »: <http://www.epia.org/news/publications/global-market-outlook-for-photovoltaics-2014-2018/>.

- [16] S. P. Energy, « Technology Roadmap », 2014.
- [17] « NREL: National Center for Photovoltaics Home Page »: <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [18] V. Fthenakis, « Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 9, p. 2746-2750, déc. 2009.
- [19] « L'indium plus résistant que l'or ».: http://www.lemonde.fr/economie/article/2011/10/08/l-indium-plus-resistant-que-l-or_1584424_3234.html.
- [20] « Amy C. Tolcin (2008). USGS Mineral Resources Program ».
- [21] M. Buchert, A. Manhart, D. Bleher, et D. Pingel, « Recycling critical raw materials from waste electronic equipment », *Freibg. Öko-Inst. EV*, 2012.
- [22] « BRGM | THE FRENCH GEOLOGICAL SURVEY ».: <http://www.brgm.eu/>.
- [23] M. Paire, L. Lombez, J.-F. Guillemoles, et D. Lincot, « Toward microscale Cu(In,Ga)Se₂ solar cells for efficient conversion and optimized material usage: Theoretical evaluation », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 3, p. 034907, 2010.
- [24] M. Paire, C. Jean, L. Lombez, T. Sidali, A. Duchatelet, E. Chassaing, G. Savidand, F. Donsanti, M. Jubault, S. Collin, J.-L. Pelouard, D. Lincot, et J.-F. Guillemoles, « Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ Electrodeposited and Co-Evaporated Devices by Means of Concentrated Illumination », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, n° 2, p. 693-696, mars 2014.
- [25] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, 1987.
- [26] K. Granath, M. Bodegaard, et L. Stolt, « The effect of NaF on Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 60, n° 3, p. 279-293, 2000.
- [27] F. Kessler, D. Herrmann, et M. Powalla, « Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 480-481, p. 491-498, juin 2005.
- [28] D. Rudmann, D. Brémaud, A. F. da Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogg, et A. N. Tiwari, « Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures », *Thin Solid Films*, vol. 480-481, p. 55-60, juin 2005.
- [29] A. Urbaniak, M. Igalson, F. Pianezzi, S. Bücheler, A. Chirilă, P. Reinhard, et A. N. Tiwari, « Effects of Na incorporation on electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂-based photovoltaic devices on polyimide substrates », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, p. 52-56, sept. 2014.
- [30] C. A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, et R. Scheer, « Transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control », *Thin Solid Films*, vol. 480-481, p. 515-519, juin 2005.
- [31] F. Pianezzi, A. Chirilă, P. Blösch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, et A. N. Tiwari, « Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier: Electronic properties of CIGS solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, n° 3, p. 253-259, mai 2012.
- [32] G. Brown, P. Stone, J. Woodruff, B. Cardozo, et D. Jackrel, « Device Characteristics of a 17.1% Efficient Solar Cell Deposited by a Non-Vacuum Printing Method on Flexible Foil », *2012 38th Ieee Photovolt. Spec. Conf. Pvsc*, p. 3230-3233, 2012.
- [33] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wächter, et M. Powalla, « Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates », *Thin Solid Films*, vol. 431-432, p. 392-397, mai 2003.
- [34] K. Herz, F. Kessler, R. Wächter, M. Powalla, J. Schneider, A. Schulz, et U. Schumacher, « Dielectric barriers for flexible CIGS solar modules », *Thin Solid Films*, vol. 403, p. 384-389, 2002.

- [35] G. Bilger, T. Voss, T. Schlenker, et A. Strohm, « High-temperature diffusion barriers from Si-rich silicon-nitride », *Surf. Interface Anal.*, vol. 38, n° 12-13, p. 1687-1691, déc. 2006.
- [36] C. Y. Shi, Y. Sun, Q. He, F. Y. Li, et J. C. Zhao, « Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless-steel substrates covered with ZnO diffusion barriers », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 5, p. 654-656, mai 2009.
- [37] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, et A. N. Tiwari, « Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 12, p. 1107-1111, nov. 2013.
- [38] K. Orgassa, H. W. Schock, et J. H. Werner, « Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 431-432, p. 387-391, mai 2003.
- [39] R. J. Matson, O. Jamjoum, A. D. Buonaquisti, P. E. Russell, L. L. Kazmerski, P. Sheldon, et R. K. Ahrenkiel, « Metal contacts to CuInSe₂ », *Sol. Cells*, vol. 11, n° 3, p. 301-305, 1984.
- [40] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, et P. K. Predecki, « Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 260, n° 1, p. 26-31, mai 1995.
- [41] M. Jubault, L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Renou, D. Lincot, et F. Donsanti, « Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, p. S26-S31, mai 2011.
- [42] L. Weinhardt, O. Fuchs, D. Groß, G. Storch, E. Umbach, N. G. Dhere, A. A. Kadam, S. S. Kulkarni, et C. Heske, « Band alignment at the CdS/Cu(In,Ga)S₂ interface in thin-film solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 6, p. 062109, 2005.
- [43] M. Buffiere, « Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires a base de Cu(In,Ga)Se₂ », phdthesis, Université de Nantes, 2011.
- [44] T. Nakada, « Nano-structural investigations on Cd-doping into Cu(In,Ga)Se₂ thin films by chemical bath deposition process », *Thin Solid Films*, vol. 361-362, p. 346-352, févr. 2000.
- [45] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A. N. Tiwari, et T. Törndahl, « Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 18, n° 6, p. 411-433, sept. 2010.
- [46] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Bätzner, F.-J. Haug, M. Kälin, D. Rudmann, et A. N. Tiwari, « Development of thin-film Cu (In, Ga) Se₂ and CdTe solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 12, n° 2-3, p. 93-111, 2004.
- [47] Y. Hagiwara, T. Nakada, et A. Kunioka, « Improved J_{sc} in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO: B window layer », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, n° 1, p. 267-271, 2001.
- [48] B. Sang, K. Kushiya, D. Okumura, et O. Yamase, « Performance improvement of CIGS-based modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, n° 1, p. 237-245, 2001.
- [49] J. Rousset, E. Saucedo, K. Herz, et D. Lincot, « High efficiency CIGS based solar cells with electrodeposited ZnO:Cl as transparent conducting oxide front contact », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, n° 5, p. 537-546, août 2011.

- [50] M. Kemell, M. Ritala, et M. Leskelä, « Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 30, n° 1, p. 1-31, mars 2005.
- [51] T. Dullweber, G. H. Anna, U. Rau, et H. W. Schock, « A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, n° 1-4, p. 145-150, mars 2001.
- [52] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, et S.-H. Wei, « Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 16, avr. 2009.
- [53] J. S. Park, Z. Dong, S. Kim, et J. H. Perepezko, « CuInSe₂ phase formation during Cu₂Se/In₂Se₃ interdiffusion reaction », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 8, p. 3683, 2000.
- [54] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, et H. Katayama-Yoshida, « Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 16, p. 9642-9656, avr. 1998.
- [55] K. Zeaiter, Y. Llinares, et C. Llinarès, « Structural and photoluminescence study of the quaternary alloys system CuIn(S_xSe_{1-x})₂ », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 61, n° 3, p. 313-329, mars 2000.
- [56] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, et M. Powalla, « New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20% », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, n° 7, p. 894-897, nov. 2011.
- [57] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, et M. Powalla, « Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%: Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8% », *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 8, n° 3, p. 219-222, mars 2014.
- [58] S.-H. Wei et S. B. Zhang, « Defect properties of CuInSe₂ and CuGaSe₂ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 66, n° 11, p. 1994-1999, nov. 2005.
- [59] M. A. Contreras, L. M. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-Voigt, et W. Mannstadt, « Wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with improved energy conversion efficiency: Wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, n° 7, p. 843-850, nov. 2012.
- [60] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, et R. Noufi, « 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, n° 3, p. 235-239, mai 2008.
- [61] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, et A. N. Tiwari, « Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 12, p. 1107-1111, déc. 2013.
- [62] V. Alberts, « Band gap engineering in polycrystalline Cu(In,Ga)(Se,S)₂ chalcopyrite thin films », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 107, n° 2, p. 139-147, mars 2004.
- [63] G. M. Hanket, W. N. Shafarman, B. E. McCandless, et R. W. Birkmire, « Incongruent reaction of Cu-(InGa) intermetallic precursors in H[_{sub}2]Se and H[_{sub}2]S », *J. Appl. Phys.*, vol. 102, n° 7, p. 074922, 2007.
- [64] W. Kyoung Kim, G. M. Hanket, et W. N. Shafarman, « Ga homogenization by simultaneous H₂Se/H₂S reaction of Cu-Ga-In precursor », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 1, p. 235-238, janv. 2011.
- [65] G. S. Chen, J. C. Yang, Y. C. Chan, L. C. Yang, et W. Huang, « Another route to fabricate single-phase chalcogenides by post-selenization of Cu-In-Ga precursors sputter deposited from a single ternary target », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 8, p. 1351-1355, août 2009.

- [66] X. Chuan-Ming, S. Yun, Z. Lin, L. Feng-Yan, Z. Li, X. Yu-Ming, Z. Zhi-Qiang, et H. Qing, « Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells by Selenization of Metallic Precursors in an Ar Atmosphere », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 23, n° 8, p. 2259, août 2006.
- [67] C.-Y. Su, W.-H. Ho, H.-C. Lin, C.-Y. Nieh, et S.-C. Liang, « The effects of the morphology on the CIGS thin films prepared by CuInGa single precursor », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 1, p. 261-263, janv. 2011.
- [68] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, et R. Toelle, « Cu(In, Ga)(Se, S)₂ Absorbers Formed by Rapid Thermal Processing of Elemental Precursors: Analysis of Thin Film Formation and Implementation of A Large Area Industrial Process », in *Symposium B – Compound Semiconductor Photovoltaics*, 2003, vol. 763.
- [69] M. Ganchev, J. Kois, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, et A. Tiwari, « Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ layers by selenization of electrodeposited Cu–In–Ga precursors », *Thin Solid Films*, vol. 511-512, p. 325-327, juill. 2006.
- [70] B. M. Başol, « Cu (In,Ga)Se₂ thin films and solar cells prepared by selenization of metallic precursors », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 14, n° 4, p. 2251, juill. 1996.
- [71] N. G. Dhere et K. W. Lynn, « CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin film solar cells by two-selenizations process using Se vapor », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 41-42, p. 271-279, juin 1996.
- [72] H. Sugimoto, T. Yagioka, M. Nagahashi, Y. Yasaki, Y. Kawaguchi, T. Morimoto, Y. Chiba, T. Aramoto, Y. Tanaka, H. Hakuma, S. Kuriyagawa, et K. Kushiya, « Achievement of over 17% efficiency with 30 #x00D7;30cm²-sized Cu(InGa)(SeS)₂ submodules », in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, p. 003420-003423.
- [73] S. Aksu et M. Pinarbasi, « Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films », in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, p. 000310-000314.
- [74] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, et A. N. Tiwari, « Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization », *Thin Solid Films*, vol. 480-481, p. 486-490, juin 2005.
- [75] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, V. Deline, et A. G. Schrott, « A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device », *Adv. Mater.*, vol. 20, n° 19, p. 3657-3662, oct. 2008.
- [76] T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, et D. B. Mitzi, « Solution-processed Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorber yielding a 15.2% efficient solar cell: Solution-processed CIGS absorber », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 21, n° 1, p. 82-87, janv. 2013.
- [77] B. M. Başol, « Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ absorber layers », *Thin Solid Films*, vol. 361-362, p. 514-519, févr. 2000.
- [78] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, et O. I. Asensio, « Non-vacuum processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks », *Thin Solid Films*, vol. 431-432, p. 53-57, mai 2003.
- [79] « Nanosolar Achieves 17.1% Aperture Efficiency Through Printed CIGS Process ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.marketwired.com/press-release/nanosolar-achieves-171-aperture-efficiency-through-printed-cigs-process-1569273.htm>. [Consulté le: 21-mai-2015].
- [80] D. Lincot, « Electrodeposition of semiconductors », *Thin Solid Films*, vol. 487, n° 1-2, p. 40-48, sept. 2005.
- [81] D. Lincot, 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, et O. Kerrec,

- « Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition », *Sol. Energy*, vol. 77, n° 6, p. 725-737, déc. 2004.
- [82] C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, et A. N. Tiwari, « Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, S)₂ thin film photovoltaic absorbers », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 18, n° 6, p. 434-452, sept. 2010.
- [83] C. Gougaud, D. Rai, S. Delbos, E. Chassaing, et D. Lincot, « Electrochemical Studies of One-Step Electrodeposition of Cu-Sn-Zn Layers from Aqueous Electrolytes for Photovoltaic Applications », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 10, p. D485-D494, janv. 2013.
- [84] L. M. Peter, « Electrochemical routes to earth-abundant photovoltaics: A minireview », *Electrochem. Commun.*, vol. 50, p. 88-92, janv. 2015.
- [85] « NEXCIS on target for BIPV markets », *Nexcis*: <http://www.nexcis.fr/fr/medias/theme-3-actualites/id-84-nexcis-on-target-for-bipv-markets>.
- [86] R. N. Bhattacharya, « CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 113, p. 96-99, juin 2013.
- [87] R. N. Bhattacharya, J. F. Hiltner, W. Batchelor, M. A. Contreras, R. N. Noufi, et J. R. Sites, « 15.4% CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based photovoltaic cells from solution-based precursor films », *Thin Solid Films*, vol. 361-362, p. 396-399, févr. 2000.
- [88] A. Duchatelet, G. Savidand, R. N. Vannier, E. Chassaing, et D. Lincot, « A new deposition process for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells by one-step electrodeposition of mixed oxide precursor films and thermochemical reduction », *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 5, n° 1, p. 011203, 2013.
- [89] A. Duchatelet, T. Sidali, N. Loones, G. Savidand, E. Chassaing, et D. Lincot, « 12.4% Efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cell prepared from one step electrodeposited Cu-In-Ga oxide precursor layer », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, p. 241-245, déc. 2013.
- [90] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- [91] « Wiley: Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition - Allen J. Bard, Larry R. Faulkner »: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471043729.html>.
- [92] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, 95^e éd. Boca Raton (Fla.); London; New York: CRC Press, 2014.
- [93] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [94] A. J. Bard, R. Parsons, et J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*. CRC Press, 1985.
- [95] I. Montenegro, M. A. Queirós, et J. L. Daschbach, *Microelectrodes: Theory and Applications: Theory and Applications*. Springer Science & Business Media, 1991.
- [96] M. Paunovic, M. Schlesinger, et D. D. Snyder, « Fundamental considerations », *Mod. Electroplat.*, p. 1-32, 2010.
- [97] S. G., Fethi BEDIQUI, *Voltampérométrie sur électrode solide*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [98] « Pine Research Instrumentation »: <https://www.pineinst.com/echem/viewproductpage.asp?pageID=64&productID=46525>.
- [99] T. Tinoco, C. Rincón, M. Quintero, et G. S. Pérez, « Phase diagram and optical energy gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ alloys », *Phys. Status Solidi A*, vol. 124, n° 2, p. 427-434, 1991.
- [100] B. Gržeta-Plenković, S. Popović, B. Čelustka, et B. Šantić, « Crystal data for AgGaxIn_{1-x}Se₂ and CuGaxIn_{1-x}Se₂ », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 13, n° 3, p. 311-315, juin 1980.

- [101] « Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5 »: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [102] A. Duchatelet, « Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium », *Thèse Dr.*, 2012.
- [103] D. Lincot, « Solution growth of functional zinc oxide films and nanostructures », *Mrs Bull.*, vol. 35, n° 10, p. 778-789, oct. 2010.
- [104] S. Peulon et D. Lincot, « Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films », *Adv. Mater.*, vol. 8, n° 2, p. 166-170, févr. 1996.
- [105] M. Izaki et T. Omi, « Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 17, p. 2439, 1996.
- [106] S. Peulon et D. Lincot, « Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 3, p. 864-874, janv. 1998.
- [107] T. Pauporté et D. Lincot, « Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition I. Deposition in Perchlorate Medium », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 4, p. C310-C314, janv. 2001.
- [108] T. Pauporté et D. Lincot, « Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—mechanistic aspects », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 517, n° 1, p. 54-62, 2001.
- [109] M. Izaki et T. Omi, « Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 1, p. L3-L5, janv. 1997.
- [110] N. Detacconi, C. Chenthamarashan, K. Rajeshwar, T. Pauporte, et D. Lincot, « Pulsed electrodeposition of WO₃/TiO₂ composite films », *Electrochem. Commun.*, vol. 5, n° 3, p. 220-224, mars 2003.
- [111] A. Duchatelet, G. Savidand, N. Loones, E. Chassaing, et D. Lincot, « Mechanism of Electrochemical Deposition of Cu-In-Ga Mixed Oxide/Hydroxide Thin Films for Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 7, p. D3120-D3129, janv. 2014.
- [112] C. Polatides et G. Kyriacou, « Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes ? reaction kinetics on bronze cathode », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 35, n° 5, p. 421-427, mai 2005.
- [113] J. O. Bockris et J. Kim, « Electrochemical treatment of low-level nuclear wastes », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, n° 6, p. 623-634, juin 1997.
- [114] J. O. Bockris et J. Kim, « Electrochemical reductions of Hg(II), ruthenium-nitrosyl complex, chromate, and nitrate in a strong alkaline solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 12, p. 3801-3808, déc. 1996.
- [115] K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova, et H. Bergmann, « Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, n° 11, p. 1185-1193, 2001.
- [116] H. Li, J. Chambers, et D. Hobbs, « Electroreduction of Nitrate Ions in Concentrated Sodium-Hydroxide Solutions at Lead, Zinc, Nickel and Phthalocyanine-Modified Electrodes », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, n° 3, p. 454-458, mai 1988.
- [117] G. Dima, A. C. de Vooy, et M. T. Koper, « Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 554-555, p. 15-23, sept. 2003.
- [118] D. Pletcher et Z. Poorabedi, « The reduction of nitrate at a copper cathode in aqueous acid », *Electrochimica Acta*, vol. 24, n° 12, p. 1253-1256, déc. 1979.
- [119] N. G. Carpenter et D. Pletcher, « Amperometric method for the determination of nitrate in water », *Anal. Chim. Acta*, vol. 317, n° 1-3, p. 287-293, déc. 1995.

- [120] D. Reyter, D. Bélanger, et L. Roué, « Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 20, p. 5977-5984, août 2008.
- [121] Z. Mácová, K. Bouzek, et J. Šerák, « Electrocatalytic activity of copper alloys for NO₃- reduction in a weakly alkaline solution: Part 2: Copper-tin », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, n° 5, p. 557-566, mars 2007.
- [122] Z. Mácová et K. Bouzek, « Electrocatalytic activity of copper alloys for NO₃- reduction in a weakly alkaline solution Part 1: Copper-zinc », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 35, n° 12, p. 1203-1211, déc. 2005.
- [123] A. C. A. de Vooy, R. A. van Santen, et J. A. R. van Veen, « Electrocatalytic reduction of NO₃- on palladium/copper electrodes », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 154, n° 1-2, p. 203-215, mars 2000.
- [124] O. Rutten, A. Van Sandwijk, et G. Van Weert, « The electrochemical reduction of nitrate in acidic nitrate solutions », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, n° 1, p. 87-92, 1999.
- [125] M. de Groot et M. T. Koper, « The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 562, n° 1, p. 81-94, janv. 2004.
- [126] O. A. Petrii et T. Y. Safonova, « Electroreduction of nitrate and nitrite anions on platinum metals: A model process for elucidating the nature of the passivation by hydrogen adsorption », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 331, n° 1-2, p. 897-912, 1992.
- [127] M. C. P. M. da Cunha, J. P. I. De Souza, et F. C. Nart, « Reaction Pathways for Reduction of Nitrate Ions on Platinum, Rhodium, and Platinum-Rhodium Alloy Electrodes », *Langmuir*, vol. 16, n° 2, p. 771-777, janv. 2000.
- [128] A. C. A. de Vooy, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, et J. A. R. van Veen, « Mechanistic study of the nitric oxide reduction on a polycrystalline platinum electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 6, p. 923-930, janv. 2001.
- [129] T. Y. Safonova et O. A. Petrii, « Effect of inorganic cations on the electroreduction of nitrate anions on Pt|Pt electrodes in sulfuric acid solutions », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 448, n° 2, p. 211-216, mai 1998.
- [130] S. Taguchi et J. M. Feliu, « Electrochemical reduction of nitrate on Pt(S)[n(111)×(111)] electrodes in perchloric acid solution », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 19, p. 6023-6033, mai 2007.
- [131] S.-E. Bae, K. L. Stewart, et A. A. Gewirth, « Nitrate Adsorption and Reduction on Cu(100) in Acidic Solution », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 33, p. 10171-10180, août 2007.
- [132] S. S. El-Egamy, K. M. Ismail, et W. A. Badawy, « Corrosion behaviour of copper in acidic nitrate solutions », *Corros. Prev. Control*, vol. 51, n° 3, p. 89-97, sept. 2004.
- [133] J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton, et M. F. Cardoso, « Electrochemical Detection of Nitrate at a Copper Modified Electrode Under the Influence of Ultrasound », *Electroanalysis*, vol. 12, n° 17, p. 1363-1367, nov. 2000.
- [134] D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Bélanger, et L. Roué, « Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 596, n° 1, p. 13-24, oct. 2006.
- [135] J. B. Benziger, F. A. Pascal, S. L. Bernasek, M. P. Soriaga, et A. T. Hubbard, « Characterization of platinum electrodes by infrared spectroscopy », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 198, n° 1, p. 65-80, janv. 1986.
- [136] S. Strbac, « The effect of pH on oxygen and hydrogen peroxide reduction on polycrystalline Pt electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 3, p. 1597-1604, janv. 2011.

- [137] Y. Wang, E. Laborda, et R. G. Compton, « Electrochemical oxidation of nitrite: Kinetic, mechanistic and analytical study by square wave voltammetry », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 670, p. 56-61, avr. 2012.
- [138] M. Chen, C. Du, J. Zhang, P. Wang, et T. Zhu, « Effect, mechanism and recovery of nitrogen oxides poisoning on oxygen reduction reaction at Pt/C catalysts », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 2, p. 620-626, janv. 2011.
- [139] A. Verdaguer-Casadevall, P. Hernandez-Fernandez, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, et S. Dahl, « The effect of ammonia upon the electrocatalysis of hydrogen oxidation and oxygen reduction on polycrystalline platinum », *J. Power Sources*, vol. 220, p. 205-210, déc. 2012.
- [140] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000.
- [141] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, et H. Minoura, « Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths », *Thin Solid Films*, vol. 451-452, p. 166-169, mars 2004.
- [142] G. Norsworthy, C. R. Leidholm, A. Halani, V. K. Kapur, R. Roe, B. M. Basol, et R. Matson, « CIS film growth by metallic ink coating and selenization », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 60, n° 2, p. 127-134, janv. 2000.
- [143] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, et O. I. Asensio, « Non-vacuum processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks », *Thin Solid Films*, vol. 431-432, p. 53-57, mai 2003.
- [144] V. K. Kapur, M. Fisher, et R. Roe, « Nanoparticle Oxides Precursor Inks for Thin film Copper Indium Gallium Selenide (CIGS) Solar Cells », in *Symposium H – II-IV Compound Semiconductor Photovoltaic Materials*, 2001, vol. 668.
- [145] Z. Bahari, E. Dichi, B. Legendre, et J. Dugué, « The equilibrium phase diagram of the copper-indium system: a new investigation », *Thermochim. Acta*, vol. 401, n° 2, p. 131-138, 2003.
- [146] P. R. Subramanian et D. E. Laughlin, « The Cu- In (Copper-Indium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 10, n° 5, p. 554-568, 1989.
- [147] A. Bolcavage, S. W. Chen, C. R. Kao, Y. A. Chang, et A. D. Romig, « Phase equilibria of the cu-in system I: Experimental investigation », *J. Phase Equilibria*, vol. 14, n° 1, p. 14-21, 1993.
- [148] G. c. Che et M. Ellner, « Powder Crystal Data for the High-Temperature Phases Cu₄In, Cu₉In₄(h) and Cu₂In(h) », *Powder Diffr.*, vol. 7, n° 02, p. 107-108, juin 1992.
- [149] N. Orbey, G. A. Jones, R. W. Birkmire, et T. W. F. Russell, « Copper-indium alloy transformations », *J. Phase Equilibria*, vol. 21, n° 6, p. 509-513, déc. 2000.
- [150] W. Keppner, T. Klas, W. Körner, R. Wesche, et G. Schatz, « Compound formation at Cu-In thin-film interfaces detected by perturbed γ - γ angular correlations », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, n° 21, p. 2371, 1985.
- [151] P. R. Subramanian et D. E. Laughlin, « Cu-Ga (Copper-Gallium) », *Bin. Alloy Diagr.*, p. 1410-1412, 1990.
- [152] T. J. Anderson et I. Ansara, « The Ga-In (Gallium-Indium) System », *J. Phase Equilibria*, vol. 12, n° 1, p. 64-72, 1991.
- [153] M. Purwins, R. Enderle, M. Schmid, P. Berwian, G. Mueller, F. Hergert, S. Jost, et R. Hock, « Phase relations in the ternary Cu-Ga-In system », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 15, p. 5895-5898, mai 2007.
- [154] ASM International, Éd., *ASM handbook*, 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.

- [155] J. Bekker, V. Alberts, et M. J. Witcomb, « Influence of selenization techniques on the reaction kinetics of chalcopyrite thin films », *Thin Solid Films*, vol. 387, n° 1-2, p. 40-43, mai 2001.
- [156] R. Caballero, C. Guillén, M. T. Gutiérrez, et C. A. Kaufmann, « CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based thin-film solar cells by the selenization of sequentially evaporated metallic layers », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 14, n° 2, p. 145-153, mars 2006.
- [157] H. Fritz et P. Chatziagorastou, « A New Electrochemical Method for Selenization of Stacked CuIn Layers and Preparation of CuInSe₂ by Thermal Annealing », *Thin Solid Films*, vol. 247, n° 1, p. 129-133, juill. 1994.
- [158] A. Graham, H. Pinkerton, et H. Boyd, « Electrodeposition of Amorphous Selenium », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 106, n° 8, p. 651-654, 1959.
- [159] S. Taunier, D. Lincot, J.-F. Guillemoles, N. Naghavi, et D. Guimard, *Sulfurization and selenization of electrodeposited CIGS films by thermal annealing*. Google Patents, 2014.
- [160] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K. D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, et F. H. Karg, « Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing », *Thin Solid Films*, vol. 387, n° 1-2, p. 262-267, mai 2001.
- [161] D. J. Chakrabarti et D. E. Laughlin, « The Cu- Se (copper-selenium) system », *J. Phase Equilibria*, vol. 2, n° 3, p. 305-315, 1981.
- [162] H. Okamoto, « In-Se (indium-selenium) », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 25, n° 2, p. 201-201, avr. 2004.
- [163] H. Okamoto, « Ga-Se (Gallium-Selenium) », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 30, n° 6, p. 658-658, déc. 2009.
- [164] A. Brummer, V. Honkimaki, P. Berwian, V. Probst, J. Palm, et R. Hock, « Formation of CuInSe₂ by the annealing of stacked elemental layers - analysis by in situ high-energy powder diffraction », *Thin Solid Films*, vol. 437, n° 1-2, p. 297-307, août 2003.
- [165] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, et M. Purwins, « A crystallographic description of experimentally identified formation reactions of Cu(In,Ga)Se₂ », *J. Solid State Chem.*, vol. 179, n° 8, p. 2394-2415, août 2006.
- [166] W. K. Kim, E. A. Payzant, T. J. Anderson, et 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*, vol. 515, n° 15, p. 5837-5842, mai 2007.
- [167] R. N. Bhattacharya, M.-K. Oh, et Y. Kim, « CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, p. 198-202, mars 2012.
- [168] O. Lundberg, J. Lu, A. Rockett, M. Edoff, et L. Stolt, « Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, n° 9-10, p. 1499-1504, oct. 2003.
- [169] T. Sidali, A. Duchatelet, E. Chassaing, et D. Lincot, « Investigation of gallium redistribution processes during Cu(In, Ga)Se₂ absorber formation from electrodeposited/annealed oxide precursor films », *Thin Solid Films*, vol. 582, p. 69-73, mai 2015.
- [170] W. Li, Y. Sun, W. Liu, et L. Zhou, « Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films solar cell by selenization process with Se vapor », *Sol. Energy*, vol. 80, n° 2, p. 191-195, 2006.
- [171] K. Granath, M. Bodegaard, et L. Stolt, « The effect of NaF on Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 60, n° 3, p. 279-293, 2000.

- [172] S. Ye, X. Tan, M. Jiang, B. Fan, K. Tang, et S. Zhuang, « Impact of different Na-incorporating methods on Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells with a low-Na substrate », *Appl. Opt.*, vol. 49, n° 9, p. 1662–1665, 2010.
- [173] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.-J. Haug, H. Zogg, et A. N. Tiwari, « Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 431-432, p. 37-40, mai 2003.
- [174] J. H. Yun, K. H. Kim, M. S. Kim, B. T. Ahn, S. J. Ahn, J. C. Lee, et K. H. Yoon, « Fabrication of CIGS solar cells with a Na-doped Molayer on a Na-free substrate », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 15, p. 5876-5879, mai 2007.
- [175] O. Cojocar-Mirédin, P. Choi, R. Wuerz, et D. Raabe, « Atomic-scale distribution of impurities in CuInSe₂-based thin-film solar cells », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n° 6, p. 552-556, mai 2011.
- [176] D. W. Niles, M. Al-Jassim, et K. Ramanathan, « Direct observation of Na and O impurities at grain surfaces of CuInSe₂ thin films », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, n° 1, p. 291, 1999.
- [177] E. Cadel, N. Barreau, J. Kessler, et P. Pareige, « Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin film », *Acta Mater.*, vol. 58, n° 7, p. 2634-2637, avr. 2010.
- [178] T. Markvart et L. Castañer, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2003.
- [179] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, et J. Palm, « A thermodynamical approach to the formation reactions of sodium-doped Cu(In,Ga)Se₂ », *Thin Solid Films*, vol. 511-512, p. 147-152, juill. 2006.
- [180] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter, et H. W. Schock, « Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 41-42, p. 335-343, juin 1996.
- [181] J.-H. Yoon, T.-Y. Seong, et J. Jeong, « Effect of a Mo back contact on Na diffusion in CIGS thin film solar cells: Effect of a Mo back contact on Na diffusion », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 21, n° 1, p. 58-63, janv. 2013.
- [182] E. Gautron, M. Tomassini, L. Arzel, et N. Barreau, « Investigation of intergrain compounds in sputtered Mo films applied in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based solar cell », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 211, p. 29-32, oct. 2012.
- [183] P. Blösch, S. Nishiwaki, A. Chirilă, L. Kranz, C. Fella, F. Pianezzi, C. Adelhelm, E. Franzke, S. Buecheler, et A. N. Tiwari, « Sodium-doped molybdenum back contacts for flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 535, p. 214-219, mai 2013.
- [184] D. Rudmann, D. Brémaud, H. Zogg, et A. N. Tiwari, « Na incorporation into Cu(In,Ga)Se₂ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 8, p. 084903, 2005.
- [185] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälén, F. V. Kurdesau, A. N. Tiwari, et M. Döbeli, « Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 480-481, p. 433-438, juin 2005.
- [186] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, et T. Negami, « Characterization of the Cu (In, Ga) Se₂/Mo interface in CIGS solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 387, n° 1, p. 118–122, 2001.
- [187] X. Zhu, Z. Zhou, Y. Wang, L. Zhang, A. Li, et F. Huang, « Determining factor of MoSe₂ formation in Cu(In,Ga)Se₂ solar Cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 101, p. 57-61, juin 2012.
- [188] W. Witte, R. Kniese, A. Eicke, et M. Powalla, « Influence of the GA Content on the Mo/Cu(In,Ga)Se₂ Interface Formation », in *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2006, vol. 1, p. 553-556.

- [189] J. Sangster et A. D. Pelton, « The Na-Se (sodium-selenium) system », *J. Phase Equilibria*, vol. 18, n° 2, p. 185–189, 1997.
- [190] M. Paire, « Highly efficient solar cells in low dimensionality based on Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite materials », *Thèse Dr.*, sept. 2012.
- [191] M. Zhang, S. Lenhart, M. Wang, L. Chi, N. Lu, H. Fuchs, et N. B. Ming, « Regular Arrays of Copper Wires Formed by Template-Assisted Electrodeposition », *Adv. Mater.*, vol. 16, n° 5, p. 409-413, mars 2004.
- [192] S. Zein El Abedin, A. Prowald, et F. Endres, « Fabrication of highly ordered macroporous copper films using template-assisted electrodeposition in an ionic liquid », *Electrochem. Commun.*, vol. 18, p. 70-73, 2012.
- [193] Q.-B. Wu, T. A. Green, et S. Roy, « Electrodeposition of microstructures using a patterned anode », *Electrochem. Commun.*, vol. 13, n° 11, p. 1229-1232, nov. 2011.
- [194] E. C. Walter, M. P. Zach, F. Favier, B. J. Murray, K. Inazu, J. C. Hemminger, et R. M. Penner, « Metal Nanowire Arrays by Electrodeposition », *ChemPhysChem*, vol. 4, n° 2, p. 131-138, févr. 2003.
- [195] A. O. Simm, C. E. Banks, S. Ward-Jones, T. J. Davies, N. S. Lawrence, T. G. J. Jones, L. Jiang, et R. G. Compton, « Boron-doped diamond microdisc arrays: electrochemical characterisation and their use as a substrate for the production of microelectrode arrays of diverse metals (Ag, Au, Cu) via electrodeposition », *The Analyst*, vol. 130, n° 9, p. 1303, 2005.
- [196] K. I. Popov, P. M. Živković, S. B. Krstić, et N. D. Nikolić, « Polarization curves in the ohmic controlled electrodeposition of metals », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 10, p. 2924-2931, avr. 2009.
- [197] T. Leichlé, L. Nicu, E. Descamps, B. Corso, P. Mailley, T. Livache, et C. Bergaud, « Copper electrodeposition localized in picoliter droplets using microcantilever arrays », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 25, p. 254108, juin 2006.
- [198] Y. Konishi, M. Motoyama, H. Matsushima, Y. Fukunaka, R. Ishii, et Y. Ito, « Electrodeposition of Cu nanowire arrays with a template », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 559, p. 149-153, nov. 2003.
- [199] L. Heerman et A. Tarallo, « Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 451, n° 1-2, p. 101-109, juill. 1998.
- [200] Z. Grubač et M. Metikoš-Huković, « Nucleation of copper on an assembly of carbon microelectrodes », *Mater. Lett.*, vol. 61, n° 3, p. 794-798, févr. 2007.
- [201] D. Fang, K. Huang, S. Liu, et D. Qin, « High density copper nanowire arrays deposition inside ordered titania pores by electrodeposition », *Electrochem. Commun.*, vol. 11, n° 4, p. 901-904, avr. 2009.
- [202] T. Defforge, L. Coudron, O. Ménard, V. Grimal, G. Gautier, et F. Tran-Van, « Copper electrodeposition into macroporous silicon arrays for through silicon via applications », *Microelectron. Eng.*, vol. 106, p. 160-163, juin 2013.
- [203] D. Al-Mawlawi, C. Z. Liu, et M. Moskovits, « Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates », *J. Mater. Res.*, vol. 9, n° 04, p. 1014-1018, 1994.
- [204] A. Ramazani, M. Almasi-Kashi, E. Golafshan, et M. Arefpour, « Magnetic behavior of as-deposited and annealed CoFe and CoFeCu nanowire arrays by ac-pulse electrodeposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 402, p. 42-47, sept. 2014.
- [205] A. Kuhn et D. Martel, « Localized Electrodeposition by Patterned Redox-active Monolayers », *ChemPhysChem*, vol. 2, n° 11, p. 688-691, nov. 2001.
- [206] E. E. Ferapontova, J. G. Terry, A. J. Walton, C. P. Mountford, J. Crain, A. H. Buck, P. Dickinson, C. J. Campbell, J. S. Beattie, P. Ghazal, et A. R. Mount, « Electrochemical

- deposition of Zn on TiN microelectrode arrays for microanodes », *Electrochem. Commun.*, vol. 9, n° 2, p. 303-309, févr. 2007.
- [207] W. Schindler, P. Hugelmann, M. Hugelmann, et F. X. Kärtner, « Localized electrochemical nucleation and growth of low-dimensional metal structures », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 522, n° 1, p. 49-57, mars 2002.
- [208] M. Hugelmann, P. Hugelmann, W. J. Lorenz, et W. Schindler, « Nanoelectrochemistry and nanophysics at electrochemical interfaces », *Surf. Sci.*, vol. 597, n° 1-3, p. 156-172, déc. 2005.
- [209] S. H. Yeo, J. H. Choo, et K. H. A. Sim, « On the effects of ultrasonic vibrations on localized electrochemical deposition », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 12, n° 3, p. 271, mai 2002.
- [210] X. Sun, Y. Luo, F. Liao, W. Lu, et G. Chang, « Novel nanotextured microelectrodes: Electrodeposition-based fabrication and their application to ultrasensitive nucleic acid detection », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 7, p. 2832-2836, févr. 2011.
- [211] E. Katz, I. Willner, et J. Wang, « Electroanalytical and Bioelectroanalytical Systems Based on Metal and Semiconductor Nanoparticles », *Electroanalysis*, vol. 16, n° 1-2, p. 19-44, janv. 2004.
- [212] R. Szamocki, A. Velichko, C. Holzapfel, F. Mücklich, S. Ravaine, P. Garrigue, N. Sojic, R. Hempelmann, et A. Kuhn, « Macroporous Ultramicroelectrodes for Improved Electroanalytical Measurements », *Anal. Chem.*, vol. 79, n° 2, p. 533-539, janv. 2007.
- [213] O. Ordeig, C. E. Banks, J. del Campo, F. X. Muñoz, et R. G. Compton, « Trace Detection of Mercury(II) Using Gold Ultra-Microelectrode Arrays », *Electroanalysis*, vol. 18, n° 6, p. 573-578, mars 2006.
- [214] J. Heinze, « Ultramicroelectrodes in Electrochemistry », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 32, n° 9, p. 1268-1288, sept. 1993.
- [215] R. J. Forster, « Microelectrodes: new dimensions in electrochemistry », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 23, n° 4, p. 289-297, janv. 1994.
- [216] A. M. Bond, M. Fleischmann, et J. Robinson, « Electrochemistry in organic solvents without supporting electrolyte using platinum microelectrodes », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 168, n° 1-2, p. 299-312, mai 1984.
- [217] K. Aoki, « Theory of ultramicroelectrodes », *Electroanalysis*, vol. 5, n° 8, p. 627-639, sept. 1993.
- [218] W. E. Morf et N. F. de Rooij, « Performance of amperometric sensors based on multiple microelectrode arrays », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 44, n° 1, p. 538-541, 1997.
- [219] M. Li, M. Zheng, T. Zhou, C. Li, L. Ma, et W. Shen, « Fabrication and characterization of ordered $\text{CuIn}(1-x)\text{Ga}_x\text{Se}_2$ nanopore films via template-based electrodeposition », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, n° 1, p. 1-6, 2012.
- [220] « Photoresists, Solvents, Etchants, Wafers, and Yellow Light - MicroChemicals GmbH »: <http://www.microchemicals.com/>.
- [221] « Glow Discharge Spectrometers - Ultra Fast Elemental Depth Profiling - HORIBA »: <http://www.horiba.com/scientific/products/atomic-emission-spectroscopy/glow-discharge/>.
- [222] D. Grujicic et B. Pesic, « Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms », *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 18, p. 2901-2912, juill. 2002.
- [223] L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P. M. Hoffmann, et P. C. Searson, « Island growth in electrodeposition », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 44, p. 443001, nov. 2011.
- [224] O. Roussel, O. Ramdani, E. Chassaing, P.-P. Grand, M. Lamirand, A. Etcheberry, O. Kerrec, J.-F. Guillemoles, et D. Lincot, « First stages of CuInSe_2 electrodeposition from

Cu(II)-In(III)-Se(IV) acidic solutions on polycrystalline mo films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 2, p. D141-D147, 2008.

ANNEXE A. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse non destructive basée sur le phénomène de fluorescence X. Les atomes constituant la couche mince à analyser sont irradiés par des rayons X. L'ionisation de ces atomes provoque l'excitation des électrons du niveau de cœur (de la couche K) vers des niveaux de plus haute énergie (couche L ou M). L'atome est alors dans un état excité et instable. La désexcitation de l'atome se fait par la transition électronique de l'électron du niveau électronique de plus haute énergie vers le niveau électronique initial. Cette transition électronique s'accompagne de l'émission de photons X, dont l'énergie est propre à l'atome excité. L'intensité du signal émis par un élément présent dans une couche mince est proportionnelle à sa teneur dans la zone d'irradiation par les rayons X (poire d'interaction pouvant atteindre plusieurs micromètres de profondeur). Aussi, il est indispensable d'effectuer un étalonnage de l'appareil avec des couches minces dont la composition exacte est connue, afin de réaliser des analyses quantitatives des couches synthétisées.

ANNEXE B.

MEB/EDX

Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur l'analyse de signaux émis lors de l'interaction électron-matière. Un faisceau d'électrons (électrons primaires) bombarde la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction des électrons primaires de haute énergie avec un atome conduit à plusieurs phénomènes :

- Electrons secondaires : un électron primaire cède une partie de son énergie à un électron faiblement lié de la bande de conduction de l'atome bombardé, ce qui provoque son éjection. Cet électron, appelé électron secondaire, peut être réémis et recueilli par les détecteurs du dispositif MEB.
- Electrons rétrodiffusés : ces électrons résultent de l'interaction quasi élastique des électrons primaire du faisceau avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.
- Le bombardement des électrons primaires peut provoquer l'éjection d'un électron des niveaux de cœur. L'atome se trouve alors dans un état excité. La désexcitation de l'atome, correspondant à un électron d'une couche supérieure qui vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté, peut se produire en émettant un photon X (fluorescence) ou en émettant un électron Auger.

Ainsi, les électrons rétrodiffusés, provenant d'une profondeur de plusieurs centaines de nanomètres, sont sensibles au contraste chimique, tandis que les électrons secondaires, de plus faible énergie et provenant d'une plus faible épaisseur de l'échantillon (de 10 à 50 nanomètres de profondeur), sont sensibles au contraste topographique.

Analyse par Energie de Dispersion de Rayons X

La composition des échantillons peut également être déterminée par spectroscopie d'énergie de dispersion de rayons X, basé sur la détection des photons X réémis par la désexcitation des atomes constitutifs de l'échantillon. L'énergie des photons X est caractéristique de l'atome excité. Comme en XRF, l'intensité de la radiation émise est proportionnelle à la quantité d'éléments présents dans la « poire d'interaction » d'analyse (de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$).

ANNEXE C. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X incident considéré comme une onde plane de vecteur de propagation $k = 2\pi/\lambda$. Un cristal peut être considéré comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules, appelés nœuds) représentés par les cercles noirs de la Figure C-1. Le schéma de la Figure C-1 présente une coupe de plans réticulaires passant par les centres des nœuds et espacés d'une distance d . L'angle θ , appelé angle de Bragg, correspond à l'angle du faisceau incident et émergent avec le plan réticulaire. Pour observer une intensité diffractée dans une direction θ , il faut qu'il y ait une interférence constructive entre deux rayons successifs. Ceci définit la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Équation C-1

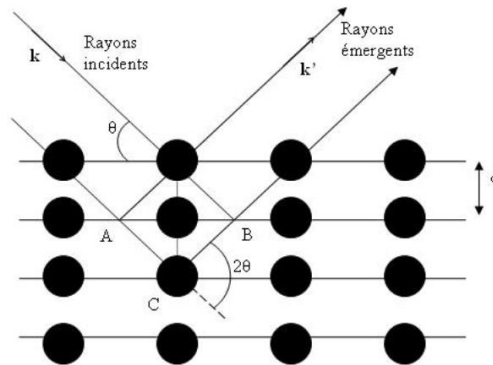


Figure C-1 : Schéma explicatif d'une coupe de plans réticulaires passant par les centres des nœuds (représentés par des cercles noirs).

Ainsi, la diffraction de rayons X permet l'identification des différentes phases cristallines présentes dans le matériau ainsi que des informations sur l'orientation préférentielle des cristaux et également sur la taille des domaines cohérents grâce à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (permettant de déterminer la taille des cristallites avec la relation de Scherrer).

Phases utilisées :

La structure cristalline, les paramètres de mailles et le nombre de motifs par maille des différentes phases rencontrées dans ce manuscrit sont présentés dans le Tableau C-1. Leur référence dans la base de données PDF est également indiquée.

Tableau C-1 : Composés rencontrés dans ce manuscrit, avec leur symétrie, leurs paramètres de maille, le nombre de motifs par maille et leur référence PDF.

Composé	Structure cristalline	Paramètres de maille a, b, c en Å / α , β , γ en °	Z	Référence PDF
Mo	cubique	$a = b = c = 3,1472$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	00-042-1120
Cu	Cubique (cfc)	$a = b = c = 3,615$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	00-004-0836
In	quadratique	$a = b = 3,2517 / c = 4,9459$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	00-005-0642
GaMo₃	cubique	$a = b = c = 4,9434$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	00-042-0112
Cu₂In	hexagonale	$a = b = 4,2943 / c = 5,2328$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$	2	04-004-8219
Cu₁₁In₉	monoclinique	$a = 12,814 / b = 4,3543 / c = 7,353$ $\alpha = \gamma = 90,2200 / \beta = 54900$	1	00-041-0883
Cu₉Ga₄	cubique	$a = b = c = 8,747$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	01-071-0458
MoSe₂	hexagonale	$a = b = 3,287 / c = 12,925$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$	2	00-029-0914
Cu₂Se	cubique	$a = b = c = 5,76$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	03-065-2882
CuSe	hexagonale	$a = b = 3,948 / c = 17,285$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$	6	03-065-3562
CuSe₂	cubique	$a = b = c = 6,116$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	00-026-1115
InSe	hexagonale	$a = b = 4,005 / c = 16,64$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$	4	00-034-1431
GaSe	hexagonale	$a = b = 3,742 / c = 15,919$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$	4	03-065-1976
CuInSe₂	quadratique (chalcopyrite)	$a = b = 5,782 / c = 11,619$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	00-040-1487
CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂	quadratique	$a = b = 5,7360 / c = 11,448$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	00-035-1102

CuIn_{0,4}Ga_{0,6}Se₂	quadratique	$a = b = 5,68 / c = 11,264$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	00-035-1101
CuGaSe₂	quadratique	$a = b = 5,612 / c = 11,032$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	00-035-1100
Cu₂O	cubique	$a = b = c = 4,26$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	03-065-3288
CuO	monoclinique	$a = 4,682 / b = 3,424 / c = 5,127$ $\alpha = \gamma = 90,22 / \beta = 99,42$	4	01-089-5895
In₂O₃	cubique	$a = b = c = 10,117$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	16	01-071-2194
Ga₂O₃	monoclinique	$a = 12,227 / b = 3,0389 / c = 5,8079$ $\alpha = \gamma = 90,22 / \beta = 103,82$	4	00-041-1103

ANNEXE D. Glow Discharge – Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)

La GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, ou Spectrométrie à Décharge Luminescente en français) est une technique d'analyse qui permet de déterminer le profil de composition d'une couche mince, conductrice ou non, en fonction de la profondeur. Cette méthode de caractérisation est simple à mettre en œuvre et rapide (de l'ordre de la minute).

La méthode consiste en une analyse par érosion de la couche mince à analyser. Il s'agit donc d'une technique d'analyse destructive. L'appareillage est composé d'une source radiofréquence, d'une anode et d'une cathode, d'un tube anodique, d'une chambre d'analyse, d'un plasma, d'un spectromètre optique et d'une pompe à vide. La Figure D-1 illustre le principe de fonctionnement d'une analyse GD-OES.

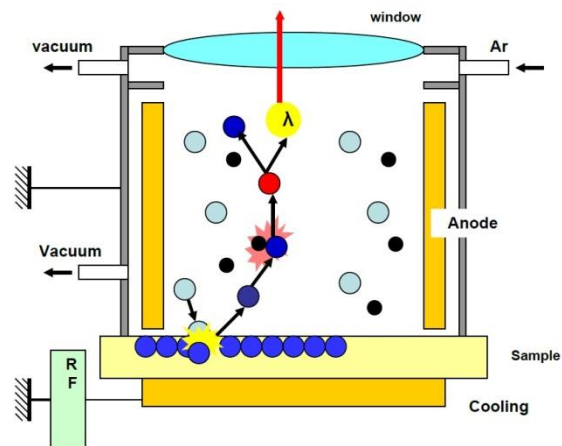


Figure D-1 : Schéma explicatif du principe de fonctionnement d'une GD-OES [221].

L'échantillon est positionné sur la cathode du GD-OES puis plaqué contre la chambre d'analyse. La chambre d'analyse est ensuite mise sous vide avant l'introduction d'argon, suivi du démarrage du plasma. Les ions du plasma sont accélérés vers la cathode et ont suffisamment d'énergie pour éroder le matériau de la couche mince. L'érosion de l'échantillon crée ainsi un cratère à sa surface. Les espèces pulvérisées pénètrent dans le plasma où elles sont excitées par collision. La désexcitation radiative des espèces excitées engendre l'émission de photon caractéristique de l'élément. Ces photons sont ensuite détectés et analysés en temps réel par le spectromètre optique ce qui permet d'obtenir un profil de concentration en profondeur.

Cette méthode d'analyse permet la détection de tous les éléments du tableau périodique.

ANNEXE E. Chromatographie ionique en phase liquide

La chromatographie est une technique d'analyse dans laquelle les divers composants d'un échantillon dissout circulent au travers d'une colonne à des vitesses différentes. Cette différence de vitesses permet la séparation des éléments constituant l'échantillon et permet donc leur identification.

La phase stationnaire correspond au remplissage de la colonne, la phase mobile est celle qui circule au travers de celle-ci. La phase stationnaire est un solide alors que la phase mobile est soit liquide soit gazeuse.

Le chromatographe ionique comporte quatre éléments :

- Une pompe analytique qui assure un débit très régulier, réglable et qui permet le déplacement de la phase mobile au travers de la phase stationnaire.
- Un module de chromatographie composé d'un ensemble de vannes pour assurer le passage au travers de la colonne de la solution constituée de l'éluant (liquide constituant la phase mobile) et des composés à éluer (analytes).
- Un détecteur constitué d'une cellule de conductimétrie pour mesurer la conductivité électrique de l'éluat (élément qui se retrouve en sortie de colonne)
- Une station d'acquisition et traitement des données des spectres enregistrés.

La colonne utilisée contient une résine échangeuse d'ions composée d'ammoniums quaternaires (groupement $R-N(R')_3^+$). La solution à analyser est injectée dans la colonne par l'intermédiaire d'une boucle puis éluee par une solution contenant des ions OH^- . Les anions, présents dans la solution, sont aussitôt adsorbés par la résine. Les ions OH^- de l'éluant et les anions présents dans la solution à analyser rentrent alors en compétition vis-à-vis des groupements ammoniums quaternaires ; il y a alors élution et donc séparation des éléments à analyser. En sortie de colonne, une cellule conductimétrique mesure la conductivité en permanence. Un suppresseur chimique produit des protons H^+ qui réagissent avec les ions OH^- de l'éluant pour produire de l'eau. Par conséquent, ne restent visibles par la cellule de mesure conductimétrique, que les anions à analyser. Ce principe permet d'obtenir un très faible bruit de fond et donc une excellente sensibilité de la mesure. Les variations de conductivité sont alors enregistrées par la station d'acquisition qui effectue les calculs nécessaires en fin de mesure. Il est donc indispensable de connaître avant toute mesure les temps de rétention des ions que l'on souhaite analyser (temps requis pour que cet ion arrive à l'extrémité de la colonne, mesuré depuis le moment de l'injection jusqu'au sommet du pic correspondant). L'analyse de solutions étalons par chromatographie ionique permet de déterminer les temps de rétention de l'anion que l'on souhaite mettre en évidence dans la solution à analyser ainsi qu'à les quantifier.

ANNEXE F. Etude de nucléation et croissance

L'étude de la formation de la couche d'oxyde de cuivre, d'indium et gallium en milieu nitrate permet d'obtenir une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel de la réduction des nitrates en présence de sels métalliques dans la solution électrolytique.

Dans cette partie, une étude de nucléation à différents potentiels de dépôt est dans un premier temps réalisée. Cette étude se fera dans un premier temps à des durées de dépôts très courtes pour la compréhension de l'initiation du dépôt, puis à des temps plus longs pour la compréhension du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde. Cette étude a aussi pour objectif de choisir le potentiel de dépôt de la couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium.

Le choix du potentiel de dépôt est ensuite étudié ainsi que la durée d'électrolyse nécessaire à l'obtention d'une couche mince suffisamment épaisse et de composition en oxydes de cuivre, d'indium et de gallium avec des rapports de cuivre et de gallium de $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 1$ et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.3$ indispensable pour l'obtention d'un dispositif photovoltaïque avec de bonnes caractéristiques optoélectroniques.

Un décollement du dépôt de la couche d'oxyde est constaté après séchage. Une étude d'un dépôt d'une couche d'oxyde d'indium et de gallium sur molybdène a ensuite été réalisée. Une solution pour l'obtention d'une couche d'oxyde de CIG homogène en composition et sans décollement est enfin proposée.

1. Conditions expérimentales

Cette étude a été réalisée en utilisant une solution électrolytique 13 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 10 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8. On appellera par la suite cette solution de dépôt la solution CIG. Tous les dépôts ont été effectués sur un substrat verre/molybdène de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ de surface placés verticalement dans la cellule électrochimique. Les dépôts ont été réalisés sans agitation.

2. Etude de l'initiation du dépôt d'une couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium

Dans cette partie, on va s'intéresser à l'initiation du dépôt d'une couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium. Pour cela, des dépôts ont été réalisés à des potentiels compris entre -0.6 et -1.0 V/MSE pour des durées comprises entre 10 et 120 secondes.

La Figure F-1 présente un voltammogramme réalisé dans une solution de nitrate de CIG (A) et les transitoires de courant des dépôts obtenus à différents potentiels (B). Les différentes flèches de la Figure F-1 A permettent de situer sur le voltammogramme les potentiels choisis

et les différents points permettent de situer sur les transitoires de courant de la Figure F-1 B les différentes durées de dépôts choisies pour cette étude.

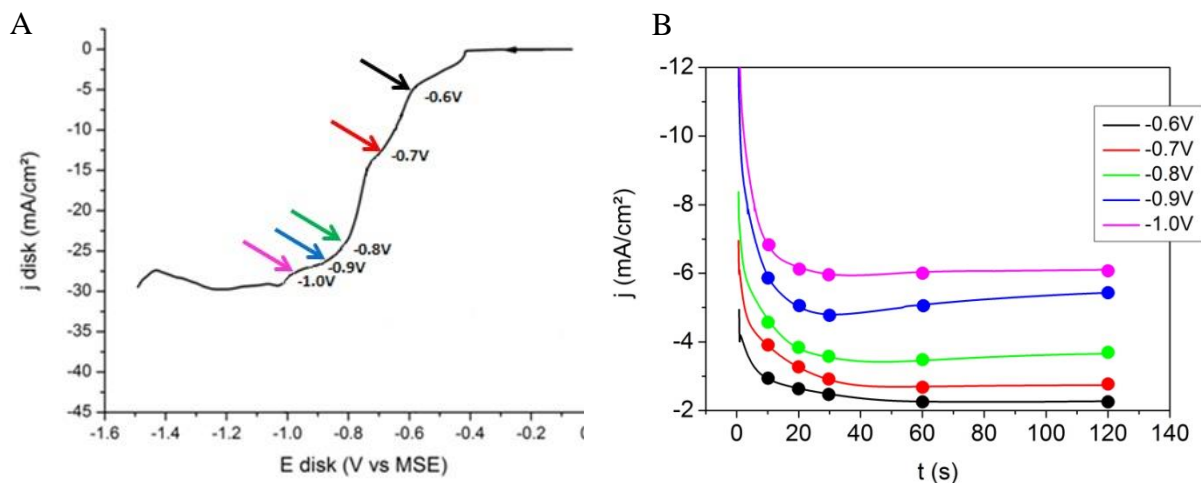


Figure F-1 : (A) Voltammogramme réalisé dans une solution de nitrate de CIG, (B) transitoires de courant des dépôts réalisés entre -0.6 et -1.0 V/MSE.

Le voltammogramme Figure F-1 A montre que des dépôts ont été réalisés à un potentiel situé après le premier palier de réduction, c'est-à-dire après le palier de réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique (-0.6 V/MSE). Des dépôts ont également été réalisés à un potentiel situé après le deuxième palier de réduction, qui correspond au palier de réduction des ions nitrates en nitrites limitée par la diffusion des protons (-0.7 V/MSE). Les dépôts réalisés entre -0.8 et -1.0 V/MSE se situent sur le troisième palier de réduction, qui correspond au palier de réduction des nitrates limitée par la diffusion de In^{3+} et Ga^{3+} , en d'autres termes à la précipitation des hydroxydes d'indium et de gallium.

Les images MEB au centre des dépôts réalisés en 10 et 120 secondes à différents potentiels sont présentées sur la Figure F-2. Ces images montrent que les dépôts sont initiés par la nucléation de nucléi. Une analyse EDX de ces nucléi indique qu'ils sont uniquement composés de cuivre et sans oxygène. Ainsi, sur chacune des images, un histogramme du nombre de nucléi en fonction de leur surface est présenté en insert. La Figure F-3 présente les densités de nucléis de cuivre (A) et leur surface moyenne (B) à chaque potentiel et en fonction de la durée de dépôt.

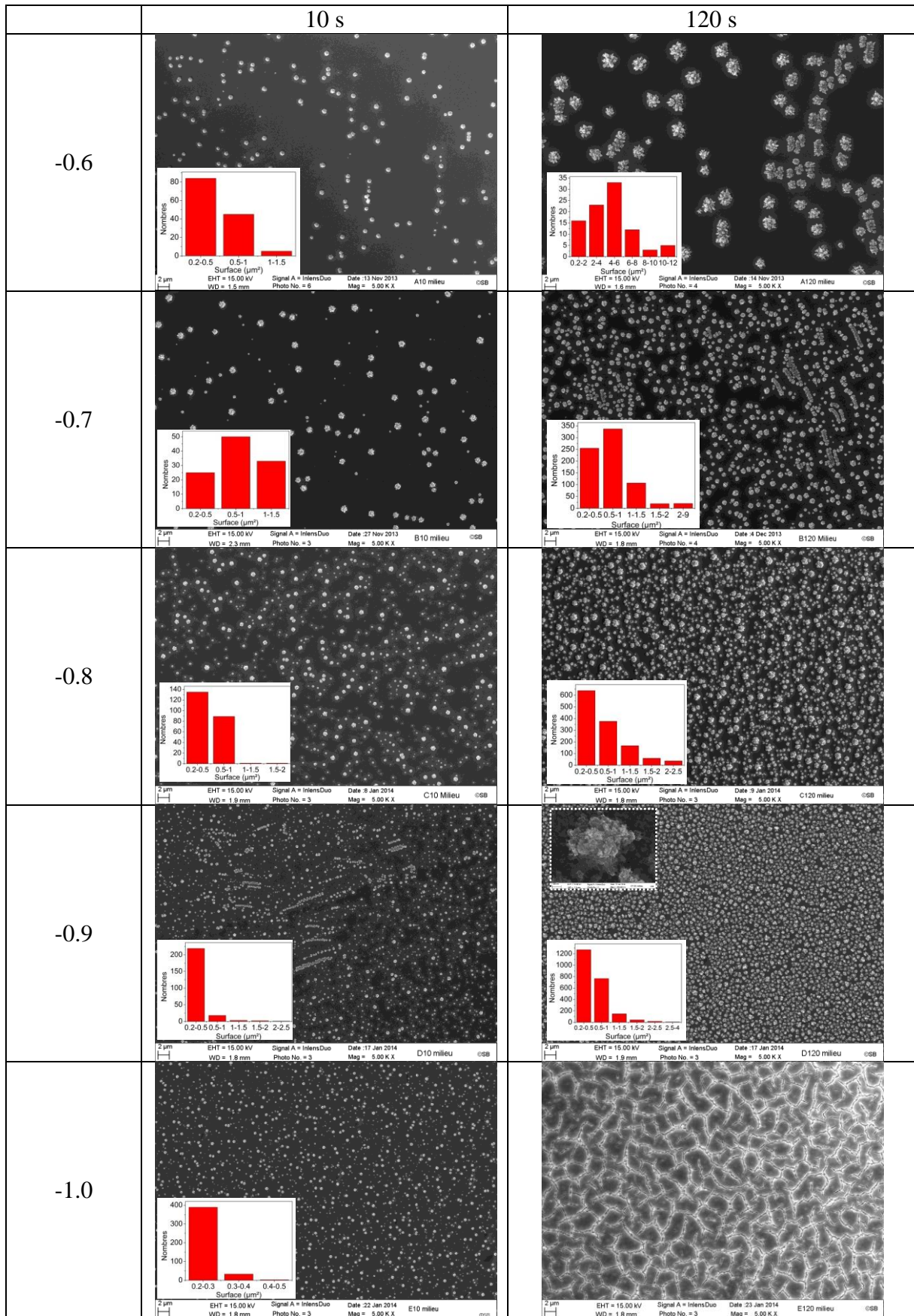


Figure F-2 : Images MEB au centre des dépôts réalisés dans une solution de CIG à -0.6, -0.7, -0.8, -0.9 et -1.0 V/MSE pendant 10 et 120 secondes.

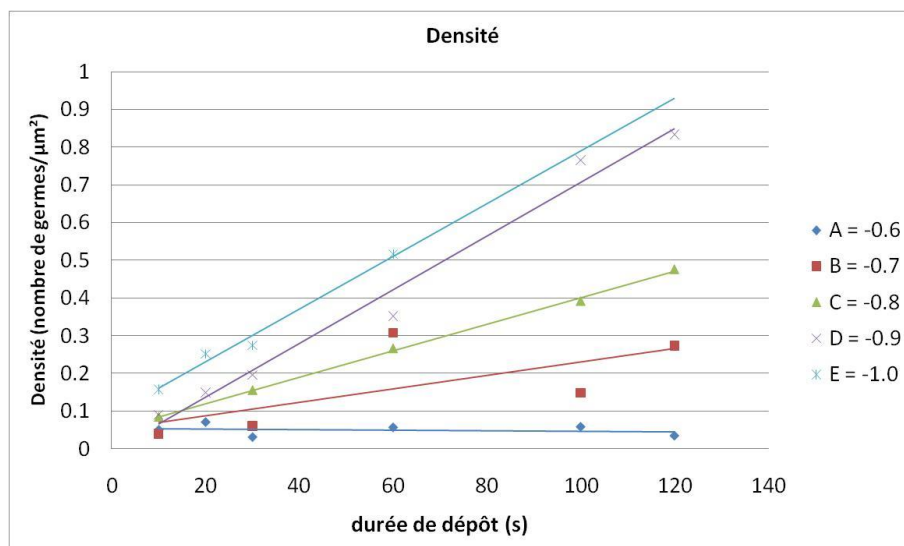
Entre -0.6 et -0.8 V/MSE, les dépôts sont uniquement composés de nucléi de cuivre métallique. A -0.9 V/MSE, les oxydes de cuivre, d'indium et de gallium commencent à précipiter autour des nucléi de cuivre à partir de 120 secondes comme l'atteste l'agrandissement de l'image présenté dans l'insert. A -1.0 V/MSE, les nucléi de cuivre métallique, observables au bout de 10 secondes de dépôt, sont complètement recouverts par la précipitation des oxydes de cuivre, indium et gallium à 120 secondes de dépôt et ne sont visibles qu'au fond des nombreuses fissures présentes sur le dépôt.

Les images MEB de la Figure F-2 et la courbe de la Figure F-3 A montrent que la densité de germes de cuivre augmente en diminuant le potentiel appliqué à l'électrode, ce qui est confirmé dans la littérature [222]. La densité de germe augmente fortement entre -0.6 et -1.0 V/MSE. On constate également une diminution de la taille des germes de cuivre avec la diminution du potentiel de dépôt (histogrammes de la Figure F-2 et courbe de la Figure F-3 B) [222].

A -0.6 V/MSE, la densité de nucléi de cuivre est constante quelle que soit la durée de dépôt. En revanche, la durée de dépôt a une influence sur leur taille. Plus la durée est longue, plus les particules de cuivre sont grandes. A ce potentiel, la nucléation du cuivre se fait dans un premier temps sur le substrat, puis préférentiellement sur les nucléi de première génération. Les nucléi croissent puis coalescent avec leur plus proche voisin. On se trouve à ce potentiel dans le cas d'une nucléation instantanée [223].

De -0.7 à -1.0 V/MSE, la densité de germes de cuivre augmente fortement avec la durée de dépôt. En revanche, la durée de dépôt n'influe pas ou peu sur leur croissance, on constate une faible croissance des germes avec la durée de dépôt. On se trouve dans cette gamme de potentiel dans le cas d'une nucléation progressive des germes de cuivre [223].

A



B

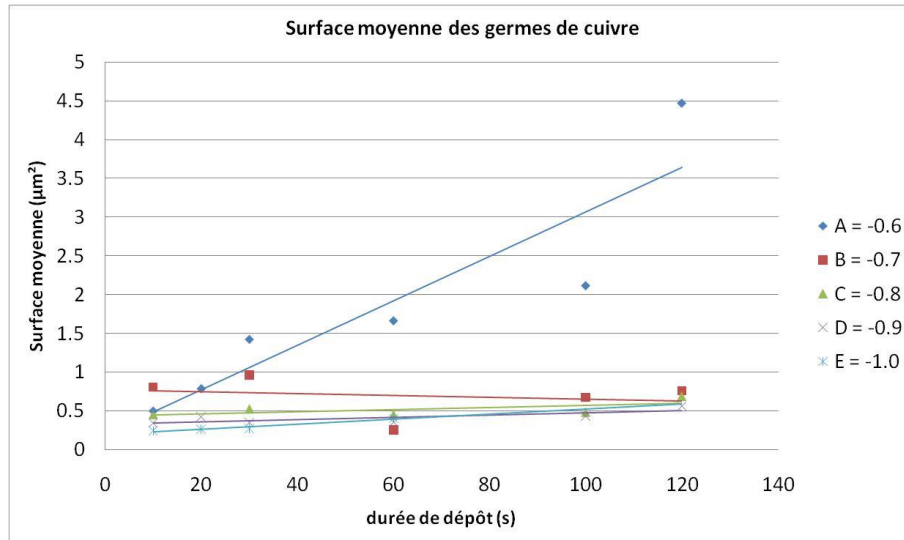


Figure F-3 : densité de germes de cuivre (A) et surface moyenne (B) à chaque potentiel en fonction de la durée de dépôt

3. Croissance du dépôt à différents potentiels

Différents dépôts ont été réalisés à différents potentiels compris entre -0.7 et -1.1 V/MSE dans la solution CIG avec une quantité de charge fixe de 4 C.cm^{-2} . La Figure F-4 présente les transitoires de courant obtenus pour chaque potentiel.

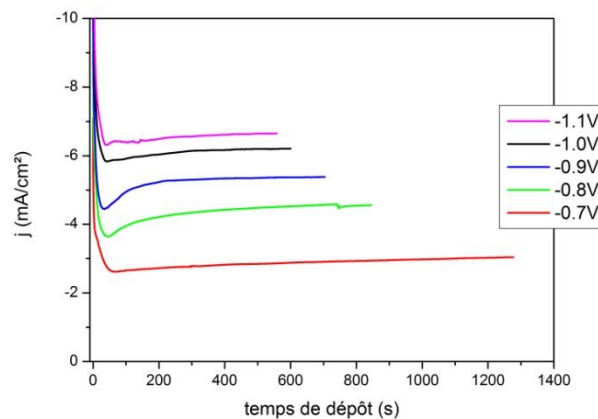


Figure F-4 : Transitoires de courant des dépôts réalisés entre -0.7 et -1.1 V/MSE.

Les transitoires de courant ont la même allure quel que soit le potentiel appliqué. Le dépôt est initié par une diminution rapide de la densité de courant pour atteindre un minimum au bout de 40 secondes environ. La densité de courant augmente ensuite légèrement puis régulièrement jusqu'à la fin du dépôt. On constate également une augmentation de la densité de courant avec la diminution du potentiel appliqué lors du dépôt (Figure F-4). On constate également que pour une quantité de charge fixe, plus le potentiel appliqué est négatif, plus le temps de dépôt se raccourcit. La quantité de charge correspond à l'intégrale sous la courbe du transitoire de courant. Ainsi, plus la densité de courant est faible, plus le temps de dépôt nécessaire pour obtenir 4 C.cm^{-2} est grand.

La Figure F-5 présente l'évolution de la composition, mesurée par EDX (Figure F-5 A), et de l'épaisseur, estimée par fluorescence X (Figure F-5 B), des dépôts obtenus en fonction du potentiel appliqué.

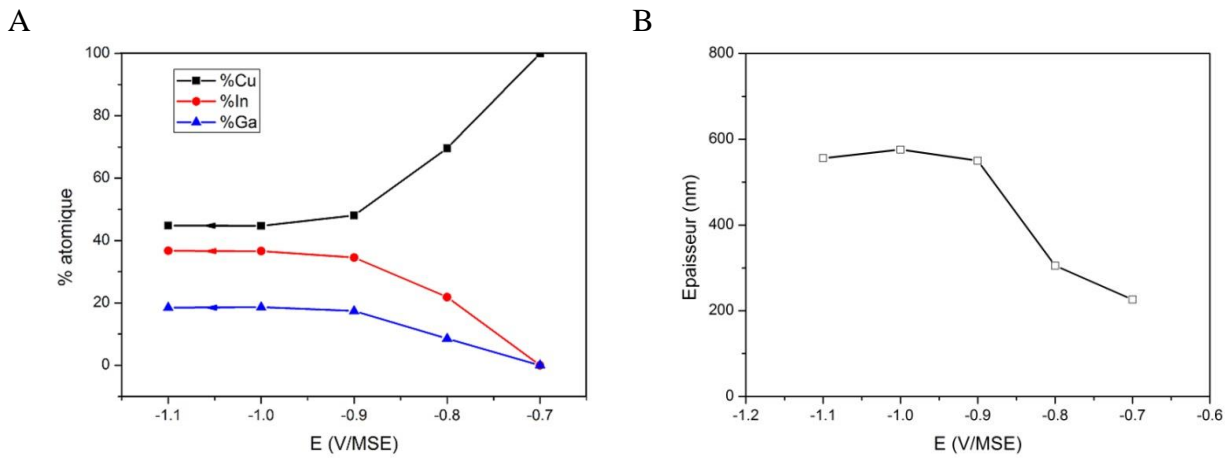
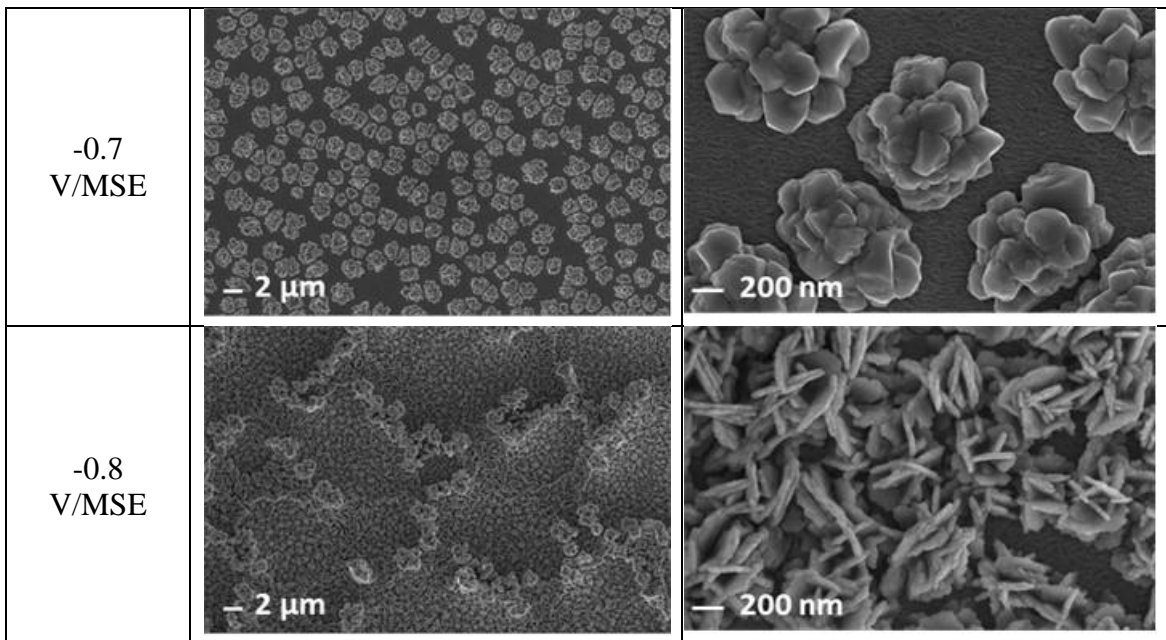


Figure F-5 : Evolution de la composition (A) et de l'épaisseur (B) des dépôts obtenus en fonction du potentiel appliqué.

A -0.7 V/MSE, seul le cuivre se dépose. L'indium et le gallium commencent à se déposer à partir de -0.8 V/MSE. Leur teneur augmente fortement jusqu'à -0.9 V/MSE et se stabilise à partir de -1.0 V/MSE. L'épaisseur du dépôt suit la même évolution que l'incorporation d'indium et de gallium dans la couche avec une forte augmentation à partir de -0.8 V/MSE et une stabilisation à partir de -0.9 V/MSE.

La Figure F-6 présente les images MEB de surface des dépôts en fonction du potentiel appliqué.



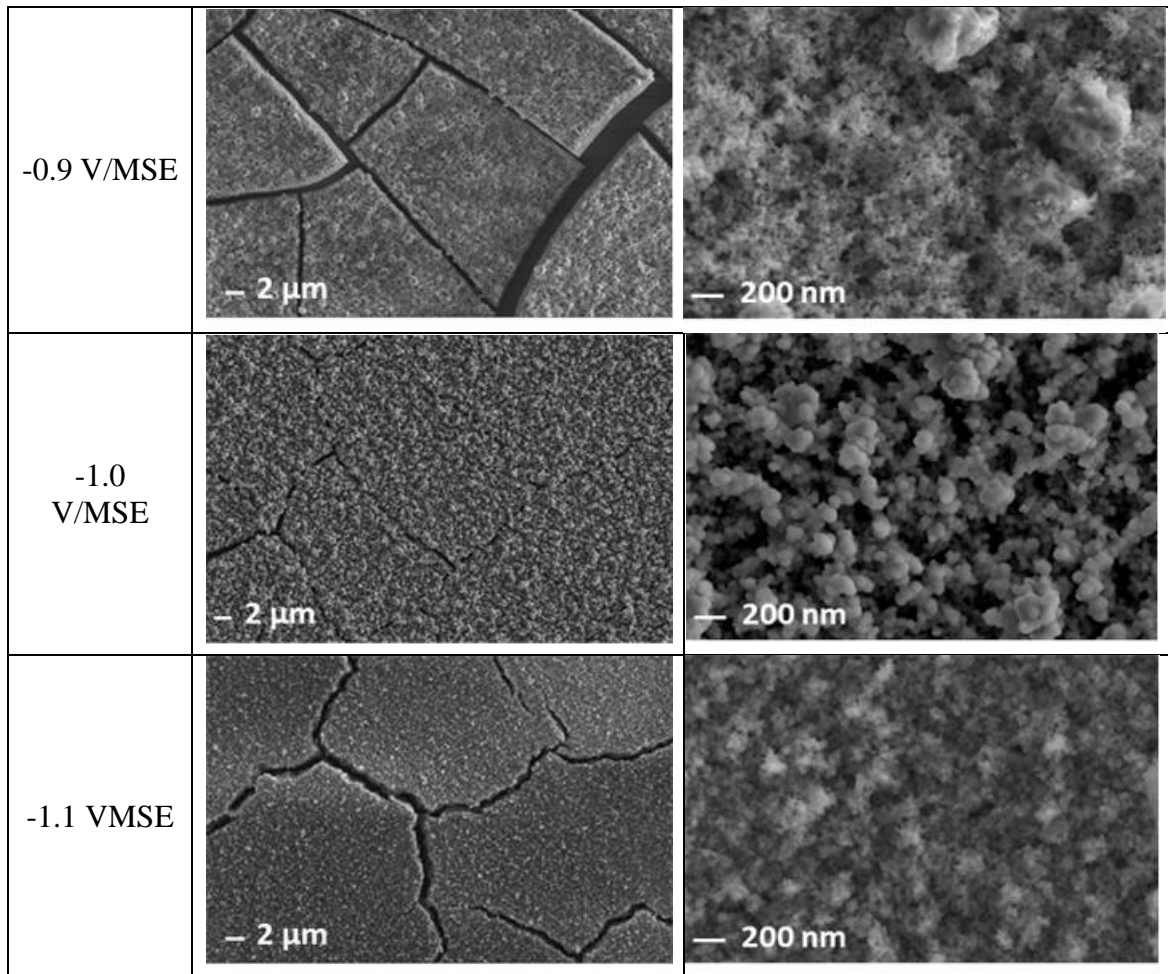


Figure F-6 : Images MEB de surface des dépôts obtenus à -0.7, -0.8, -0.9, -1.0 et -1.1 V/MSE.

Les images MEB montrent qu'à -0.7 V/MSE le cuivre se dépose sous forme de nucléi et ne recouvre pas l'ensemble de la surface du molybdène. L'absence d'oxygène lors des analyses EDX indique qu'il s'agit d'un dépôt de cuivre métallique. A -0.8 V/MSE, le dépôt se présente sous forme de lamelles non couvrant. L'analyse EDX met en évidence la présence d'oxygène dans le dépôt. Le dépôt est donc constitué d'oxydes. A partir de -0.9 V/MSE et jusqu'à -1.1 V/MSE, le dépôt est poreux, craquelé et recouvre l'ensemble de la surface du molybdène. Ces craquelures apparaissent lors du séchage des dépôts après l'électrolyse.

Les images MEB montrent que le dépôt obtenu à -0.8 V/MSE présente une allure intermédiaire entre le dépôt non couvrant sous forme de germes de cuivre obtenu à -0.7 V/MSE et les dépôts couvrants et poreux obtenus à des potentiels inférieurs à -0.9 V/MSE. On constate en revanche un décollement partiel du dépôt quel que soit le potentiel appliqué.

Dans la suite de cette étude, les dépôts se feront à -1.0 V/MSE. A ce potentiel, le dépôt d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium recouvre l'ensemble de la surface du substrat de molybdène et dont la composition et l'épaisseur ne varient pas. Il constitue également le dépôt qui présente le moins de craquelures.

4. Etude de la germination et croissance à -1.0 V/MSE et à différentes durées de dépôt

Dans cette étude, des dépôts ont été réalisés à -1.0 V/MSE avec différentes durées de dépôts comprises entre 10 secondes et 10 minutes. La Figure F-7 présente l'évolution de la composition (A) et de l'épaisseur (B) de la couche d'oxydes de cuivre, indium et gallium en fonction de la durée de dépôt.

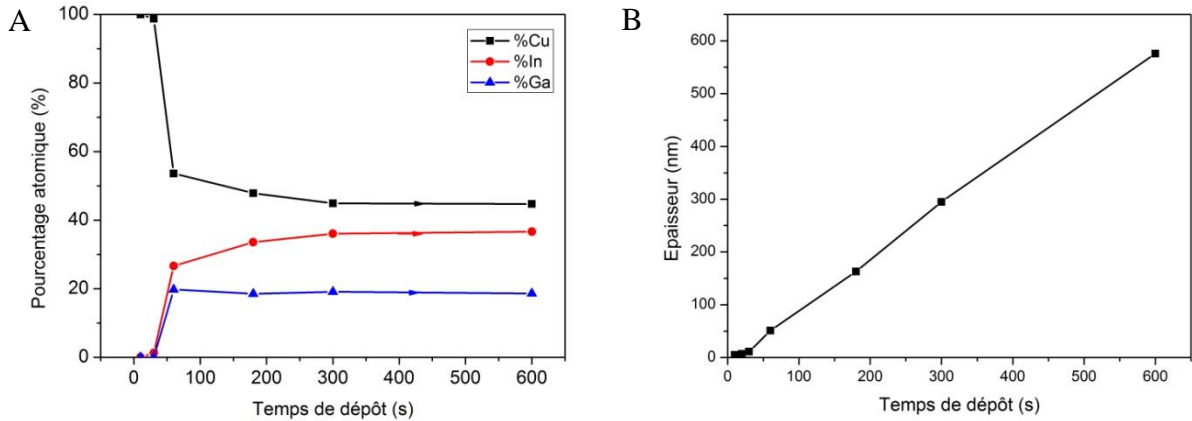
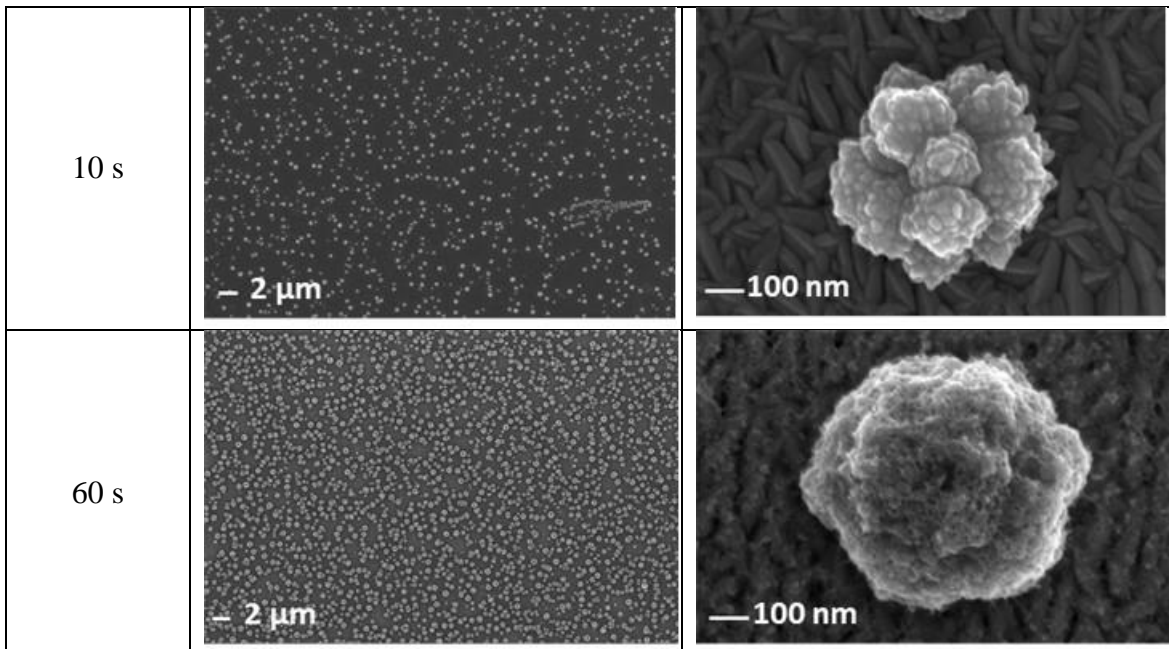


Figure F-7 : Evolution de la composition (A) et de l'épaisseur (B) de la couche mince obtenue à -1.0 V/MSE en fonction de la durée de dépôt.

La Figure F-8 présente les images MEB de surface à différents grossissements des dépôts obtenus à -1.0 V/MSE pendant 10, 60, 180 et 600 secondes.



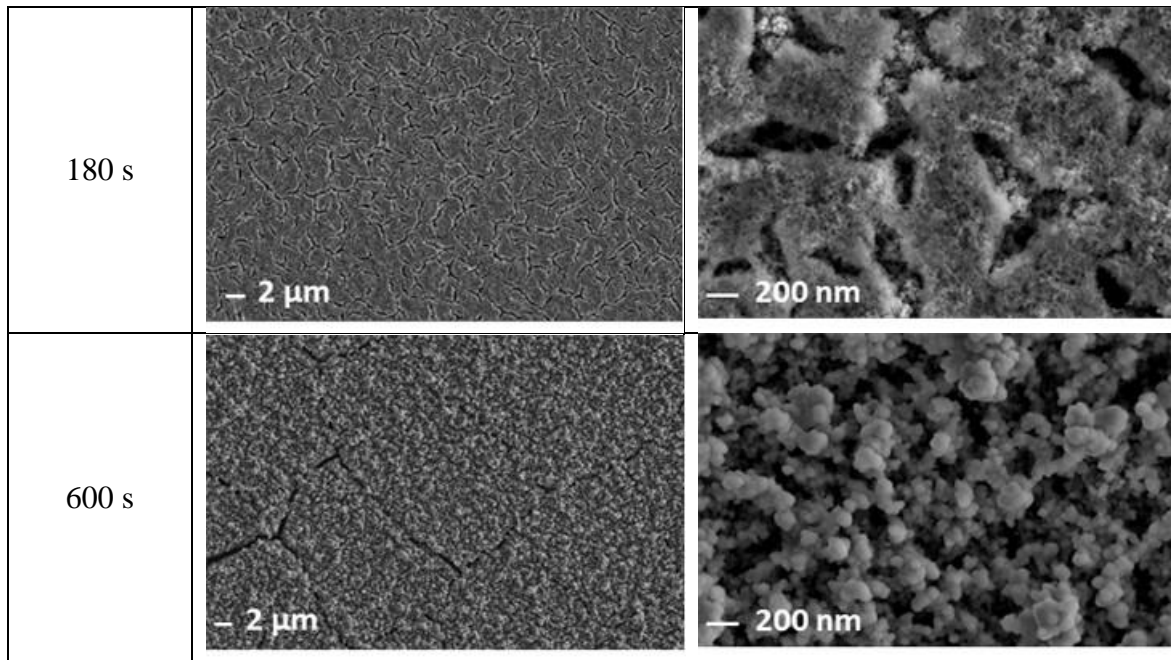


Figure F-8 : Images MEB de surface des dépôts obtenus à -1.0 V/MSE après 10, 60, 180 et 600 s de dépôt.

La Figure F-7 A montre que le dépôt est dans un premier temps initié par le dépôt de cuivre entre 10 et 30 secondes de dépôt. L'image MEB du dépôt réalisé en 10 secondes (Figure F-8) montre que cette initiation se fait par la nucléation de germes de cuivre isolés sous la forme de « choux fleur ». À partir de 60 secondes, le dépôt se présente principalement sous la forme de nucléis de cuivre isolés avec la présence d'un léger dépôt sur le molybdène et sur le nucléi de cuivre lui-même (Figure F-8, 60 s). A partir de 180 secondes de dépôt (Figure F-8 180 s), le dépôt est poreux, craquelé et recouvre l'ensemble de la surface du substrat. Au bout de 10 minutes de dépôt (Figure F-8, 600 s), le dépôt est beaucoup plus poreux qu'à 180 secondes mais présente moins de craquelures. Les analyses EDX du dépôt réalisé en 10 secondes montrent que ces germes sont composés uniquement de cuivre métallique (absence d'oxygène) et confirment l'absence de dépôt entre les nucléi, surface caractéristique du Mo en « grains de riz » typique d'un dépôt par pulvérisation cathodique. On détecte la présence d'indium et de gallium à partir de 60 secondes de dépôt et la composition globale devient stable à partir de 300 secondes. L'épaisseur du dépôt croît linéairement avec la durée de dépôt avec une vitesse de croissance de $57 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ (épaisseur estimée par fluorescence X, Figure F-7 B).

Roussel *et al* ont étudié l'étape de nucléation des germes de cuivre sur molybdène lors d'un dépôt électrochimique de cuivre, indium et sélénium en milieu sulfate à -0.9 V/MSE [224]. Contrairement à notre procédé, ils constatent que la nucléation du cuivre a lieu le long des « grains de riz » de molybdène. Ces germes de cuivre croissent puis coalescent avec la durée de dépôt, ce qui correspond à une étape de nucléation instantanée. Cette différence de type de nucléation avec notre procédé peut s'expliquer par la différence des milieux, la faible conductivité électrique de l'électrolyte à base de nitrate...

La Figure F-9 présente les profils GD-OES des dépôts réalisés à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.

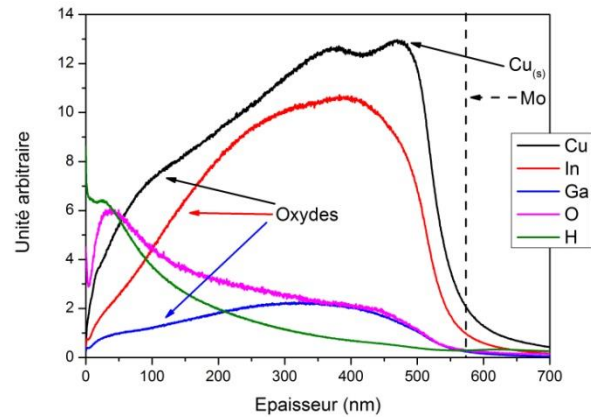
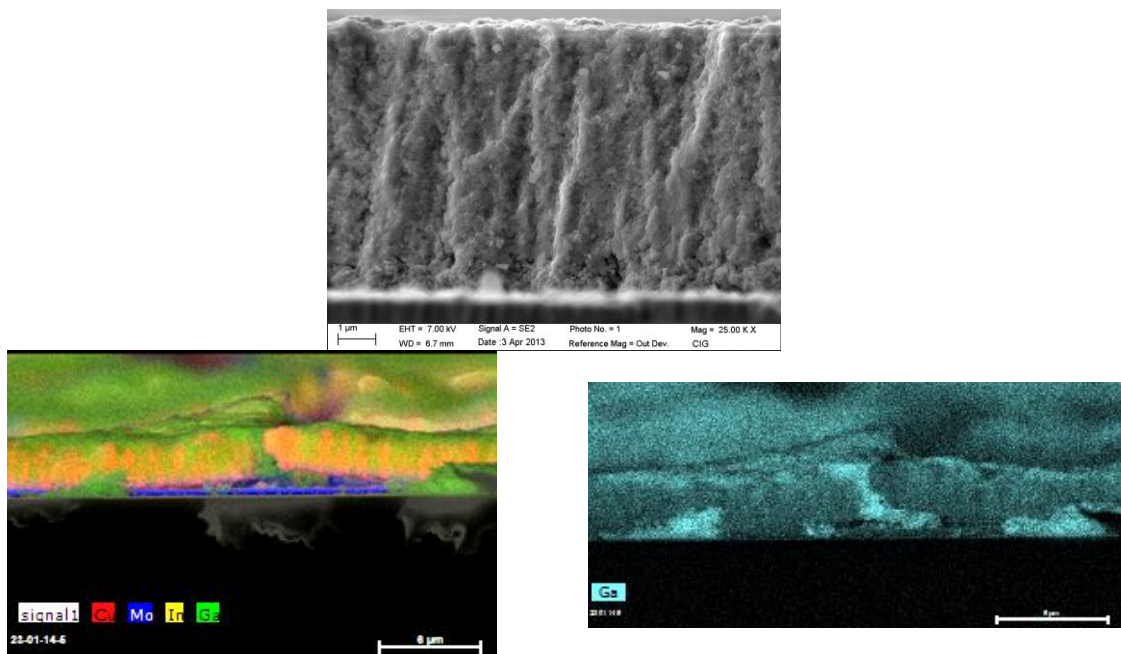


Figure F-9 : Profil GD-OES des dépôts réalisés à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.

Pour un dépôt de 10 minutes, on constate la présence de cuivre, d'indium et de gallium dans l'ensemble de la couche. On observe la présence simultanée d'oxygène et d'hydrogène avec la détection du cuivre, de l'indium et du gallium. On constate également une diminution du signal de l'indium et du gallium et une faible diminution du signal du cuivre lorsque le signal de l'oxygène décroît. Cela indique que ces éléments sont présents dans la couche sous forme d'oxydes. L'augmentation du signal du cuivre malgré l'absence d'oxygène indique qu'il s'agit de la détection de nucléi de cuivre métallique proche du contact arrière de molybdène comme observé précédemment sur les images MEB.

La Figure F-10 présente des cartographies EDX en coupe transverse du dépôt réalisé à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.



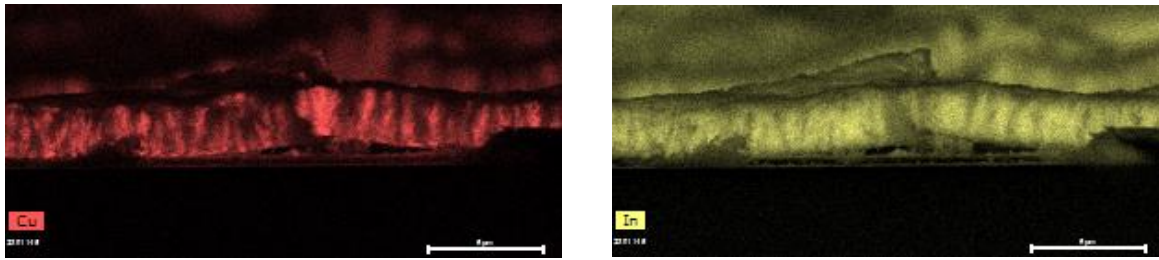


Figure F-10 : Cartographie EDX en coupe transverse du dépôt réalisé à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.

Cette cartographie permet de résumer le mécanisme de dépôt de la couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium à -1.0 V/MSE. Ainsi, le dépôt est initié par la nucléation de cuivre métallique. Ces nucléis sont mis en évidence sur la cartographie EDX de la Figure F-10 A par la ligne rouge présente entre le molybdène et le dépôt. Vient ensuite la réduction des nitrates qui va engendrer une augmentation interfaciale du pH et permettre aux oxydes de cuivre, d'indium et de gallium de précipiter et de croître avec la durée de dépôt. Les cartographies EDX de la Figure F-10 montrent que les oxydes croissent de façon colonnaire. En effet, les cartographies EDX du cuivre et de l'indium (Figure F-10 C et D) montrent distinctement des colonnes de cuivre et d'indium et indiquent qu'ils croissent l'une à côté de l'autre. Il ne s'agit donc pas d'un mélange d'oxyde métallique.

5. Etude de nucléation en différents points de l'échantillon

Après une électrolyse à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes dans une solution de nitrate de CIG, on constate un décollement du dépôt d'oxyde de cuivre, indium et gallium en bas et parfois légèrement en haut de l'échantillon après séchage. La Figure F-11 présente une photographie du dépôt d'oxyde obtenu dans ces conditions.



Figure F-11 : Photographie d'un dépôt d'une couche de CIG-Ox à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.

Ce décollement pourrait être dû aux contraintes lors du séchage de l'échantillon mais il pourrait également être causé par la formation du dépôt lui-même, notamment par l'initiation du dépôt.

La Figure F-12 présente des images MEB des dépôts réalisés à -0.6 V/MSE pendant 120 secondes (correspondant à une nucléation instantanée) et à -1.0 V/MSE pendant 10 secondes (nucléation progressive). Les images MEB ont été prises en haut, au milieu et en bas des échantillons.

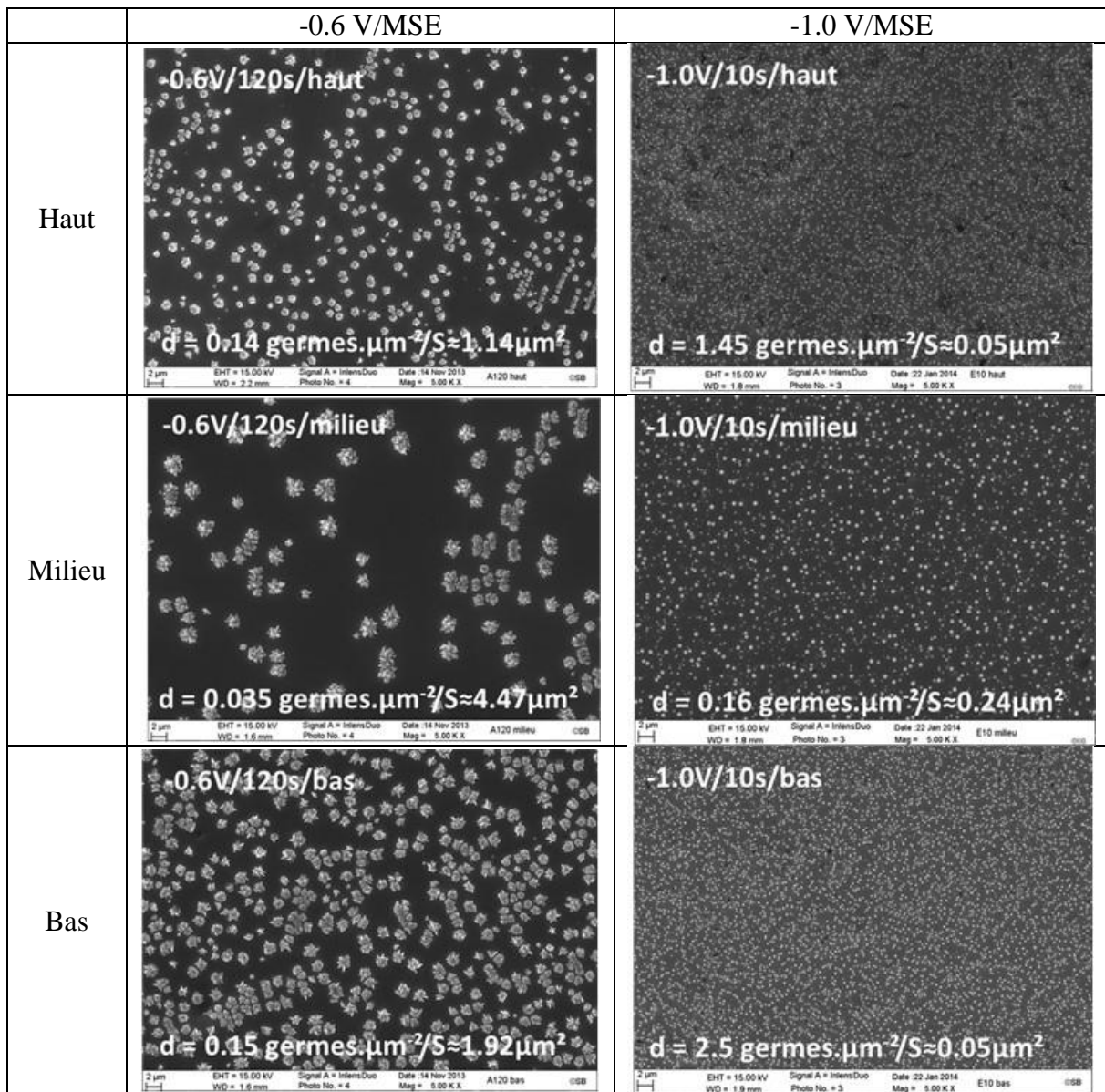


Figure F-12 : Images MEB des dépôts obtenus à -0.6 V/MSE pendant 120 secondes et à -1.0 V/MSE pendant 10 secondes. Comparaison entre le haut, le milieu et le bas de l'échantillon.

On constate une différence de densité et de taille des germes de cuivre entre le haut, le milieu et le bas de l'échantillon et cela indépendamment du potentiel appliqué. En effet, les images MEB montrent une densité de germe plus importante en haut (0.14 et 1.45 germes. μm^{-2} à -0.6 et -1.0 V/MSE respectivement) et en bas (0.15 et 2.5 germes. μm^{-2} à -0.6 et -1.0 V/MSE respectivement) du dépôt par rapport au centre (0.035 et 0.16 germes. μm^{-2} à -0.6 et -1.0 V/MSE respectivement). De plus, les germes de cuivre sont de plus petite taille en haut et en bas vis-à-vis du centre. Ce phénomène est dû à une répartition inégale des lignes de champs au niveau de l'électrode de Mo. D'après la densité et la taille des germes, la densité de courant échangée semble être supérieure en haut et en bas par rapport au centre de l'électrode.

La Figure F-13 présente des images MEB d'un dépôt réalisé à -1.0 V/MSE. L'image MEB de la Figure F-13 A présente la morphologie du dépôt en bas de l'échantillon au bout de 30 secondes et la Figure F-13 B au centre de l'échantillon pour 60 secondes de dépôt. Ces images représentent l'instant où la précipitation des oxydes de cuivre, indium et gallium est visible.

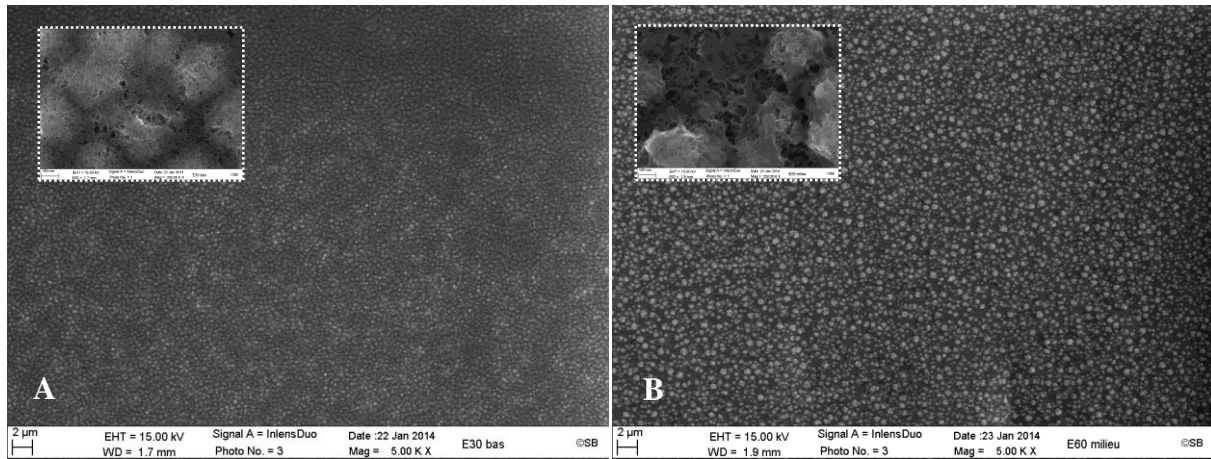


Figure F-13 : Images MEB du dépôt obtenues à -1.0 V/MSE pour une durée de dépôt de (A) 30 secondes en bas de l'échantillon et (B) 60 secondes au milieu de l'échantillon.

La précipitation des oxydes débute plus tôt en bas de l'échantillon. On constate également une densité de germes de cuivre plus importante en bas de l'échantillon au moment de la précipitation des oxydes. Les germes de cuivre sont très proches les uns des autres contrairement au centre de l'échantillon où les germes sont suffisamment espacés pour laisser apparaître du molybdène. Ainsi, les oxydes semblent précipiter principalement sur les germes de cuivre en bas de l'échantillon, contrairement au centre où les oxydes précipitent sur les germes mais aussi sur le molybdène.

Cette forte densité de nucléis de cuivre pourrait être la cause du décollement du dépôt. La Figure F-14 présente un schéma explicatif du mécanisme de dépôt à -1.0 V/MSE et de la cause probable du décollement de la couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium. Le dépôt est dans un premier temps initié par la nucléation progressive de germes de cuivre métallique (1) avec une densité plus importante en haut et en bas du dépôt par rapport au centre. La réduction des nitrates provoque une augmentation interfaciale du pH et permet aux oxydes de cuivre, indium et de gallium de précipiter (2). Ces oxydes précipitent sur les germes de cuivre en haut et en bas du dépôt et précipitent au centre sur le molybdène et sur les germes de cuivre. Les oxydes croissent jusqu'à l'épaisseur souhaitée (3). L'espacement des nucléis au centre de l'échantillon permet une meilleure accroche de la couche d'oxyde, alors qu'en bas des contraintes peuvent être générées et provoquer le décollement de la couche.

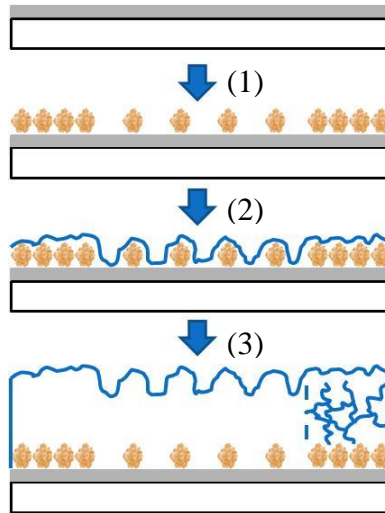


Figure F-14 : Schéma explicatif du mécanisme de dépôt de la couche d'oxyde de CIG à -1.0 V/MSE sur un substrat de verre/molybdène. (1) nucléation de germes de cuivre métallique, (2) précipitation de la couche d'oxyde de CIG, (3) croissance de la couche d'oxyde.

La précipitation des oxydes de cuivre, indium et gallium directement sur la surface du molybdène et sans passer par l'étape de nucléation des germes de cuivre métallique pourrait confirmer cette hypothèse.

6. Contrôle de la nucléation

6.1. Dépôt d'une couche d'oxyde d'indium et de gallium sur molybdène

Dans le paragraphe 3.5 du Chapitre III, l'étude électrochimique a montré que la réduction des nitrates est possible sur un substrat de molybdène dans un électrolyte de nitrate d'indium et/ou de gallium à des potentiels plus négatifs que sur un substrat de cuivre métallique, ou sur molybdène en présence d'ions cuivriques Cu^{2+} dans l'électrolyte.

La Figure F-15 présente les transitoires de courant enregistrés dans 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 10 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 sur un substrat de molybdène de 2.5×2.5 cm² de surface. Celles-ci ont été enregistrées en appliquant un potentiel fixe de -1.4 , -1.6 V/MSE pendant 10 minutes et de -1.8 V/MSE pendant 3 minutes.

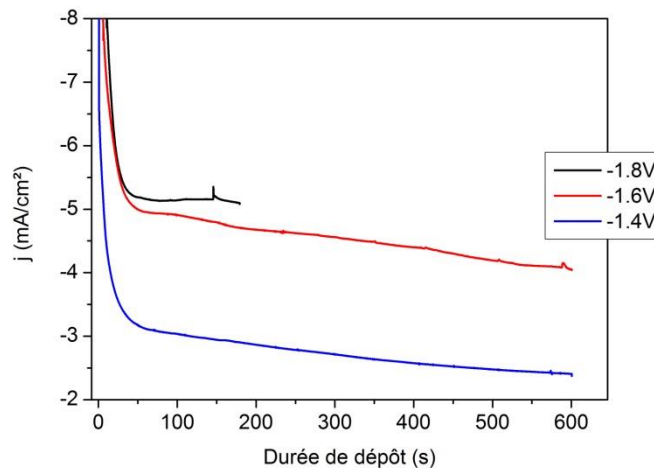


Figure F-15 : Transitoires de courant des dépôts réalisés dans une solution de 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 10 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 (IG) à pH 1.8 à un potentiel fixe de -1.4, -1.6 et -1.8 V/MSE.

On constate une forte diminution de la densité de courant au début de l'enregistrement suivie d'une diminution progressive. On constate également une augmentation de la densité de courant en diminuant le potentiel appliqué.

Les photographies des dépôts obtenus à ces trois potentiels sont présentées sur la Figure F-16.

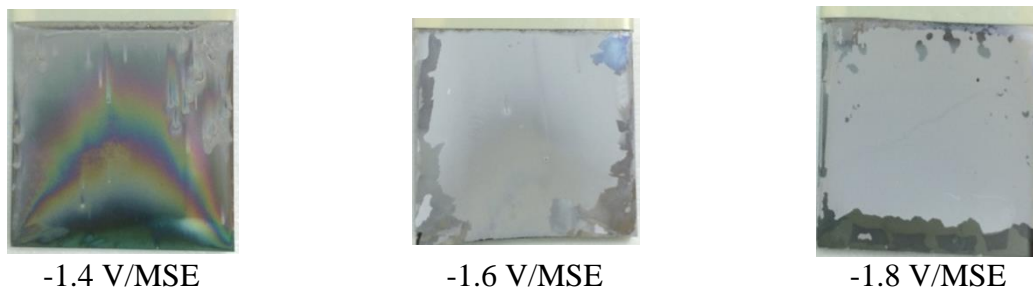


Figure F-16 : Photographie des dépôts réalisés dans une solution de nitrate de IG à (A) -1.4, (B) -1.6, et (C) -1.8 V/MSE sur un substrat verre/Mo de 2,5x2,5 cm² de surface.

On constate la présence d'un dépôt sur les trois échantillons. Le dépôt apparaît transparent avec la présence de franges d'interférences lorsque le dépôt est réalisé à -1.4 V/MSE. Le dépôt apparaît blanc lorsqu'il est réalisé à -1.6 et à -1.8 V/MSE.

La Figure F-17 présente une analyse de la composition par fluorescence X des dépôts obtenus à -1.4, -1.6 et -1.8 V/MSE. La présence d'indium et de gallium dans les trois dépôts est mise en évidence. La composition du dépôt obtenu à -1.4 V/MSE varie légèrement entre le haut, le milieu et le bas de l'échantillon avec en moyenne 65 % d'indium et 35 % de gallium. A -1.6 et -1.8 V/MSE, la composition est stable en tous points de l'échantillon avec un dépôt contenant en moyenne 59 % d'indium et 41 % de gallium et 56 % de In et 44 % de Ga respectivement.

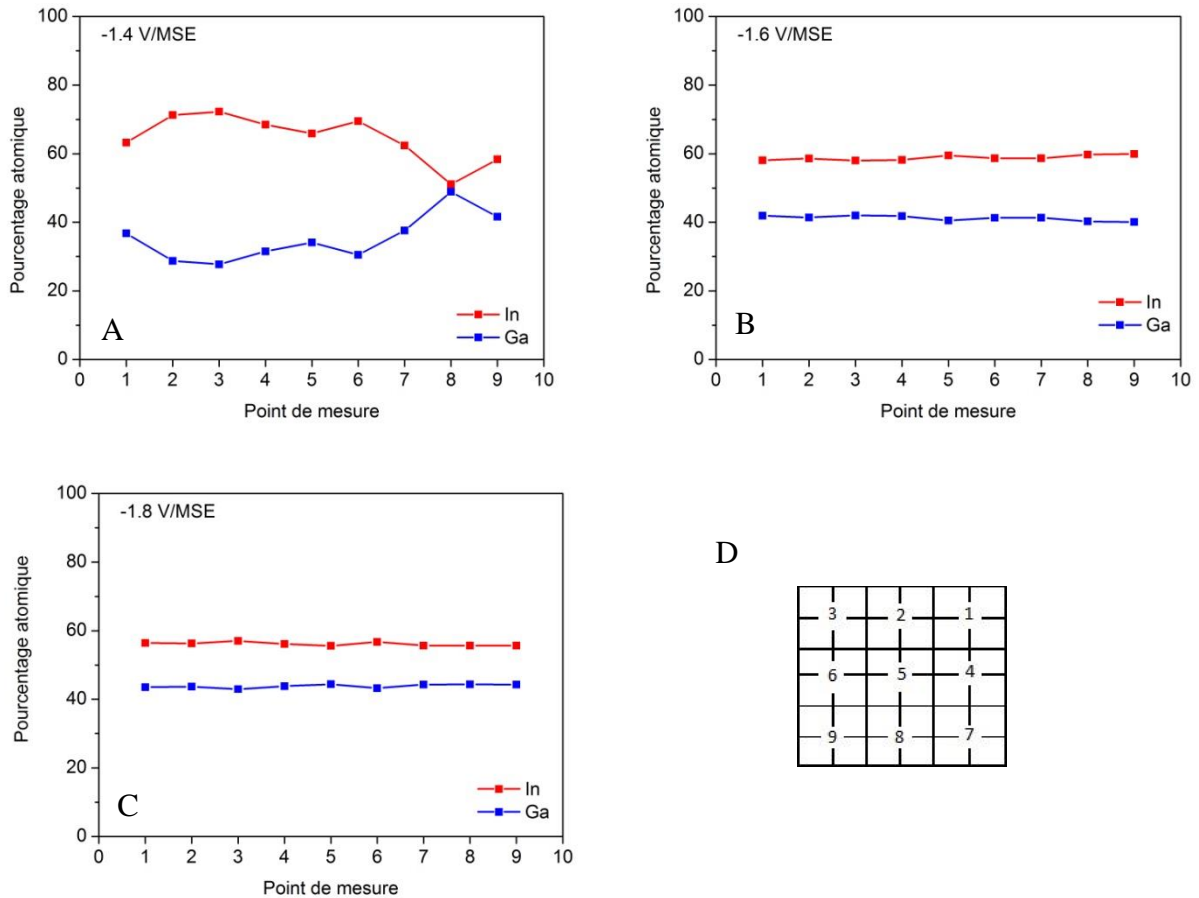
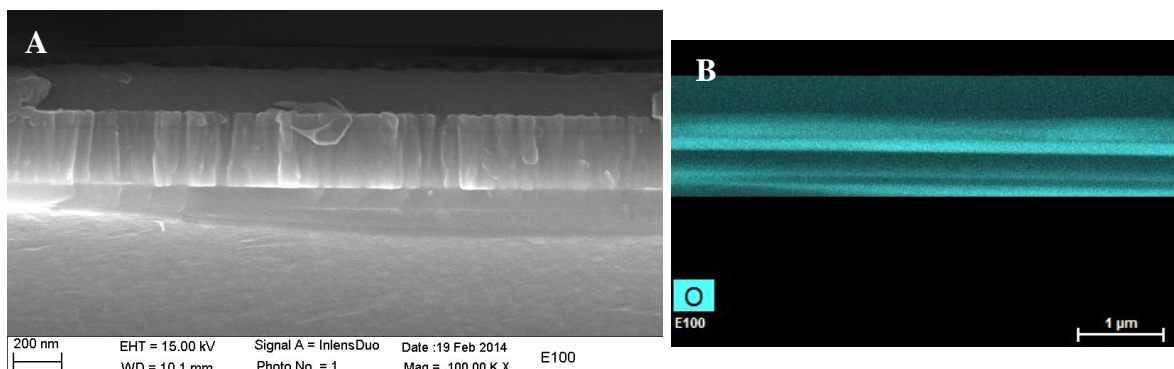


Figure F-17 : Composition mesurée par fluorescence X des dépôts obtenus à (A) -1.4, (B) -1.6 et (C) -1.8 V/MSE dans une solution de nitrate d'indium et de gallium. (D) Point de mesure effectué sur les échantillons de 2.5x2.5 cm² de surface avec 1, 2 et 3 composition en haut, 4, 5 et 6 au centre et 7, 8 et 9 en bas de l'échantillon.

Les Figure F-18, Figure F-19 et Figure F-20 présentent des images MEB en coupe transverse et des cartographies EDX des dépôts obtenus à -1.4, -1.6 et -1.8 V/MSE respectivement.

A -1.4 V/MSE (Figure F-18), la couche mince présente une épaisseur d'environ 280 nm. Le dépôt apparaît dense et se compose d'un mélange d'indium et de gallium. La présence d'oxygène dans la couche indique qu'il s'agit d'un dépôt d'oxyde d'In et de Ga.



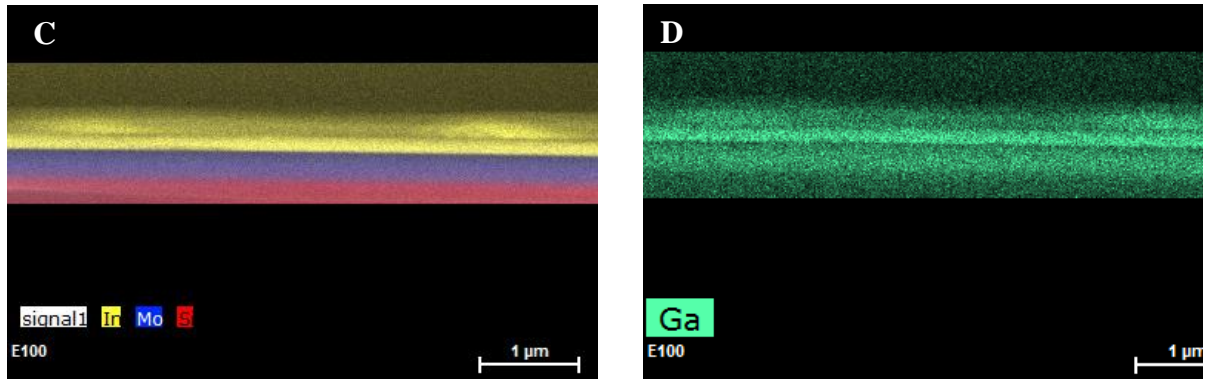


Figure F-18 : (A) image MEB en coupe transverse du dépôt réalisé dans une solution de nitrate de IG à -1.4 V/MSE. Cartographie EDX de la coupe transverse : mise en évidence de la présence (B) d'indium et (C) de gallium dans le dépôt.

A -1.6 (Figure F-19) et à -1.8 V/MSE (Figure F-20), la couche mince présente une épaisseur d'environ 3 µm. Le dépôt apparaît poreux, craquelé et se compose d'un mélange d'indium, de gallium et d'oxygène et confirment qu'il s'agit également d'un dépôt d'oxyde d'In et de Ga.

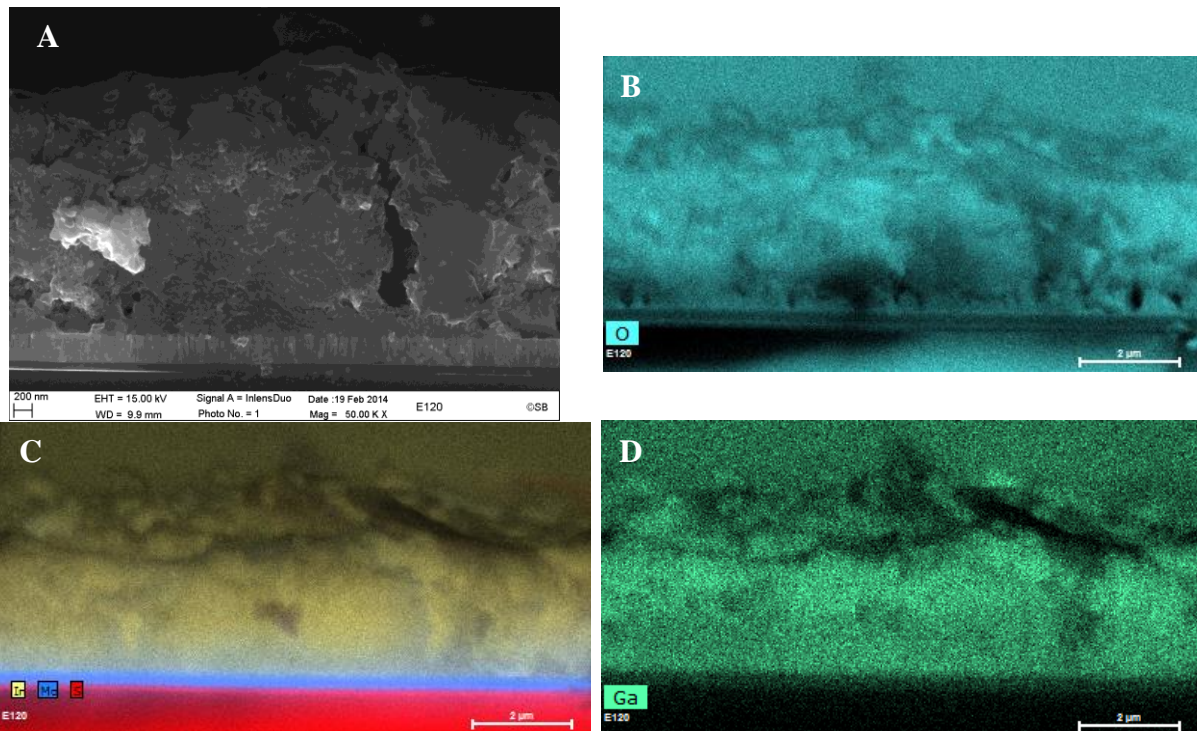


Figure F-19 : (A) image MEB en coupe transverse du dépôt réalisé dans une solution de nitrate de IG à -1.6 V/MSE. Cartographie EDX de la coupe transverse : mise en évidence de la présence (B) d'indium et (C) de gallium dans le dépôt.

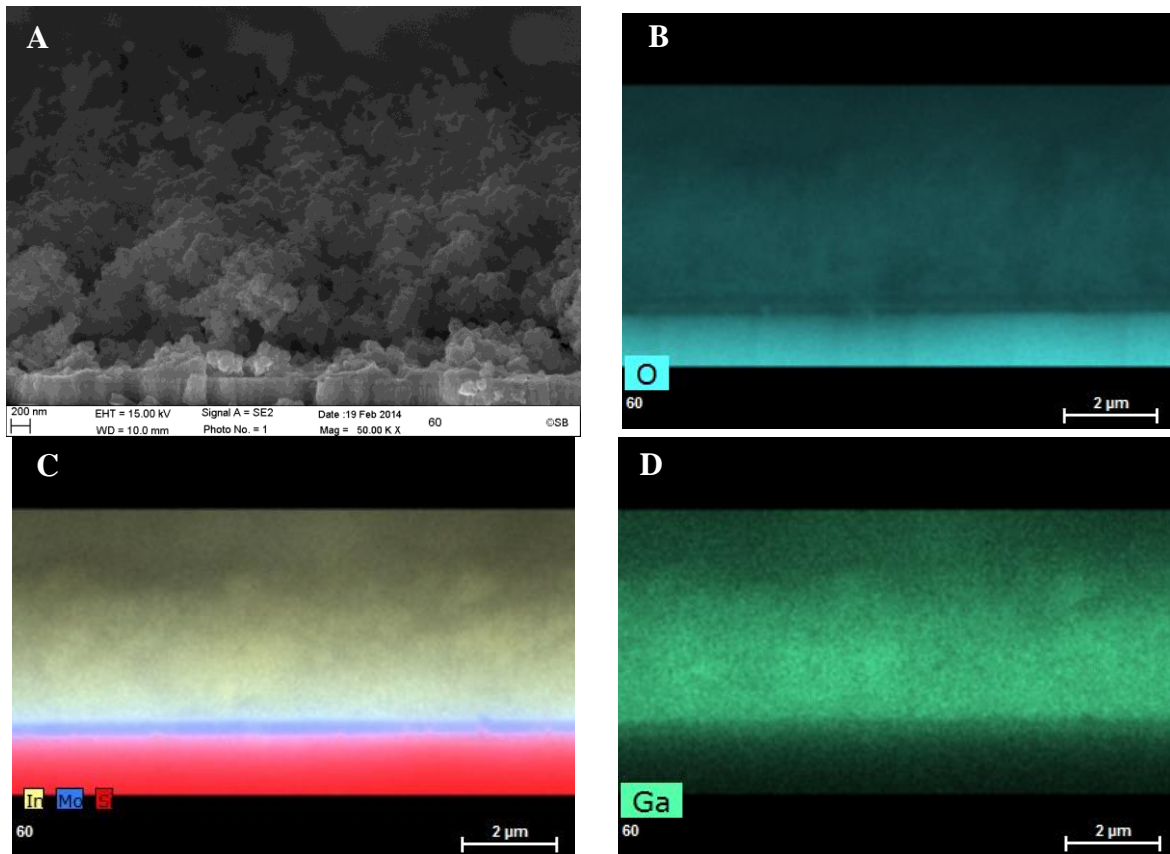


Figure F-20 : (A) image MEB en coupe transverse du dépôt réalisé dans une solution de nitrate de IG à -1.8 V/MSE. Cartographie EDX de la coupe transverse : mise en évidence (B) d'indium et (C) de gallium dans le dépôt.

La diminution progressive de la densité de courant avec la durée de dépôt (Figure F-15) indique que la couche d'oxyde d'In et de Ga est un dépôt isolant. Cette diminution n'est pas observée lorsque la solution électrolytique contient du nitrate de cuivre (transitoires de courant des Figure F-1 et Figure F-4), ce qui indique que la présence d'oxyde de cuivre dans la couche mince permet de la rendre conductrice.

Cette étude montre que la précipitation des oxydes d'indium et de gallium peut se faire sur molybdène sans ions cuivriques dans la solution électrolytique, et donc sans passer par l'étape de nucléation de germes de cuivre métallique. Ce dépôt nécessite néanmoins un potentiel plus négatif que le potentiel utilisé pour le dépôt de la couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium en solution CIG.

Ce dépôt d'oxyde d'indium et de gallium blanc ou transparent en fonction du potentiel appliqué pourrait être utilisé pour d'autres applications.

6.2. Etude d'un dépôt d'oxyde de CIG à un potentiel fortement négatif

Des dépôts ont été réalisés dans une solution de nitrate de CIG à -1.8 V/MSE et à des durées très courtes afin de voir s'il est possible de faire précipiter les oxyde de CIG sans passer par l'étape de nucléation de germes de cuivre métallique.

La Figure F-21 présente les images MEB des dépôts, au centre et en bas de l'échantillon, réalisés au bout de 1, 4 et 9 secondes.

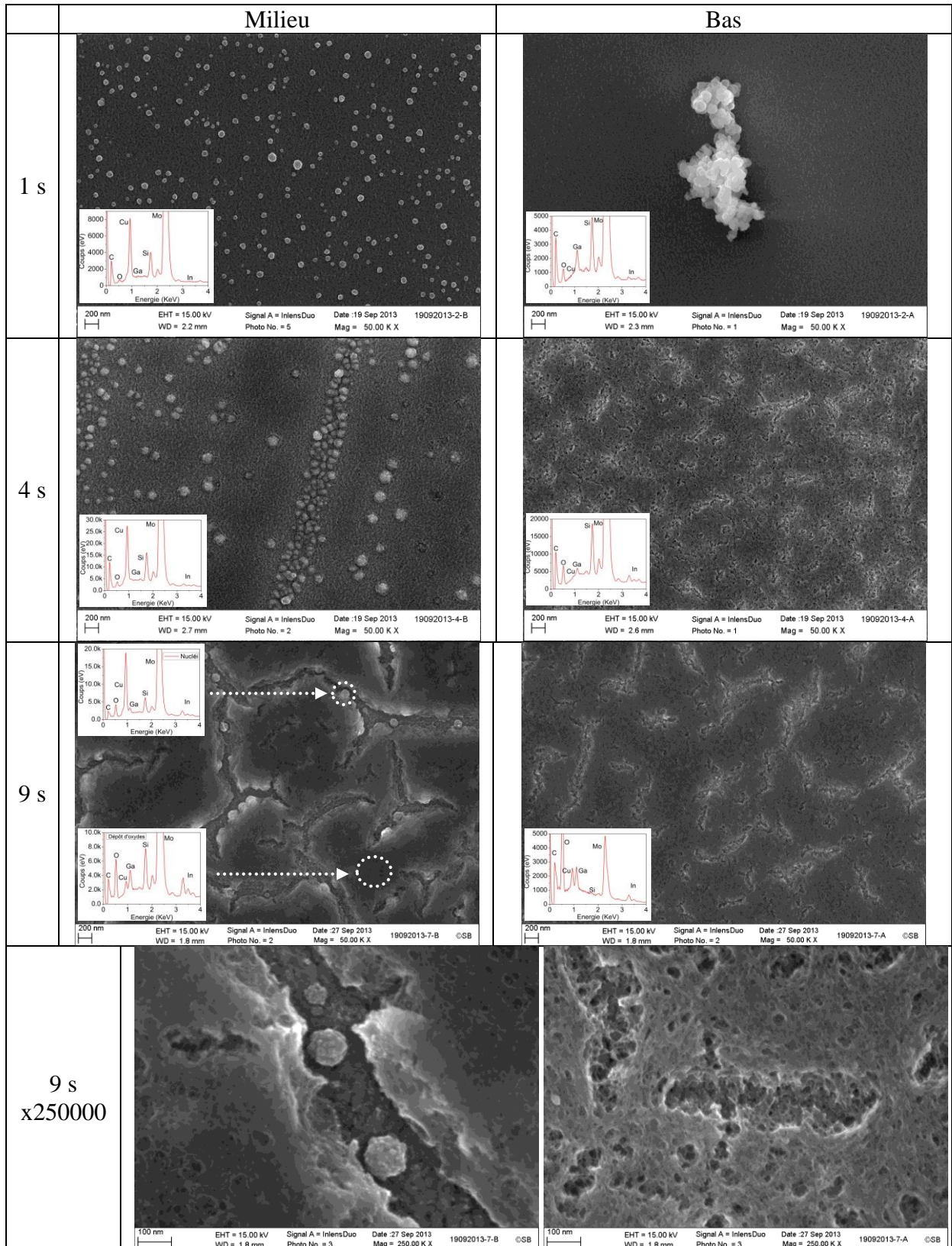


Figure F-21 : Images MEB des dépôts réalisés dans une solution de nitrate de CIG à -1.8 V/MSE pendant 1, 4 et 9 secondes. Le milieu et le bas des dépôts sont présentés avec en insert les analyses EDX des dépôts. Des images MEB à plus fort grossissement ($\times 250000$) des dépôts obtenus en 9 secondes sont représentées.

Au centre de l'échantillon, le dépôt est initié par la nucléation de germes de cuivre. Pour une durée de 1 seconde, le dépôt est uniquement constitué de nucléi de cuivre métallique. L'analyse EDX en insert met en évidence la présence de cuivre uniquement et sans oxygène. Pour une durée de 4 secondes, le dépôt est constitué de nucléi de cuivre métallique (94 % environ), d'indium (4 % environ) et de gallium (2 % environ) en présence d'oxygène. Les oxydes commencent à précipiter principalement autour des nucléis de cuivre. Pour une durée de 9 secondes, le dépôt recouvre la surface du molybdène et laisse apparaître des nucléis de cuivre entre les craquelures. Des analyses EDX ont été réalisées à différents endroits du dépôt. Sur un nucléi, l'analyse EDX met en évidence la présence de cuivre (89 %), d'indium (8 %) et de gallium (3 %) et sur le dépôt en lui-même du cuivre (16 %), de l'indium (35 %) et du gallium (49 %) ainsi qu'une forte présence d'oxygène. Le dépôt est donc constitué de germes de cuivre recouverts par une couche d'oxyde de CIG.

En bas de l'échantillon, et pour une durée de 1 seconde, le dépôt se présente sous forme d'agrégat de particules. L'analyse EDX met en évidence la présence de gallium (environ 71 %) et d'indium (environ 29 %). L'absence de cuivre et la présence d'oxygène indique que cet agrégat est constitué d'oxydes d'indium et de gallium. Les oxydes de IG commencent à précipiter sans passer par l'étape de nucléation de germes de cuivre métallique. Pour une durée de 4 secondes, la surface du molybdène est complètement recouverte par un dépôt. Ce dépôt est composé de cuivre (7 %), d'indium (58 %) et de gallium (35 %) sous forme d'oxydes (présence d'oxygène). Le faible pourcentage atomique de cuivre indique que le dépôt est essentiellement composé d'oxydes sans germes de cuivre métallique. Pour une durée de 9 secondes, le dépôt recouvre également la surface du molybdène mais présente moins de craquelure par rapport au centre. Aucun germe de cuivre métallique n'est mis en évidence. L'analyse EDX de cette couche met en évidence la présence de cuivre (35.2 %), d'indium (32.6 %) et du gallium (32.2 %) ainsi qu'une forte teneur d'oxygène indiquant qu'il s'agit d'une couche d'oxyde de CIG.

A -1.8 V/MSE, la nucléation de germes de cuivre métallique a toujours lieu au centre du dépôt mais avec une densité beaucoup plus faible au moment de la précipitation de la couche d'oxyde par rapport à ce qui a été observé à -1.0 V/MSE (Figure F-13 B). En revanche, en bas de l'échantillon, aucun germe de cuivre métallique n'a été mis en évidence. Le dépôt semble commencer directement par la précipitation de la couche d'oxyde sans passer par l'étape de nucléation du Cu. Cela semble indiquer que la précipitation de la couche d'oxyde de CIG empêche la nucléation de germes de cuivre métallique. Initier le dépôt par un potentiel fortement négatif permettrait la précipitation spontanée de la couche d'oxyde en bas de l'échantillon et sans passer par l'étape de nucléation du cuivre.

6.3. Optimisation des conditions de dépôt de la couche d'oxyde de cuivre, indium et gallium

Les paramètres de dépôt ont été modifiés en fonction des résultats obtenus dans l'étude précédente. L'initiation par un potentiel de -1.8 V/MSE a pour objectif de faire précipiter les oxydes de cuivre, indium et gallium sur le molybdène en bas de l'échantillon sans passer par

l'étape de nucléation du cuivre. Le potentiel de -1.0 V/MSE permet la croissance de la couche d'oxyde en sachant que les nitrates se réduisent à ce potentiel en présence d'ions cuivriques Cu^{2+} dans la solution.

La Figure F-22 présente le transitoire de densité de courant de la nouvelle condition de dépôt. La Figure F-22 A présente la courbe complète et la Figure F-22 B un agrandissement de la première minute de dépôt. Le dépôt est dans un premier temps initié en appliquant un potentiel de -1.8 V/MSE pendant 9 secondes suivi d'une reprise à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.

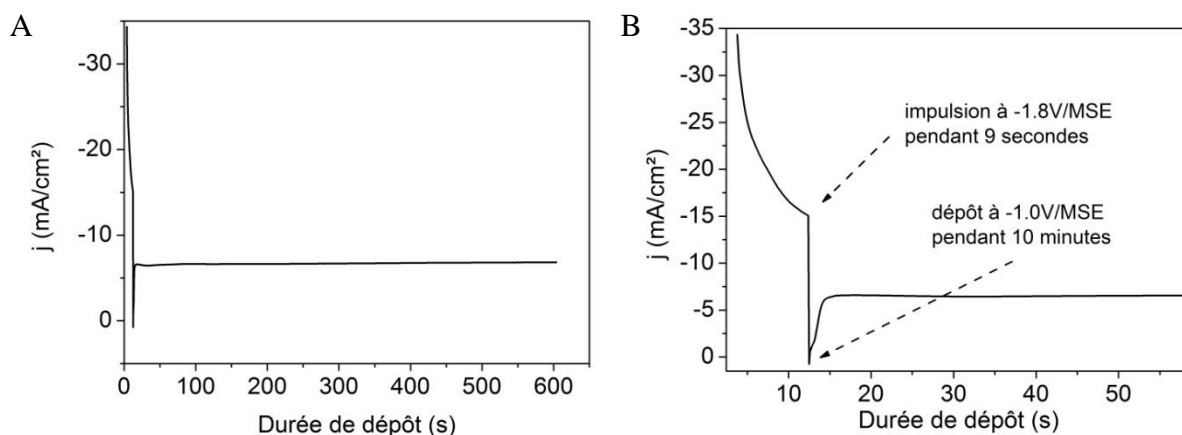


Figure F-22 : (A) Transitoires de courant d'un dépôt réalisé dans une solution de nitrate de CIG à -1.8 V/MSE pendant 9 secondes suivi de 10 minutes à -1.0 V/MSE. (B) Agrandissement.

La Figure F-22 B montre que l'initiation par un potentiel de -1.8 V/MSE engendre la mesure d'une forte densité de courant allant jusqu'à -15 mA.cm⁻² environ. Lors de la reprise à -1.0 V/MSE, la densité de courant diminue fortement puis réaugmente et se stabilise à -6.5 mA.cm⁻² environ, comme dans le cas d'un dépôt à -1.0 V/MSE.

La Figure F-23 présente des photographies des dépôts obtenus à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes (A) et lorsque le dépôt est initié par un potentiel de -1.8 V/MSE pendant 9 secondes (B).

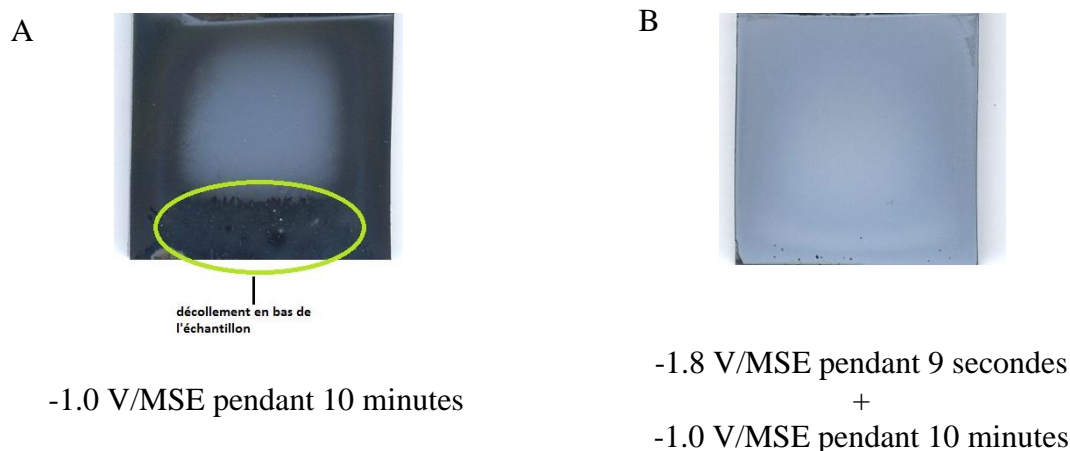


Figure F-23 : Photographies des dépôts obtenus à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes (A) et lorsque le dépôt est initié par un potentiel de -1.8 V/MSE pendant 9 secondes (B). Surface des échantillons : 2.5×2.5 cm².

L'initiation par un potentiel de -1.8 V/MSE permet l'obtention d'un dépôt d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium sans décollement comme constaté lorsqu'il est uniquement

réalisé à -1.0 V/MSE. L'impulsion à -1.8 V/MSE pendant 9 secondes n'impacte pas la composition globale qui reste la même.

La Figure F-24 présente un schéma explicatif du mécanisme de dépôt de la couche d'oxyde de CIG lorsqu'il est initié par un potentiel de -1.8 V/MSE.

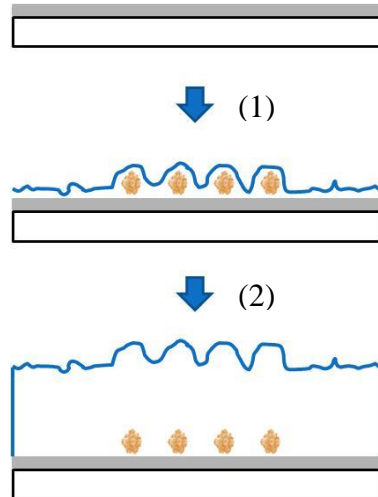


Figure F-24 : Schéma explicatif du mécanisme de dépôt de la couche d'oxyde de CIG lorsqu'il est réalisé à -1.8 V/MSE pendant 9 secondes puis -1.0 V/MSE pendant 10 minutes sur un substrat de verre/molybdène. (1) -1.8 V/MSE pendant 9 secondes : nucléation de germes de cuivre au centre et précipitation de la couche d'oxyde de CIG, (2) -1.0 V/MSE pendant 10 minutes : croissance de la couche d'oxyde.

A -1.8 V/MSE pendant 9 secondes, le dépôt d'oxyde de CIG est instantané sur toute la surface de l'électrode de Mo avec quelques germes de cuivre au centre (1). La croissance de la couche d'oxyde se poursuit à -1.0 V/MSE jusqu'à l'arrêt du dépôt (2).

La différence probable des densités de courant entre le haut, le centre et le bas de l'échantillon explique la présence de germes de cuivre au centre du dépôt. Initier le dépôt par un potentiel plus négatif que -1.8 V/MSE permettrait d'augmenter la densité de courant et probablement d'éviter l'étape de nucléation du cuivre qui subsiste au centre de l'échantillon. Cela permettrait la précipitation de la couche d'oxyde sur toute la surface du molybdène.

ANNEXE G. Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

1. Electrodépôt d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

Dans le paragraphe 3.5 du Chapitre III, nous avons vu que la réduction des nitrates en présence de d'ions In^{3+} et/ou Ga^{3+} était possible sur une électrode de cuivre métallique. On étudiera dans cette partie l'électrodépôt d'une couche d'oxyde d'indium et de gallium sur une électrode de cuivre.

1.1. Conditions expérimentales

Ce procédé consiste à confirmer que la réduction des nitrates sur cuivre engendre également une augmentation locale du pH à travers la réalisation d'un dépôt d'une couche d'oxyde d'indium et de gallium. Ce procédé permettra la réalisation d'un précurseur de cuivre, indium et gallium en deux étapes.

Un dépôt de cuivre métallique a dans un premier temps été déposé sur un substrat de verre molybdène. Le dépôt de cuivre métallique a été réalisé dans une solution de CuSO_4 13 mM dans 0.1 M de Na_2SO_4 comme électrolyte support. Cette solution a été acidifiée à pH 1.8 avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Une couche de 80 nm de cuivre a ainsi été déposée.

Les dépôts d'oxydes d'indium et de gallium sur cuivre ont été réalisés dans une solution de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 20 mM et $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 15 mM dans 0.1 M de NaNO_3 . Cette solution a été acidifiée à pH 1.8 avec de l'acide nitrique HNO_3 .

Les dépôts ont été réalisés en utilisant la même cellule électrochimique et selon la même configuration que les dépôts d'oxyde de CIG sur molybdène.

1.2. Electrodépôt d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium sur Cu

Des dépôts d'oxyde d'indium et de gallium sur cuivre métallique ont été réalisés selon les deux procédés électrochimiques : à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes et à -1.8 V/MSE pendant 9 secondes suivi d'une reprise à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes. La Figure G-1 présente les transitoires de courant des dépôts selon les deux procédés électrochimiques. La courbe noire représente le transitoire de courant à -1.0 V/MSE et la courbe rouge lorsque le

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

dépôt est initié par un potentiel de -1.8 V/MSE pendant 9 secondes dans une solution de nitrate de CIG sur Mo (trait en pointillé) et de nitrate de IG sur cuivre (trait plein).

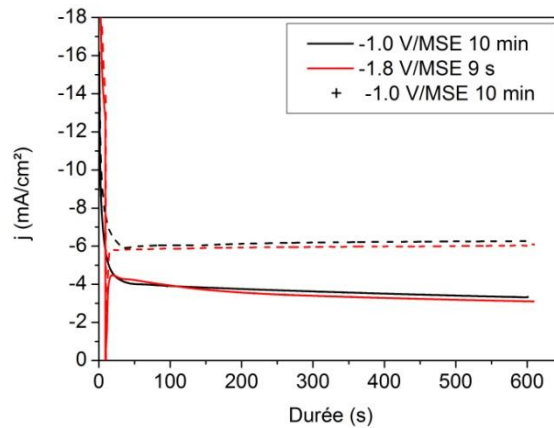


Figure G-1 : Transitoires de courants enregistrés sur électrode de cuivre métallique dans 20 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 15 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (trait plein) et avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (trait en pointillé) dans 0.1 M de NaNO_3 à pH 1.8 sur Cu et sur Mo respectivement. Courbe noire : -1.0 V/MSE pendant 10 minutes. Courbe rouge : -1.8 V/MSE pendant 9 secondes puis -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.

Lors du dépôt d'une couche d'oxyde de In-Ga sur cuivre, on constate que quel que soit la méthode de dépôt électrochimique, les courbes se superposent avec une densité de courant de $-4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ environ (trait plein). Les transitoires de courant en pointillé de la Figure G-1 montrent une densité de courant de $-6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ environ lorsque le dépôt est effectué sur Mo et en présence d'ions Cu^{2+} dans l'électrolyte. Cette différence de courant correspond à la contribution de Cu^{2+} absent de la solution de dépôt d'oxyde de In-Ga sur cuivre. Comme observé lorsqu'un dépôt d'une couche d'oxyde de In-Ga est réalisée sur Mo (Figure F-15), on constate une densité de courant de réduction qui diminue légèrement avec la durée de dépôt (courbes en trait plein, Figure G-1). Ce phénomène s'explique par le caractère isolant de la couche d'oxyde de In-Ga qui se dépose à la surface de l'électrode de cuivre.

La Figure G-2 présente des photographies des dépôts d'oxyde de In-Ga réalisés sur cuivre selon les deux méthodes électrochimiques.

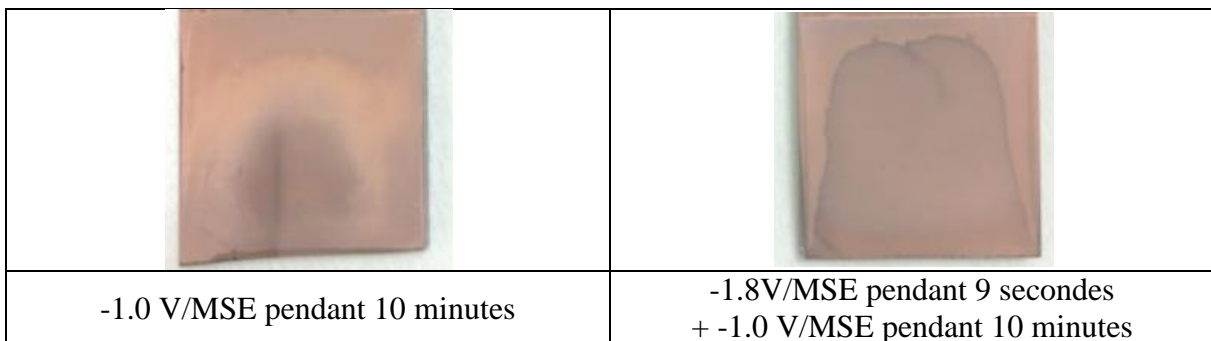


Figure G-2 : photographie des dépôts d'oxyde de In-Ga sur substrat de cuivre métallique réalisés à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes (à gauche) et avec une initiation à -1.8 V/MSE pendant 9 secondes (à droite).

Dans les deux cas, les dépôts apparaissent transparents, comme constaté sur Mo (Figure F-16). A -1.0 V/MSE, le dépôt ne semble pas homogène sur toute la surface de l'électrode de cuivre notamment au centre du dépôt (photo A, Figure G-2). Lorsque le dépôt est initié par un

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

potentiel de -1.8 V/MSE pendant 9 secondes (photo B, Figure G-2), le dépôt est homogène sur toute la surface du substrat. Comme observé dans l'étude de nucléation (annexe F), l'application d'un potentiel fortement négatif accélère la précipitation des oxydes sur l'ensemble de la surface du substrat et explique le dépôt homogène d'oxyde de In-Ga sur cuivre obtenu lorsque l'électrodépôt est initié par un potentiel fortement négatif. On constate également que le dépôt obtenu à -1.0 V/MSE ne se décolle pas. En effet, l'absence d'ions Cu^{2+} dans l'électrolyte permet d'éviter la nucléation de germes de cuivre métallique responsable du décollement du dépôt dans la partie inférieure du substrat.

1.3. Analyse de la composition et de la morphologie des dépôts

La Figure G-3 présente les analyses de composition par fluorescence X des dépôts d'oxyde de In-Ga sur cuivre réalisés à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes (A) et initié par un potentiel de -1.8 V/MSE pendant 9 secondes (B). La quantité de cuivre est identique dans les deux cas et homogène sur l'ensemble du substrat. Sa variation est liée à la quantité d'indium et de gallium présents dans le dépôt.

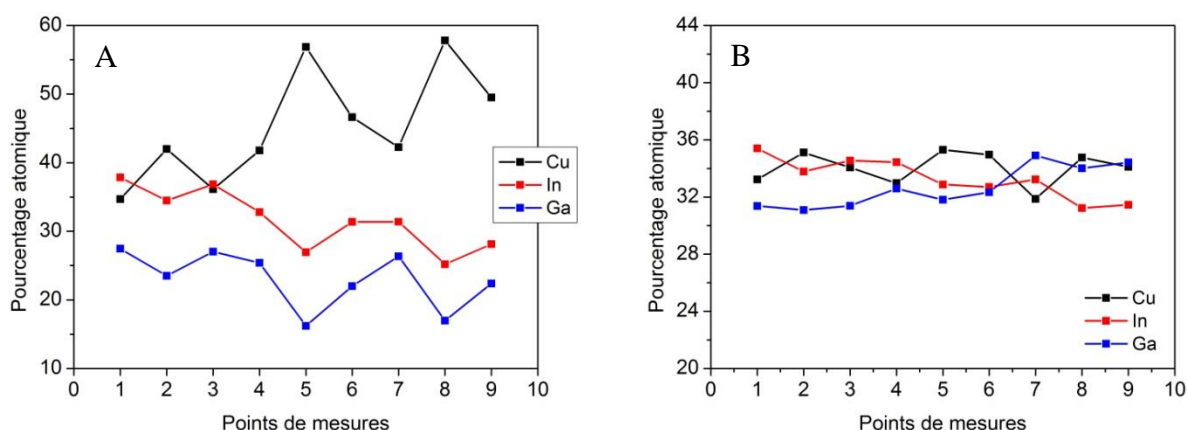


Figure G-3 : Analyses de la composition par fluorescence X des dépôts d'oxyde de In-Ga réalisés à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes (A) et à -1.8 V/MSE pendant 9 secondes suivi d'une reprise à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes (B).

La Figure G-3 A montre que le dépôt n'est pas homogène. On observe une diminution des pourcentages atomiques d'indium et de gallium en s'approchant du bas de l'échantillon avec une forte diminution au niveau du centre du dépôt (points 5 et 8, Figure G-3 A). Les rapports de cuivre $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ entre le haut, le milieu et le bas de l'échantillon sont de 0.60, 0.95 et 1 respectivement (moyenne de 0.84) et les rapports de gallium $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ sont de 0.42, 0.41 et 0.44 respectivement (moyenne de 0.42). La Figure G-3 B montre que le dépôt est homogène sur l'ensemble de la surface du substrat. Les pourcentages atomiques de Cu, In et de Ga sont relativement proches avec des rapports de cuivre et de gallium identiques d'une valeur de 0.50 en moyenne. Ces résultats confirment l'aspect des dépôts observés sur la Figure G-2 et confirment la présence d'indium et de gallium dans le dépôt transparent.

Les Figure G-4 et Figure G-5 présentent des coupes transverses et des analyses EDX des dépôts d'oxydes de In-Ga réalisés à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes (Figure G-4) et à -1.8 V/MSE pendant 9 secondes suivi d'une reprise à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes (Figure G-5).

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

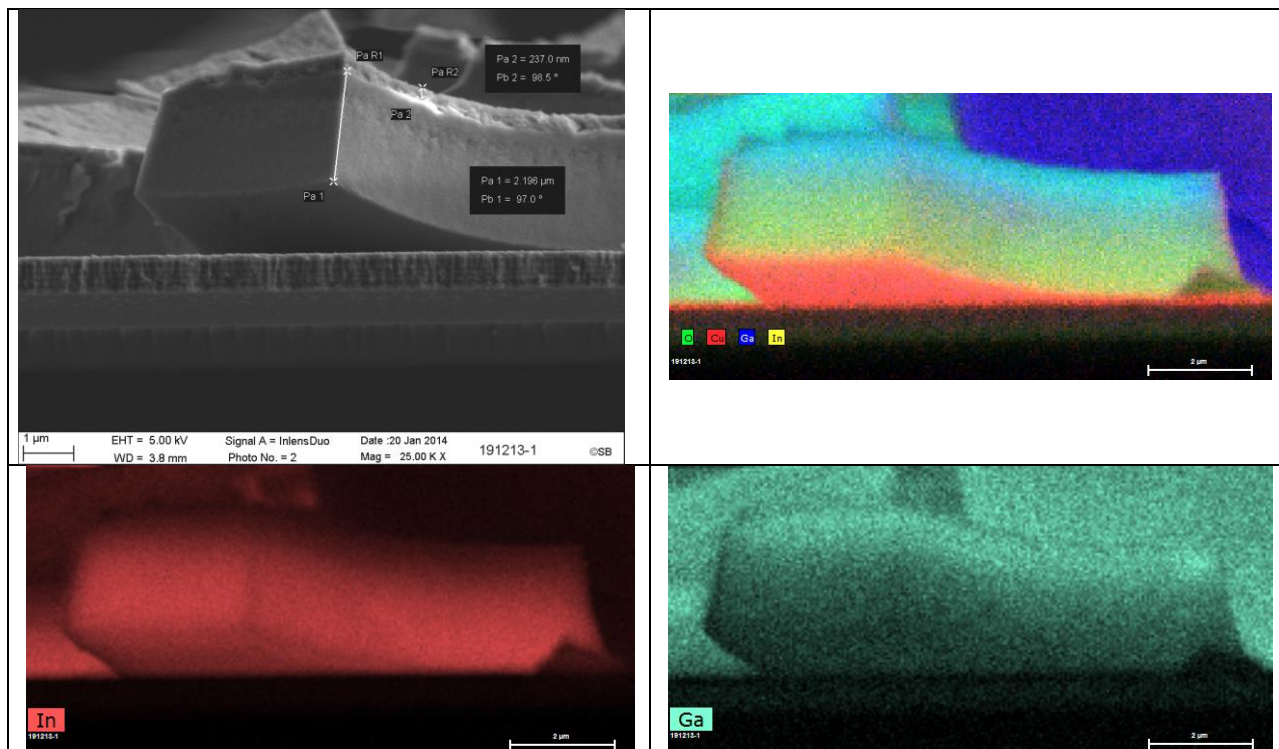


Figure G-4 : Image MEB en coupe transverse et analyses EDX du dépôt d'oxyde de In-Ga réalisé à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.

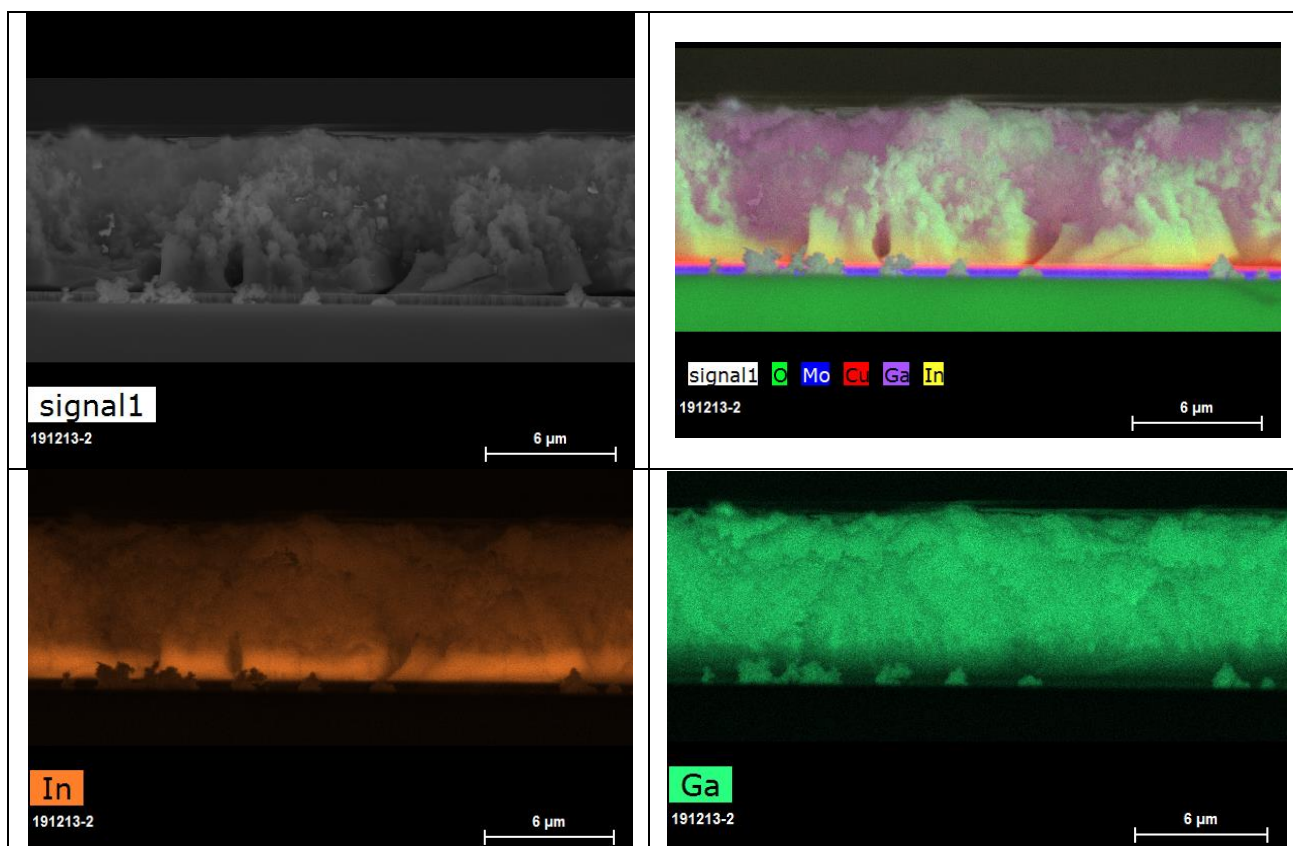


Figure G-5 : Image MEB en coupe transverse et analyses EDX du dépôt d'oxyde de In-Ga réalisé à -1.8 V/MSE pendant 9 secondes suivi d'une reprise à -1.0 V/MSE pendant 10 minutes.

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

La Figure G-4 montre un dépôt d'oxyde d'environ 2.5 μm d'épaisseur. L'analyse met en évidence la présence d'indium et de gallium dans l'ensemble du dépôt. On constate une quantité de gallium plus importante vers la face avant. La Figure G-5 montre un dépôt d'oxyde d'environ 7 μm d'épaisseur. Comme observé sur la Figure G-4, l'analyse EDX met en évidence la présence d'indium et de gallium dans le dépôt. On constate une quantité importante d'indium vers la face arrière.

La différence d'épaisseur peut s'expliquer par l'inhomogénéité du dépôt lorsqu'il est réalisé à -1.0 V/MSE. La quantité d'indium et de gallium est plus faible au centre du dépôt et justifierait la faible épaisseur comparée au dépôt lorsqu'il est initié par un potentiel fortement négatif. La quantité importante d'indium vers la face arrière peut être liée à l'initiation du dépôt par un potentiel de -1.8 V/MSE. En effet, le potentiel standard d'oxydoréduction du couple In^{3+}/In est de -0.996 V/MSE. Il n'est donc pas impossible qu'un dépôt d'indium métallique ait lieu lors de l'application du potentiel de -1.8 V/MSE pendant 9 secondes.

Ces dépôts ont subi différents traitements thermiques dans le but de former un absorbeur du type CIGS. Les résultats seront présentés dans la prochaine étude.

2. Réduction d'une couche d'oxydes/hydroxydes d'indium et de gallium déposée sur cuivre métallique

2.1. Conditions expérimentales

Dans le paragraphe 1 de l'annexe G, l'électrodépôt d'une couche mince d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium sur du cuivre métallique (substrat de verre sodocalcique/Mo/Cu) a été présentée. L'objectif de cette étude est de former un précurseur métallique de Cu-In-Ga à travers un procédé d'électrodépôt en deux étapes qui nous servira par la suite dans l'étude de l'annexe H. Le Tableau G-1 présente la composition du précurseur avant et après recuit réducteur. Aucune évolution de la composition et des rapports CGI et GGI n'est constatée après traitement thermique.

Tableau G-1 : Composition et rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) du précurseur d'oxyde de In-Ga électrodéposé sur du cuivre métallique avant et après recuit réducteur à 520°C pendant 30 minutes sous atmosphère de dihydrogène pur.

	Cu (%at)	In (%at)	Ga (%at)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Electrodépôt	45.6	31.5	22.9	0.84	0.42
Recuit H2	44.4	33.8	21.8	0.80	0.40

2.2. Analyse de la morphologie

La Figure G-6 présente des photographies et des images MEB de la surface des échantillons avant et après recuit réducteur.

Le dépôt d'oxyde d'indium et de gallium, transparent après électrodépôt, sur cuivre présente un aspect métallique gris clair après recuit réducteur comme dans le cas du recuit réducteur d'un précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga. Le recuit réducteur permet aussi le passage d'un précurseur d'oxyde poreux et craquelé de plus de 2 μm d'épaisseur à un précurseur dense et compact avec la présence d'ilots (comme présenté dans la Figure IV-13) et d'environ 180 nm d'épaisseur, beaucoup plus faible que dans le cas de la réduction d'un précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga. La couche mince après recuit réducteur se présente sous forme d'ilots, comme dans le cas de la réduction d'un précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga sur Mo.

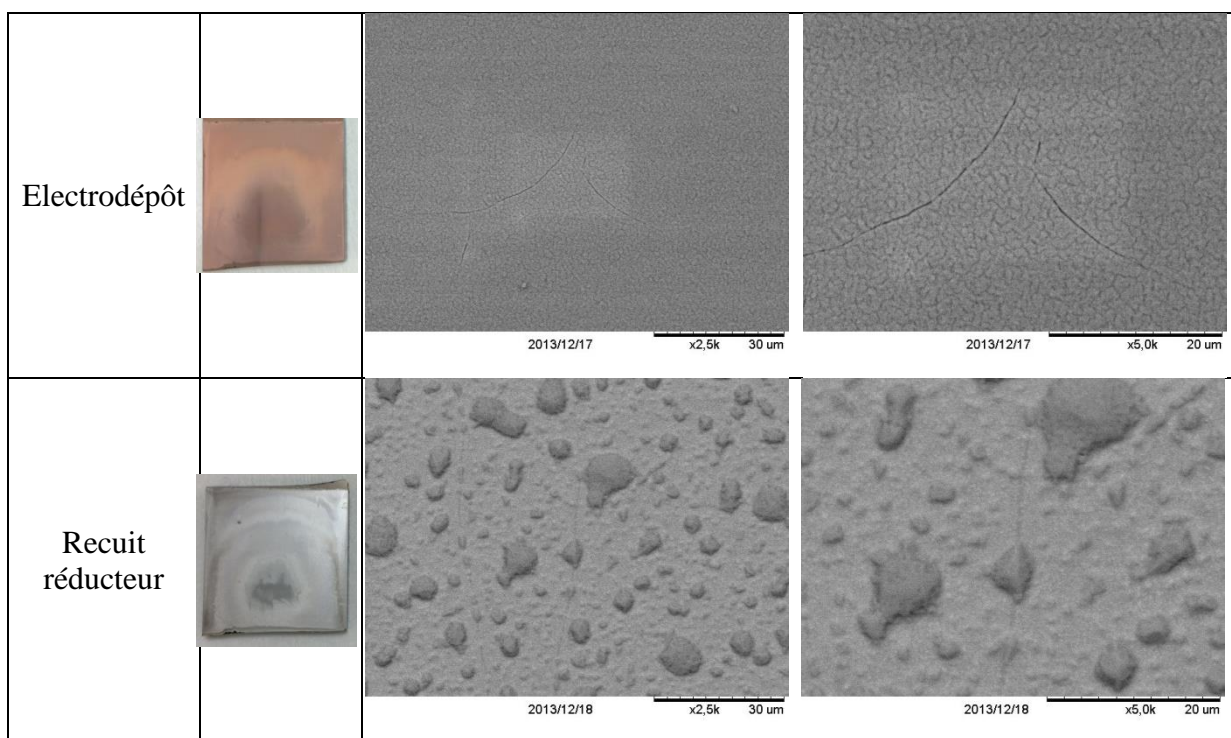


Figure G-6 : Photographies et images MEB de surface à différents grossissements avant et après recuit réducteur à 520°C pendant 30 minutes sous atmosphère de dihydrogène pur

2.3. Analyse structurale par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X du précurseur obtenu après recuit réducteur est présentée dans la Figure G-7.

Comme précédemment, on retrouve la phase Cu_2In et de l'indium. L'agrandissement dans la zone comprise entre 42° et 45.5° (Figure G-7 B) montre un décalage de la phase Cu_2In vers les hauts angles indiquant une incorporation de Ga dans cette phase pour former un composé du type $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$. Ce composé présente un pic de diffraction à 42.75° ainsi qu'un

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

épaulement à 42.6°. Deux composés du type $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_9$ avec différents taux de gallium sont présents dans ce précurseur métallique après recuit réducteur.

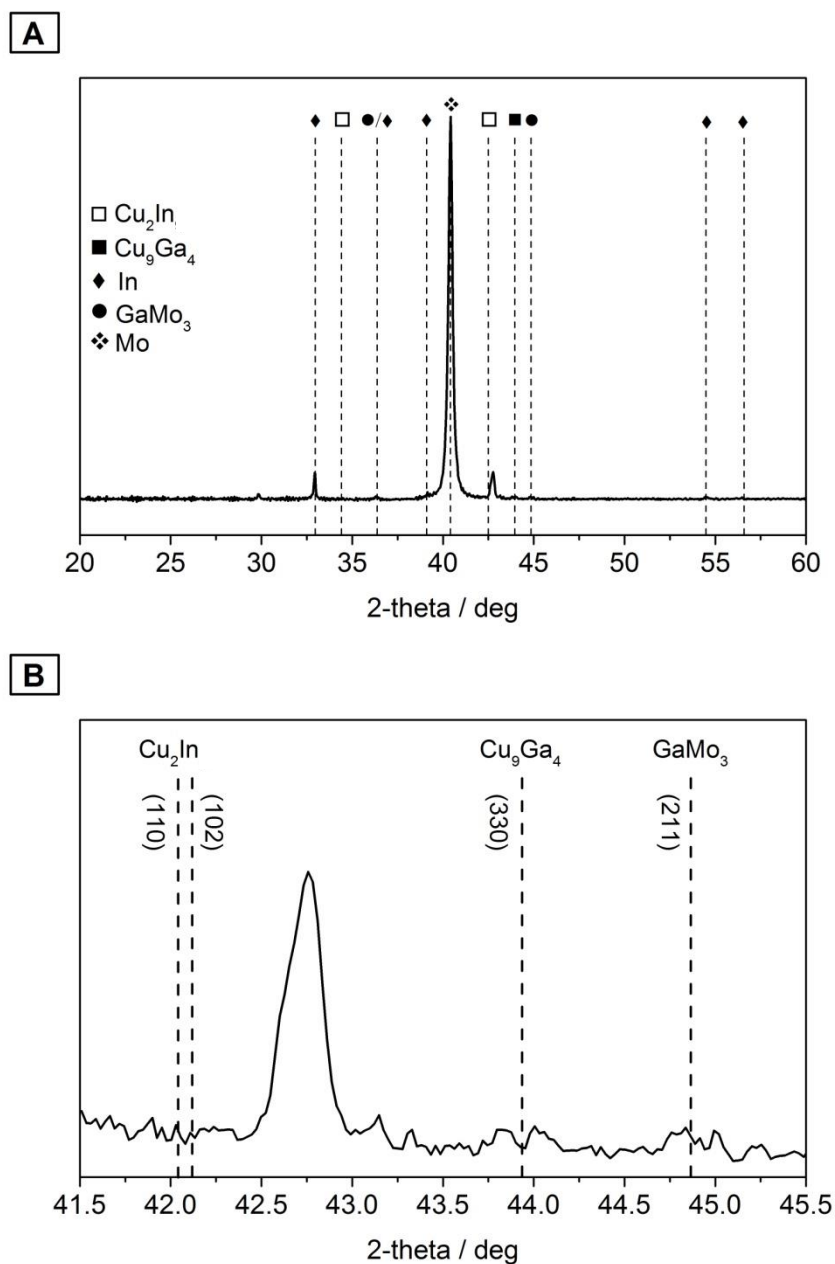


Figure G-7 : (A) Diffractogrammes du précurseur d'oxyde d'indium et de gallium électrodéposés sur cuivre métallique après recuit à 520°C sous flux d' H_2 100% pendant 30 minutes, (B) agrandissement local

2.4. Conclusion intermédiaire

Le recuit réducteur d'une couche mince d'oxyde d'indium et de gallium électrodéposée sur du cuivre métallique permet d'obtenir un précurseur métallique d'alliage Cu-In-Ga. Ce précurseur métallique présente les mêmes phases cristallines que dans le cas du recuit d'un électrodépôt simultané d'oxyde de Cu-In-Ga.

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

Dans la suite de cette annexe, la sélénisation de ce précurseur permettra de savoir si l'obtention d'une phase chalcopirite du type $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est possible.

3. Sélénisation du précurseur d'indium et de gallium sur cuivre

Dans cette partie, le précurseur métallique de Cu-In-Ga obtenu après recuit réducteur d'un précurseur d'oxyde de In-Ga sur cuivre (paragraphe 2) a été sélénisé à 570°C pendant une heure. Une analyse par DRX a ensuite été réalisée sur cet absorbeur. Le dépôt a ensuite été complété par des couches de CdS et de ZnO et ZnO :Al pour obtenir une cellule photovoltaïque complète. Les caractérisations optoélectroniques de l'absorbeur synthétisé selon cette méthode seront ensuite présentées.

3.1. Analyse de la composition et de la morphologie de l'absorbeur

Le Tableau G-2 présente la composition de l'absorbeur CIGS, estimée par fluorescence X, ainsi que les rapports de cuivre, de gallium et la molécularité en sélénium. L'épaisseur des absorbeurs est également présentée.

Tableau G-2 : Composition moyenne, mesurée par XRF, des précurseurs après sélénisation à 570°C pendant 1 heure.

Ech.	%atCu	%atIn	%atGa	%atSe	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	2Se/(Cu+3In+3Ga)	épaisseur
-1.0 V	13	12	5	70	0.75	0.30	2.2	0.950 μm
-1.8 V/ -1.0 V	9	11	8	72	0.50	0.40	2.2	1.3 μm

On constate une quantité de gallium plus grande concernant l'absorbeur -1.8/-1.0 V qui présente un rapport de Ga de 0.40 contre 0.3 pour l'absorbeur -1.0 V. Ce taux de Ga plus important engendre une diminution du taux de Cu de l'échantillon -1.8/-1.0 V égal à 0.50 contre 0.75 pour l'échantillon -1.0 V. En effet, la composition du précurseur d'oxyde après électrodépôt, présentée dans le paragraphe 1.3 annexe G, montre un rapport de Ga plus important lorsque le dépôt électrochimique est initié par une impulsion à un potentiel de -1.8 V/MSE pendant 9 secondes. Comme on s'y attendait, ce phénomène se répercute après recuit sélénisant. On constate également une faible épaisseur de l'absorbeur après sélénisation. L'absorbeur de l'échantillon -1.0 V a une épaisseur de 950 nm et l'échantillon -1.8/-1.0 V de 1.3 μm . La faible épaisseur est due à la faible épaisseur de cuivre déposée par voie électrochimique sur le substrat de Mo avant l'électrodépôt de la couche d'oxyde d'indium et de gallium (80 nm). On constate également une forte molécularité du sélénium qui est supérieure à 2. La faible épaisseur du CIGS pourrait faciliter la diffusion du sélénium vers le contact arrière et favoriser la formation de MoSe_2 .

La Figure G-8 présente les images MEB des absorbeurs obtenus après sélénisation des précurseurs.

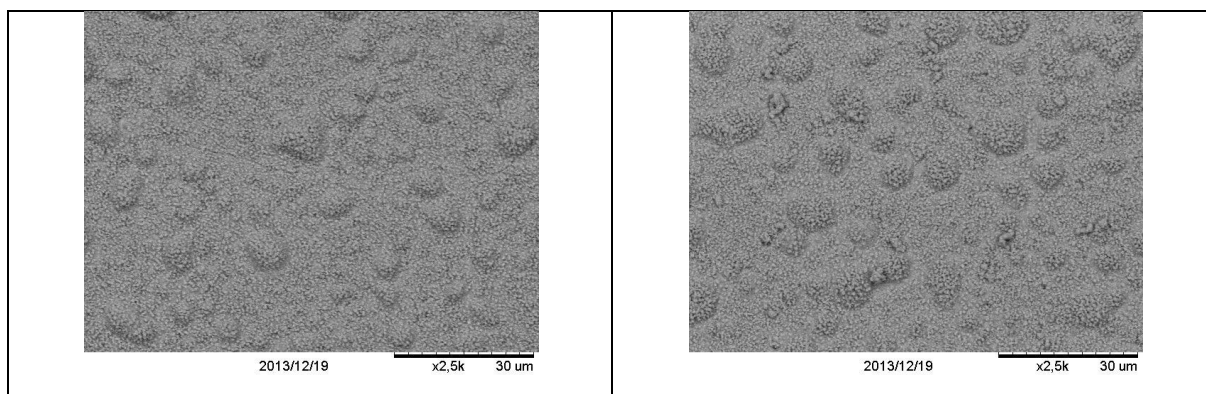


Figure G-8 : Images MEB de la surface des absorbeurs de l'échantillon -1.0 V (à gauche) et -1.8/-1.0 V (à droite).

Dans les deux cas, l'absorbeur présente le même aspect qu'un absorbeur CIGS synthétisé selon le procédé électrochimique en une seule étape. La sélénisation a bien eu lieu sur l'ensemble de la surface du précurseur métallique de CIG. Les images MEB de la Figure G-8 montrent la présence d'ilots sur les absorbeurs synthétisés. Des coupes transverses n'ont pas pu être réalisées sur ces échantillons. On peut tout de même penser que la présence d'ilots pourrait engendrer une fluctuation de l'épaisseur de l'absorbeur comme constaté sur le CIGS synthétisé selon le procédé électrochimique en une seule étape.

3.2. Analyse structurale par DRX

Après sélénisation, des couches de CdS par CBD et de ZnO, ZnO :Al par pulvérisation cathodique ont été déposées sur les absorbeurs afin de compléter les cellules.

La Figure G-9 présente les diffractogrammes des cellules complètes. La Figure G-9 A présente les diffractogrammes entre 20 et 60° et la Figure G-9 B entre 25 et 28.5° correspondant à la réflexion (112) des composés CuInSe_2 et $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$.

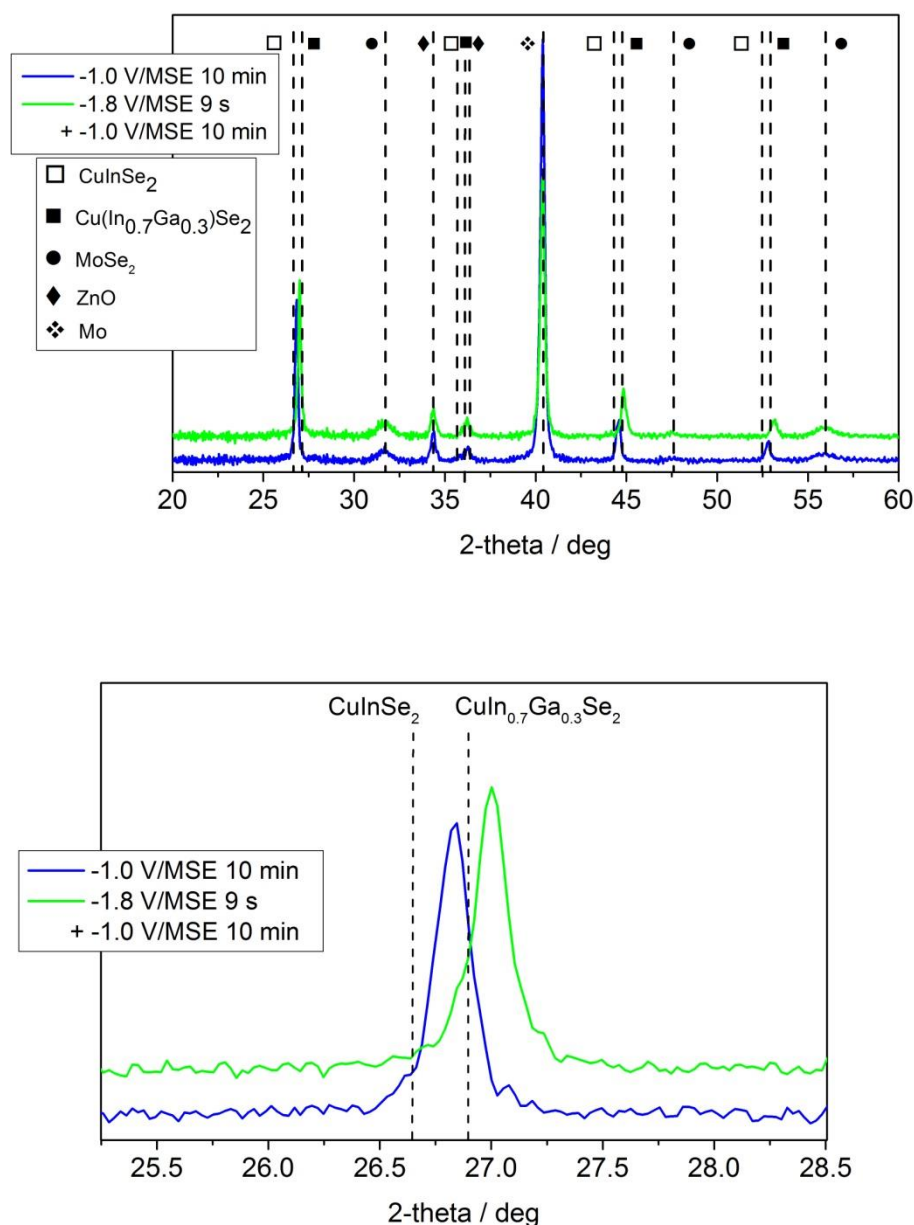


Figure G-9 : (A) Diffractogrammes des cellules complètes de précurseurs électrodéposés sur cuivre dans une solution de nitrate de IG puis réduits et sélénisés à 570°C pendant une heure, (B) agrandissement local, réflexion (112).

La Figure G-9 B montre que l'absorbant formé après sélénisation à 570°C pendant une heure est un composé du type CIGS. L'apparition d'un pic à 26.83° pour l'échantillon électrodéposé à -1.0V/MSE indique la présence d'une phase CIGS comprenant un taux de Ga compris entre 0 et 30%. L'apparition d'un pic à 27° pour l'échantillon où l'électrodépôt a été initié par un potentiel fortement négatif de -1.8 V/MSE indique la présence d'une phase CIGS avec un taux de Ga supérieur à 30%. On constate également la présence de MoSe₂ dans les deux échantillons (Figure G-9 A).

Le Tableau G-3 présente les caractéristiques de la réflexion (112) de ces absorbants. L'échantillon électrodéposé à -1.0 V a un taux de gallium, calculé avec la loi de Végard, de 0.2 et une taille moyenne des cristallites de 51 nm. L'échantillon où l'électrodépôt a été initié par

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

un potentiel fortement négatif de -1.8 V/MSE (-1.8/-1.0 V) a un taux de gallium de 0.37 et une taille moyenne des cristallites de 54 nm. Ce résultat confirme les observations faites après électrodépôt (paragraphe 1.3 annexe G). L'analyse de composition par XRF avait montré un taux de Ga supérieur pour l'échantillon -1.8/-1.0 V. Ce résultat confirme les observations faites sur les diffractogrammes de la Figure G-9 et justifie le décalage du pic caractéristique de la phase CIGS vers les hauts angles de l'échantillon -1.8/-1.0 V qui traduit à un taux de Ga plus important dans la phase CIGS.

Tableau G-3 : Caractéristiques des phases détectées par diffraction des rayons X après sélénisation à 570°C pendant une heure des précurseurs d'oxyde de IG électrodéposés sur cuivre dans un électrolyte contenant 20mM de In(NO₃)₃ et 15 mM de Ga(NO₃)₃.

Ech.		Positionnement pic (112)	Intensité du pic (112) (cps)	FWHM corrigée du pic (112)	Taille moy des cristallites en nm	a=b	c	Ga/(In+Ga) estimé par la loi de Vegard
-1.0 V	Phase 1	26.83	3900	0.16	51	5.75	11.51	0.2
-1.8/ -1.0 V	Phase 1	27	3760	0.15	54	5.71	11.43	0.37

4. Propriétés photovoltaïques

La Figure G-10 présente les rapports CGI et GGI en 9 points de mesures par XRF des échantillons -1.0 V (à gauche) et -1.8/-1.0 V (à droite). La Figure G-11 présente les caractéristiques optoélectroniques des 36 cellules de 0.1 cm² de surface des échantillons -1.0 V (à gauche) et -1.8/-1.0 V (à droite). Il est à noter qu'un point d'analyse par XRF correspond à 4 points de mesures optoélectroniques des échantillons.

											
CGI			GGI			CGI			GGI		
0.68	0.78	0.66	0.39	0.34	0.41	0.54	0.54	0.47	0.43	0.38	0.36
0.66	0.86	0.75	0.24	0.19	0.34	0.55	0.51	0.46	0.44	0.37	0.37
0.72	0.92	0.75	0.26	0.21	0.35	0.53	0.49	0.43	0.46	0.4	0.4

Figure G-10 : rapports CGI et GGI mesurés par XRF de l'échantillon -1.0 V (à gauche) et -1.8/-1.0 V (à droite). Une mesure XRF correspond à 4 mesures optoélectroniques.

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

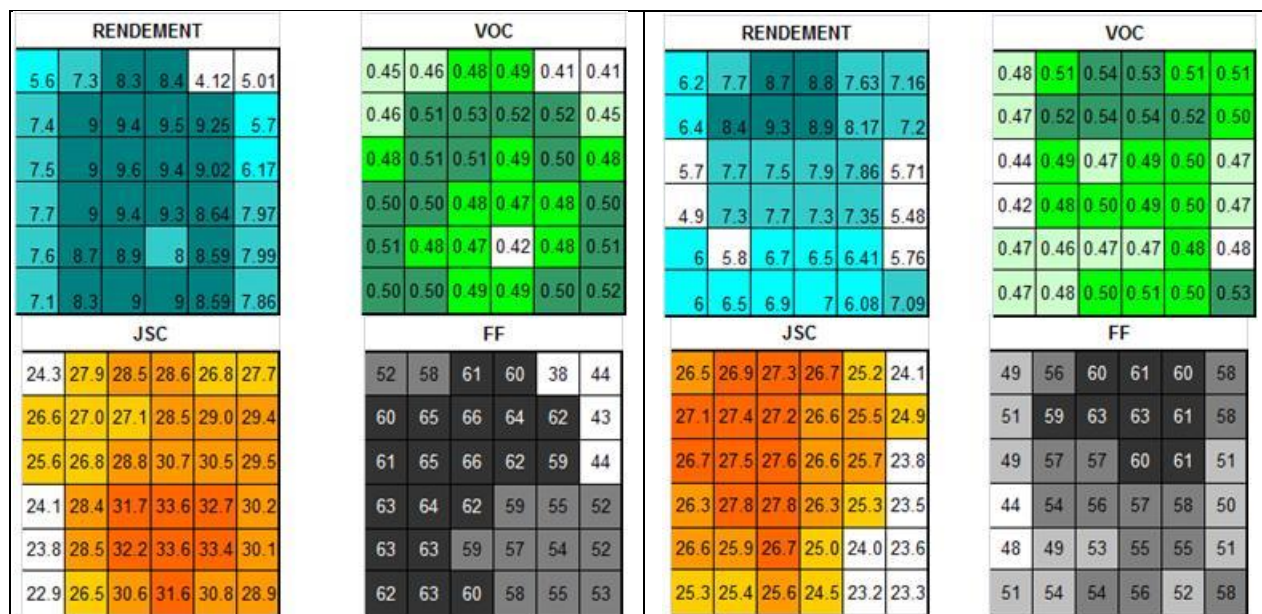


Figure G-11 : Caractéristiques optoélectroniques des cellules des échantillons -1.0 V et -1.8/-1.0 V (A) Rendement de conversion photovoltaïque, (B) potentiel de circuit ouvert, (C) densité de courant de court-circuit, (D) facteur de forme.

La Figure G-11 montre les rendements sur l'ensemble de la surface des deux échantillons. On constate que les propriétés optoélectroniques sont meilleures et mieux réparties sur l'échantillon -1.0 V avec en moyenne un rendement de 8.1 %, un Voc de 485 mV, un jsc de 28.8 mA.cm⁻² et un facteur de forme de 57.9 % contre en moyenne un rendement de 7.1 %, un Voc de 492 mV, un jsc de 25.8 mA.cm⁻² et un facteur de forme de 55.3 % pour l'échantillon -1.8/-1.0 V. A l'aide de la Figure G-10, on constate que les meilleurs rendements de l'échantillon -1.0 V sont dans les zones où le rapport CGI est le plus élevé notamment au niveau des points de mesures XRF 2, 5 et 8. Les performances de l'échantillon -1.8/-1.0 V sont moins bonnes car le rapport CGI est globalement inférieur à l'échantillon -1.0 V. On constate en revanche un Voc plus élevé et un jsc plus faible au niveau des meilleures cellules de l'échantillon -1.8/-1.0 V. Ce phénomène est dû à un plus grand taux de gallium pour cet absorber.

Une épaisseur de 80 nm de cuivre a été déposée pendant l'étape de dépôt du précurseur par voie électrochimique ce qui est insuffisant. Une épaisseur de 120 nm aurait permis d'avoir suffisamment de cuivre et d'améliorer les performances de ces cellules.

Les Figure G-12 et Figure G-13 présentent les courbes courant-tension et les réponses spectrales des meilleures cellules des échantillons -1.0 V et -1.8/-1.0 V. Le Tableau G-4 présente les caractéristiques optoélectroniques de ces meilleures cellules.

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur cuivre métallique

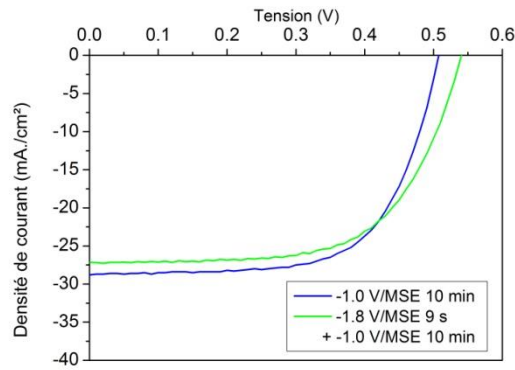


Figure G-12 : Courbes courant–tension J-V sous illumination des meilleures cellules.

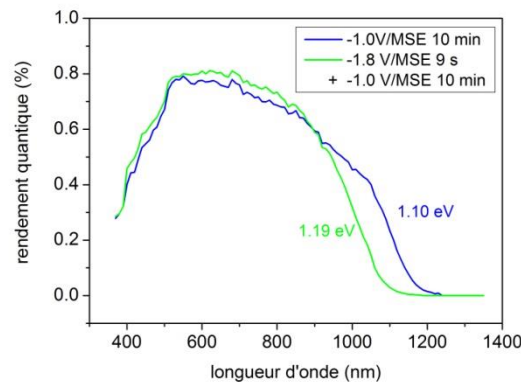


Figure G-13 : rendement quantique externe (RQE) des meilleures cellules

Tableau G-4 : Caractéristiques optoélectroniques de la meilleure cellule des échantillons 1 et 2.

Ech.	Eff (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eg (eV)
-1.0 V	9.6	510	28.8	66	1.1
-1.8/-1.0 V	9.3	540	27.2	63	1.19

Les Figure G-12 et Figure G-13 montrent que la meilleure cellule de l'échantillon -1.8/-1.0 V présente un plus grand Voc, un jsc plus faible et un plus grand gap que la meilleure cellule de l'échantillon -1.0 V. Ce résultat est caractéristique d'un absorbeur CIGS plus riche en Ga, ce qui est en accord avec les analyses structurales par DRX de ces absorbeurs (Figure G-9).

Les paramètres de ces cellules, après une modélisation par un circuit à deux diodes, sont présentés dans le Tableau G-5.

Electrodépôt et recuits d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'indium et de gallium (IG-Ox) sur
cuivre métallique

Tableau G-5 : Paramètres des meilleures cellules après modélisation par un circuit à deux diodes avec $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$.

Echantillon	J_{01} (mA.cm ⁻²)	J_{02} (mA.cm ⁻²)	R_{sh} (Ω.cm ²)	r_s (Ω.cm ²)
-1.0 V	$1,1.10^{-8}$	$4,5.10^{-4}$	2259	0,2
-1.8/-1.0V	$1,3.10^{-10}$	$1,3.10^{-4}$	55261	0,05

Le Tableau G-5 montre que le courant de saturation J_{02} de la meilleure cellule de l'échantillon -1.8/-1.0 V est environ 3.5 fois plus faible que celui de la meilleure cellule de l'échantillon -1.0 V ce qui indique qu'il y a moins de recombinaison dans l'échantillon -1.8/-1.0 V. On constate également une plus faible résistance série r_s et une plus grande résistance shunt R_{sh} de la cellule de l'échantillon -1.8/-1.0 V. Ceci pourrait être dû au taux de Ga plus important dans l'échantillon -1.8/-1.0 V qui possède un plus grand gap et qui pourrait diminuer les phénomènes de recombinaisons.

Le dépôt du précurseur en deux étapes, c'est-à-dire un électrodépôt de cuivre métallique puis d'oxyde/hydroxyde de IG, suivi des recuits réducteur et sélénisant permet l'obtention de dispositif photovoltaïque fonctionnel. Le recuit réducteur a permis la réduction des oxydes d'indium et de gallium et leur interdiffusion dans la sous couche de cuivre. La sélénisation a permis l'obtention d'un absorbeur CIGS dont les propriétés photovoltaïques sont proches de 10 % de rendement. Ce procédé en deux étapes sera dans la suite utilisé pour l'électrodépôt localisé de précurseur de Cu-In-Ga et sera présenté en annexe H.

ANNEXE H. Electrodepôt localisé de CIG en deux étapes

1. Electrodepôt de CIG en deux étapes

Cette partie traite du procédé en deux étapes de l'électrodépôt du précurseur de CIG, dont le principe est expliqué à l'aide du schéma de la Figure H-1.

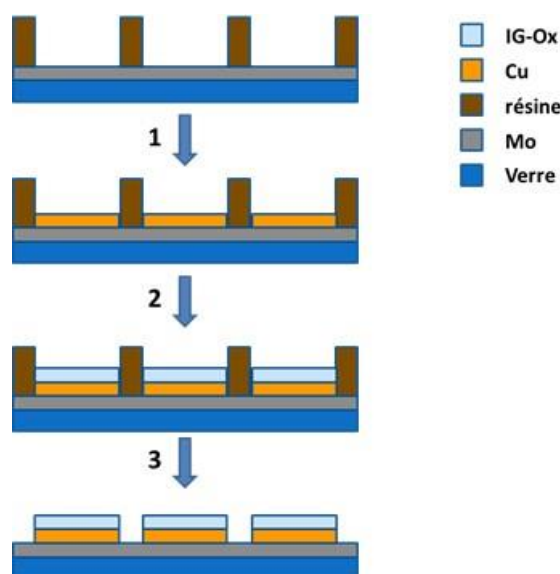


Figure H-1 : Schéma explicatif du procédé de dépôt localisé en deux étapes d'une couche de cuivre suivi d'une couche d'oxyde de In-Ga.

Ce procédé consiste en un premier dépôt localisé de cuivre métallique par voie électrochimique (1), suivi d'un électrodépôt d'oxyde d'indium et de gallium sur la précouche de cuivre (2). L'objectif est de diminuer la quantité initiale d'oxyde (pas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à réduire), et donc de limiter la contraction de volume, et de réduire la couche d'oxyde d'indium et de gallium tout en favorisant son interdiffusion avec la sous couche de cuivre lors de l'étape de recuit réducteur (3).

1.1. Conditions expérimentales

Un substrat verre/Mo comprenant un réseau de microélectrodes de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre a été utilisé pour cette étude dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Ces électrodes sont placées verticalement dans la cellule électrochimique.

Les dépôts localisés de cuivre métallique ont été réalisés dans une solution $13\ \text{mM}$ de CuSO_4 dans $0.1\ \text{M}$ de Na_2SO_4 , acidifiée à pH 1.8 à l'acide sulfurique.

Les dépôts d'oxyde d'indium et de gallium ont été réalisés dans une solution 15 mM de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et 20 mM de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans 0.1 M de NaNO_3 , acidifiée à pH 1.8 à l'acide nitrique.

Avant chaque dépôt électrochimique, les microélectrodes sont immergées 30 secondes dans de l'eau MilliQ sous ultrasons afin d'éliminer les bulles d'air emprisonnées dans les pores et permettre à la solution électrolytique de dépôt d'être directement en contact des microélectrodes.

Des recuits sous un flux continu de dihydrogène pur ont été effectués sur les précurseurs de Cu-In-Ga à différentes températures et pour différentes durées de recuit.

1.2. Electrodépôt de cuivre métallique en milieu sulfate

La Figure H-2 présente les transitoires de courant des dépôts localisés de cuivre réalisés en milieu sulfate à -0.7 V/MSE pour des durées de dépôt comprises entre 2 et 10 minutes (A), et l'épaisseur expérimentale et théorique calculée en fonction de la durée de dépôt (B).

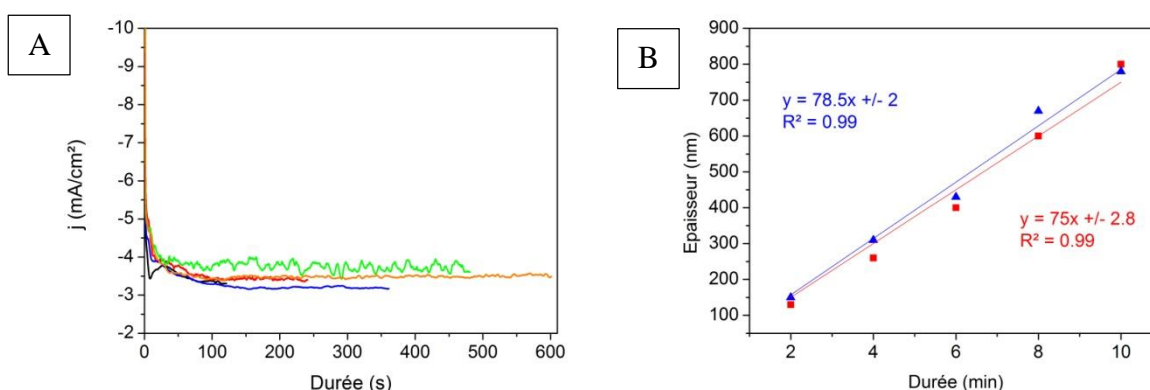


Figure H-2 : (A) Transitoires de courant des dépôts réalisés dans la solution de 13 mM de CuSO_4 dans 0.1 M de Na_2SO_4 à pH 1.8 à -0.7 V/MSE, pour des durées comprises entre 2 et 10 minutes sur des substrats comprenant un réseau de microélectrodes de Mo de 100 μm de diamètre. (B) Evolution expérimentale (rouge) et calculée (bleu) de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt.

La densité de courant relevée sur la Figure H-2 A est égale à $-4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ environ, ce qui est proche de la densité de courant théorique calculée à l'aide de l'Équation V-21 et présentée dans le Tableau V-2 pour une concentration en ions Cu^{2+} de 13 mM. La Figure H-2 B montre une évolution linéaire de l'épaisseur du dépôt de cuivre, mesurée par profilométrie, avec la durée de dépôt. La quantité de charge échangée pour chaque dépôt a permis de déterminer les épaisseurs théoriques en fonction de la durée à l'aide de la relation suivante :

$$Epaisseur = \frac{QM_{Cu}}{nF\rho_{Cu}A}$$

Équation H-1

avec Q la quantité de charge échangée (C), M_{Cu} la masse molaire du cuivre ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de faraday, ρ_{Cu} la masse volumique du cuivre ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et A la surface effective de l'électrode (cm^2).

Les vitesses de croissance expérimentale et calculée sont très proches et sont de $75 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et de $78.5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement (Figure H-2 B).

La Figure H-3 présente les images MEB des dépôts de cuivre pour une durée de 10 minutes. La Figure H-3 A présente un ensemble de dépôts localisés de cuivre, les Figure H-3 B et C un dépôt localisé à différents grossissements.

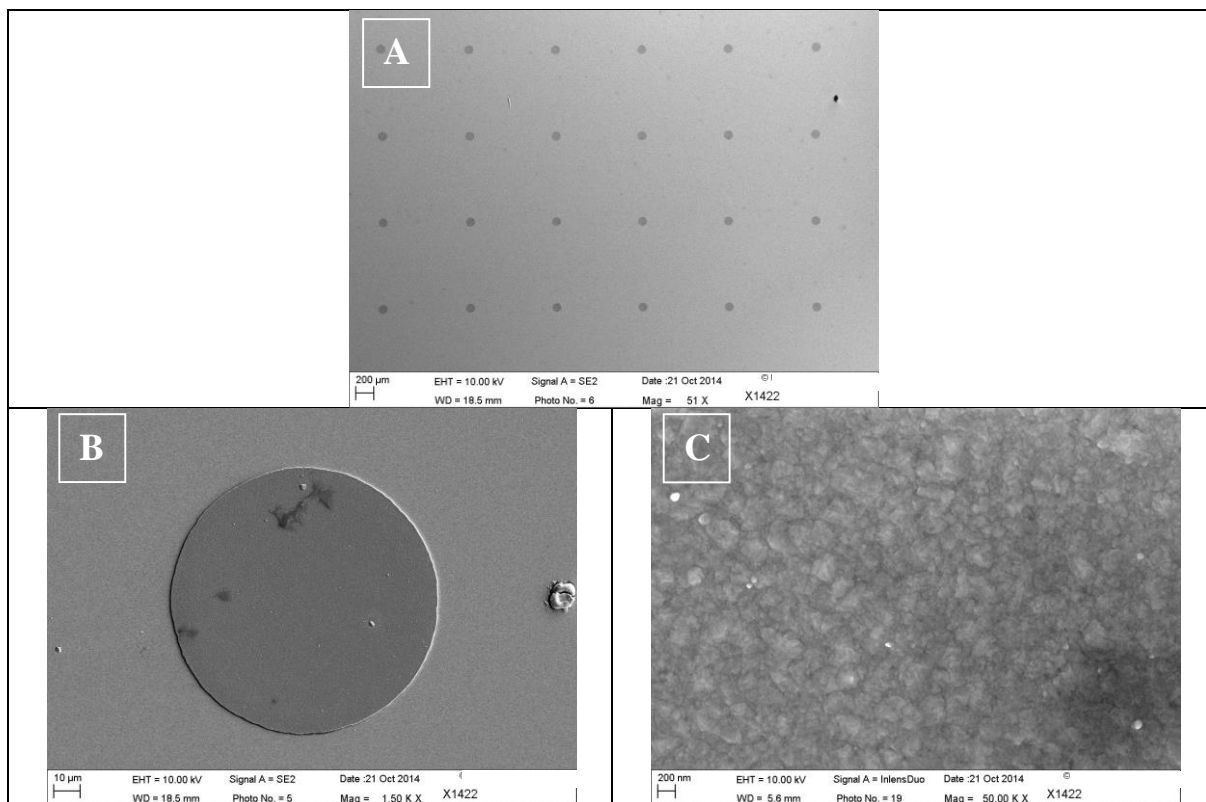


Figure H-3 : Images MEB d'un dépôt localisé de cuivre. (A) Vue d'ensemble, (B) et (C) images à différents grossissements d'un dépôt localisé de cuivre de $100 \mu\text{m}$ de diamètre.

Pour une durée de 10 minutes, le dépôt de cuivre est dense et ne présente aucune craquelure (Figure H-3 B et C). On constate également l'absence de phénomène de bord et de croissance latérale (Figure H-3 B et C). Les dépôts adhèrent bien à la surface du molybdène car aucun décollement des dépôts n'est constaté (Figure H-3 A). Les dépôts localisés de cuivre ont une épaisseur de 800 nm en moyenne pour une durée de 10 minutes. Ainsi, un réseau de microélectrodes de cuivre de $100 \mu\text{m}$ de diamètre a été réalisé par voie électrochimique.

Des dépôts d'oxyde d'indium et de gallium en milieu nitrate ont été réalisés à la surface de ces microélectrodes de cuivre métallique.

1.3. Electrodeposition d'une couche d'oxyde de IG sur cuivre

La Figure H-4 présente les transitoires de courant des dépôts d'oxyde d'indium et de gallium réalisés sur un réseau de microélectrodes de cuivre de 800 nm d'épaisseur. Ces dépôts ont été réalisés à des potentiels compris entre -1.0 et -1.4 V/MSE.

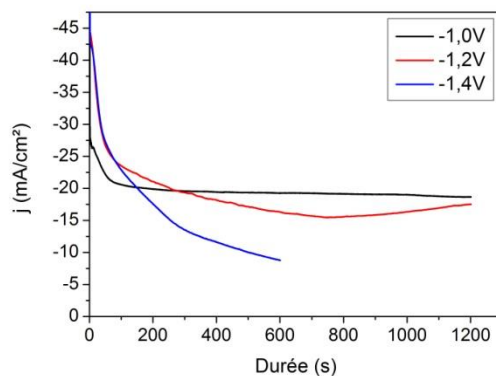


Figure H-4 : Transitoires de courant de dépôts d'oxyde de In-Ga réalisés dans une solution de nitrate de IG sur microélectrodes de cuivre à -1.0 (courbe noire), -1.2 (courbe rouge) et à -1.4 V/MSE (courbe bleue).

Les transitoires de courant de la Figure H-4 montrent que les densités de courant de réduction évoluent en deux temps. A -1.0 V/MSE, la densité de courant de réduction diminue fortement puis légèrement à partir de 65 secondes avec une densité de courant de -21 mA.cm⁻² pour atteindre une valeur de -18.6 mA.cm⁻² au bout de 20 minutes. A -1.2 et -1.4 V/MSE, la densité de courant diminue fortement dès le début de la mesure puis faiblement à partir de 60 secondes. On constate également que plus le potentiel appliqué est négatif, plus la densité de courant de réduction diminue fortement au niveau du deuxième palier. On constate en revanche une augmentation de la densité de courant à partir de 750 secondes lorsqu'un potentiel de -1.2 V/MSE est appliqué à l'électrode.

La diminution de la densité de courant de réduction lors du dépôt d'une couche d'oxyde d'indium et de gallium a déjà été constatée lors d'un dépôt sur macroélectrode de molybdène et de cuivre (annexe F et G). Ce phénomène peut s'expliquer par le caractère isolant du dépôt d'oxyde de In-Ga qui passive la surface de l'électrode de cuivre. Plus la durée de dépôt augmente et plus l'épaisseur de la couche d'oxyde de In-Ga augmente et limite l'échange d'électron entre l'électrode de cuivre et les espèces électroactives présentes en la solution. Des dépôts ont été réalisés à -1.2 V/MSE pour des durées de 10 et 20 minutes et des images ont été enregistrées afin de comprendre l'origine de l'augmentation du courant observée à partir de 750 secondes de dépôt. Ces images MEB seront présentées par la suite.

La Figure H-5 présente les images MEB de surface des dépôts de IG-Ox sur cuivre réalisés à -1.0, -1.2 et -1.4 V/MSE pour une durée de 10 minutes.

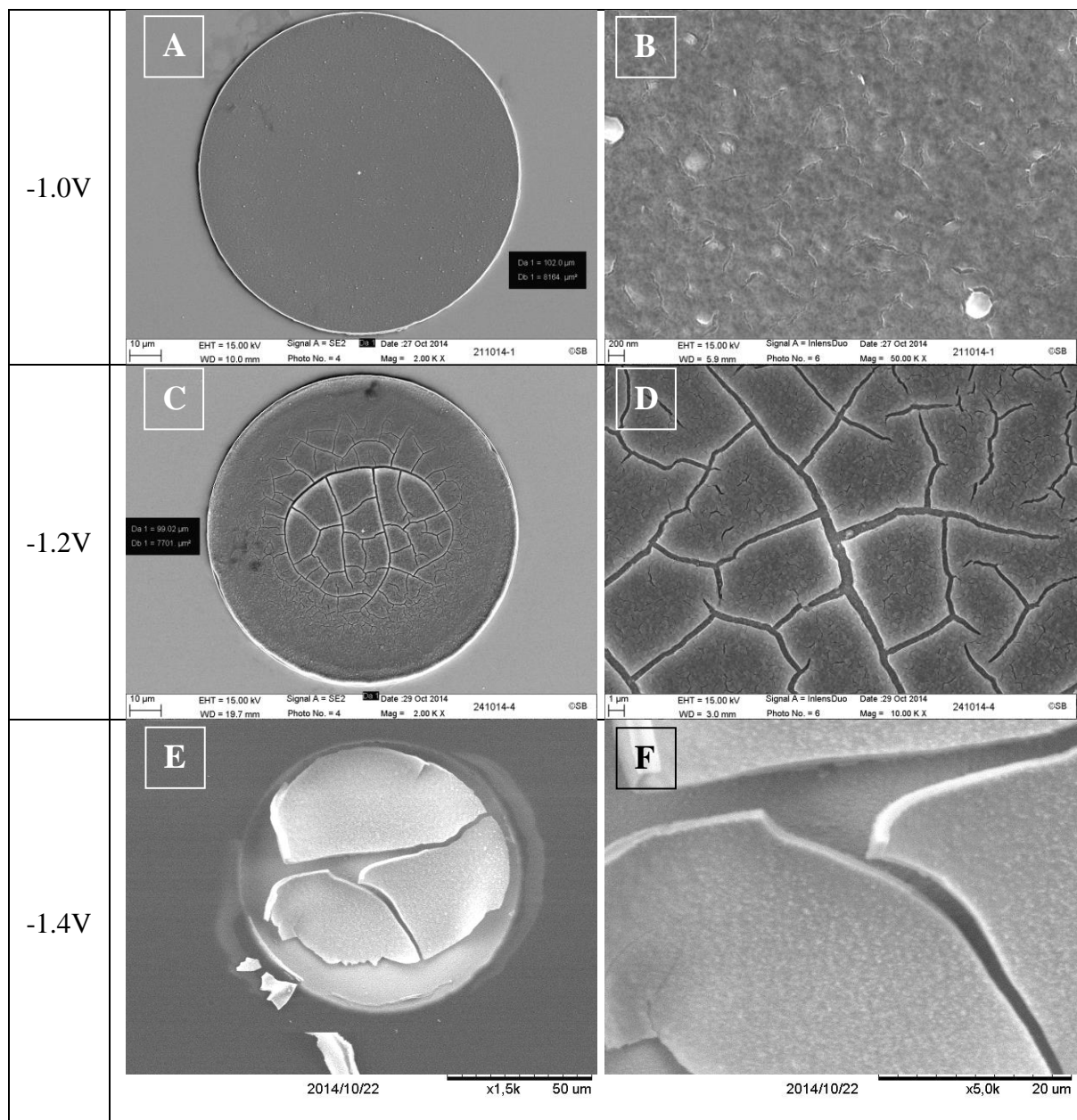


Figure H-5 : Images MEB de surface à différents grossissements des dépôts d'oxyde de In-Ga sur microélectrodes de cuivre réalisés à -1.0 (A, B), -1.2 (C, D) et à -1.4 V/MSE (E, F) pendant 10 minutes.

Au premier abord, l'image MEB Figure H-5 A semble montrer qu'aucun dépôt de IG-Ox n'a eu lieu à -1.0 V/MSE sur les microélectrodes de cuivre. A plus fort grossissement (Figure H-5 B), on constate la présence d'un dépôt avec de légères craquelures. On aperçoit à travers cette couche la microélectrode de cuivre. Ceci semble indiquer que le dépôt obtenu est de faible épaisseur. Lorsque le dépôt de IG-Ox est réalisé à -1.2 V/MSE (Figure H-5 C et D), on observe la présence d'un dépôt avec des craquelures qui s'accroissent du bord vers le centre de la microélectrode de cuivre. A -1.4 V/MSE (Figure H-5 E et F), le dépôt obtenu est craquelé et se décolle de la surface de la microélectrode de cuivre. Les images MEB ont d'ailleurs été enregistrées en présence du masque de résine pour éviter le décollement complet du dépôt lors du passage dans l'acétone. Dans la suite, les dépôts de IG-Ox sur cuivre ont été réalisés à -1.0 et à -1.2 V/MSE.

La Figure H-6 présente les images MEB de profil des dépôts de IG-Ox sur cuivre réalisés à -1.0 et à -1.2 V/MSE pendant 10 et 20 minutes.

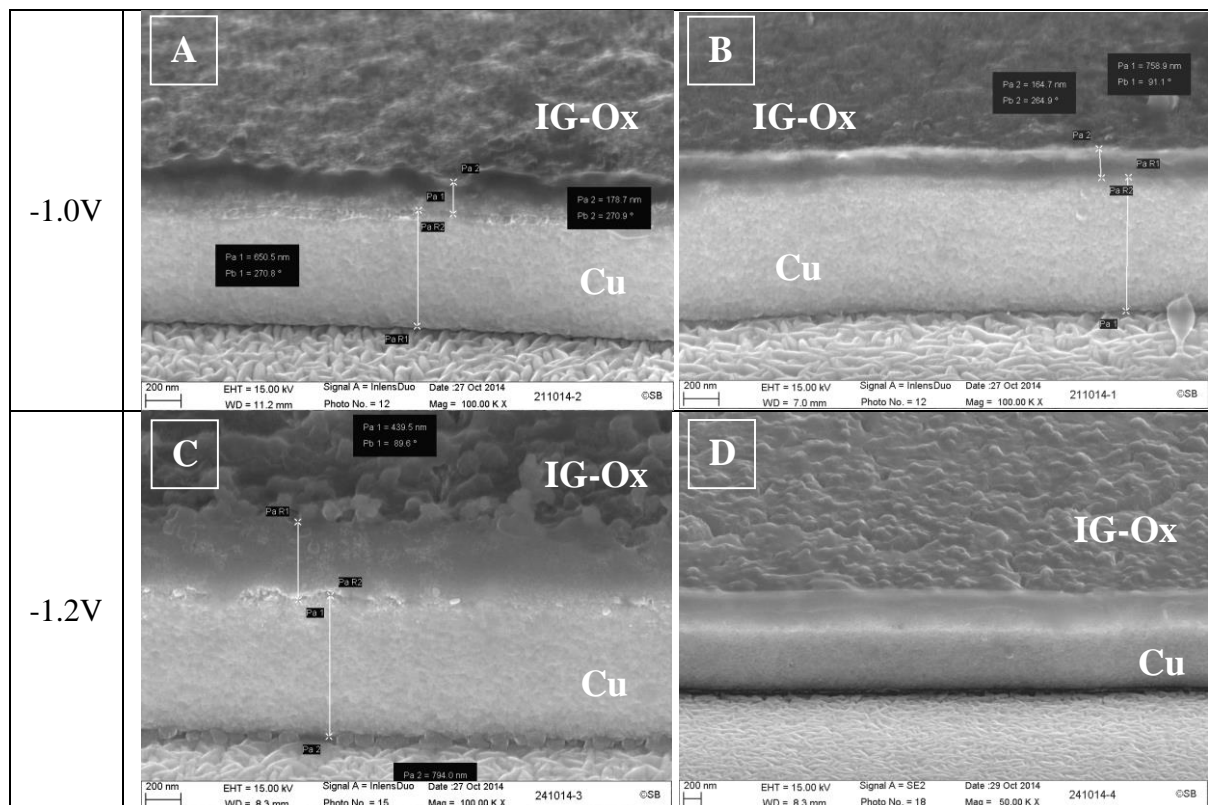


Figure H-6 : Images MEB de profil des dépôts d'oxyde de In-Ga sur microélectrode de cuivre de 100 μm de diamètre réalisés à -1.0 (A, B) et à -1.2 V/MSE (C, D) pendant 10 (A et C) et 20 minutes (B et D).

Les images MEB de la Figure H-6 montrent l'empilement des différentes couches. La couche inférieure représente le dépôt localisé de cuivre d'une épaisseur de 750 nm et la couche supérieure le dépôt d'oxyde d'indium et de gallium.

Lorsque le deuxième dépôt est réalisé à -1.0 V/MSE pendant 10 ou 20 minutes (Figure H-6 A et B), on constate que la durée de l'électrolyse n'a pas d'influence sur l'épaisseur de la couche de IG-Ox. En effet, une épaisseur d'environ 170 nm est obtenue dans les deux cas. On observe le même phénomène lorsque le dépôt est réalisé à -1.2 V/MSE (Figure H-6 C et D) avec une épaisseur de IG-Ox d'environ 450 nm. Cela semble indiquer que la croissance de la couche d'oxyde s'arrête et que l'augmentation de la durée de dépôt ne permettra donc pas l'obtention d'une couche de IG-Ox plus épaisse.

La Figure H-7 présente l'image MEB de surface d'un dépôt de IG-Ox sur cuivre réalisé à -1.2 V/MSE pendant 20 minutes.

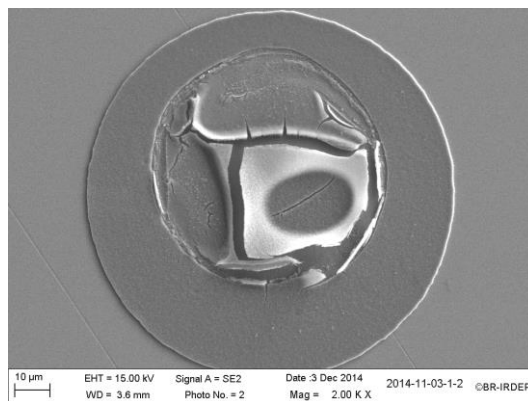


Figure H-7 : Images MEB de surface d'un dépôt d'oxyde de In-Ga sur microélectrode de cuivre de 100 μm de diamètre réalisé à -1.2 V/MSE pendant 20 minutes.

On constate un décollement du dépôt de IG-Ox au centre de la microélectrode. Ce décollement aurait lieu pendant l'électrolyse à -1.2 V/MSE et expliquerait l'augmentation de la densité de courant de réduction observé sur le transitoire de courant de la Figure H-4 (courbe rouge). Le décollement du dépôt de IG-Ox pendant l'électrolyse dépasse la surface de la microélectrode de cuivre ce qui lui permet d'effectuer des transferts d'électrons avec les espèces électroactives présentes dans la solution. Ceci entraîne une reprise de la croissance de la couche de IG-Ox dans les zones de décollement.

Des couches pleines plaque de IG-Ox sur cuivre plus épaisses (2 μm environ) et sans décollement ont déjà été obtenues et sont présentées en annexe G. Le décollement observé sur microélectrode n'est donc pas lié à une couche trop épaisse de IG-Ox sur cuivre. Le décollement pourrait être provoqué par des contraintes du dépôt exercées sur les parois des micropores lors de sa croissance.

L'arrêt de la croissance du dépôt d'oxyde de In-Ga peut être lié à la diminution de la densité de courant de réduction enregistrée. La croissance de cette couche d'oxyde passive la surface de la microélectrode de cuivre, le transfert d'électrons entre la microélectrode et les espèces électroactives diminue. Cette diminution engendre une évolution du potentiel vers des valeurs plus positives à l'extrême surface du dépôt. Cette augmentation du potentiel diminuerait la réaction de réduction des nitrates et donc une diminution du pH. Dans ces conditions, la croissance de la couche d'oxyde de In-Ga s'arrête car le pH à l'interface du dépôt ne permettrait plus la précipitation des oxydes de In et de Ga.

2. Recuit réducteur

Des électrodépôts localisés de cuivre et de IG-Ox ont été réalisés sur des substrats comprenant un réseau de microélectrodes de molybdène de 100 μm de diamètre. Afin d'avoir un taux de cuivre compris entre 0.8 et 1 et un absorbeur de 1.5-2 μm , l'électrodépôt de cuivre localisé a été réalisé pendant une durée de 2 minutes pour obtenir une pré-couche d'environ 150 nm d'épaisseur. Les dépôts de IG-Ox ont ensuite été réalisés à -1.2 V/MSE pendant 10 minutes pour obtenir une couche d'oxyde sans décollement.

Différents recuits ont été effectués sur différents substrats comprenant des précurseurs de Cu/InGa-Ox électrodéposés selon les conditions expliquées précédemment. Afin d'éviter des pertes indium pendant le recuit réducteur, comme observé dans le Chapitre V, les recuits réducteur ont été effectués dans cette partie avec des temps de palier plus courts. Les recuits ont été réalisés sous un flux continu de dihydrogène à 480°C pendant 5 minutes de palier et à 520°C pendant 2 et 5 minutes.

Les Figure H-8, Figure H-9 et Figure H-10 présentent les images MEB de surface et de profil des précurseurs recuits respectivement à 480°C pendant 5 minutes et à 520°C pendant 2 et 5 minutes. Les compositions des précurseurs électrodéposés et recuits mesurées par EDX sont présentées dans le Tableau H-1.

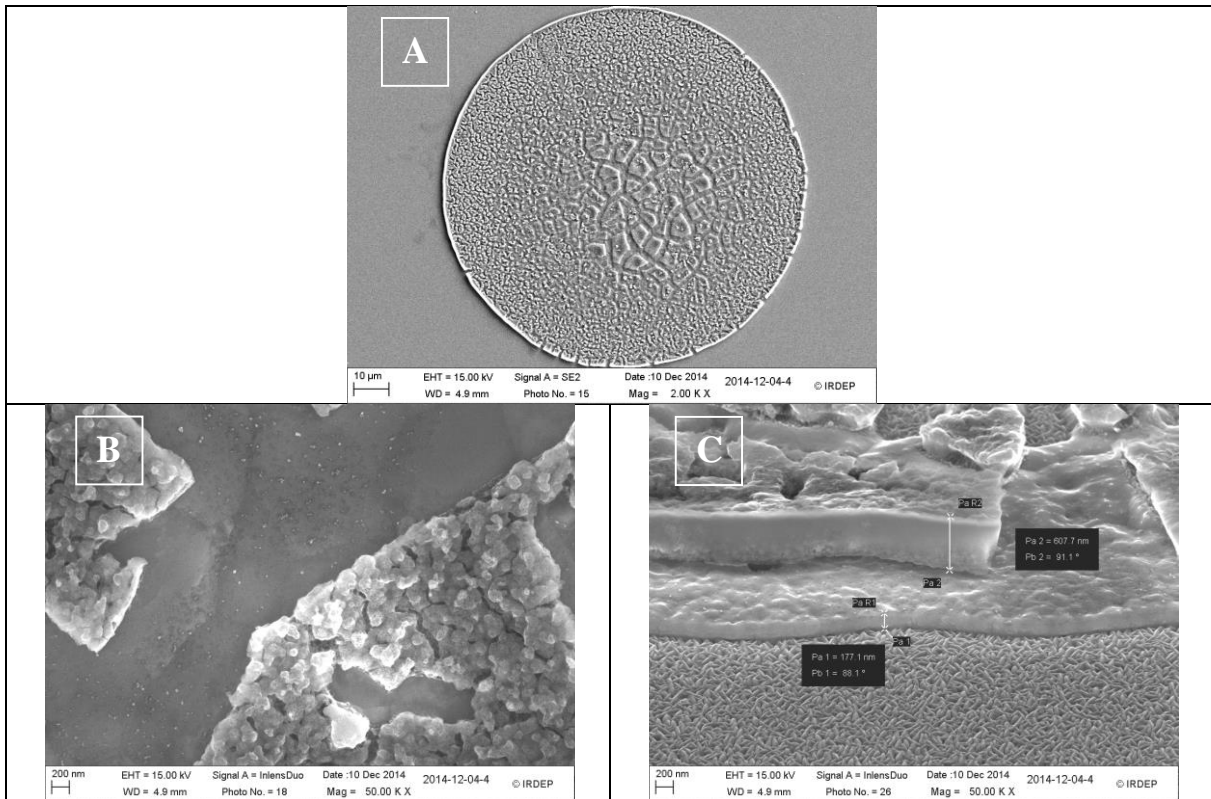
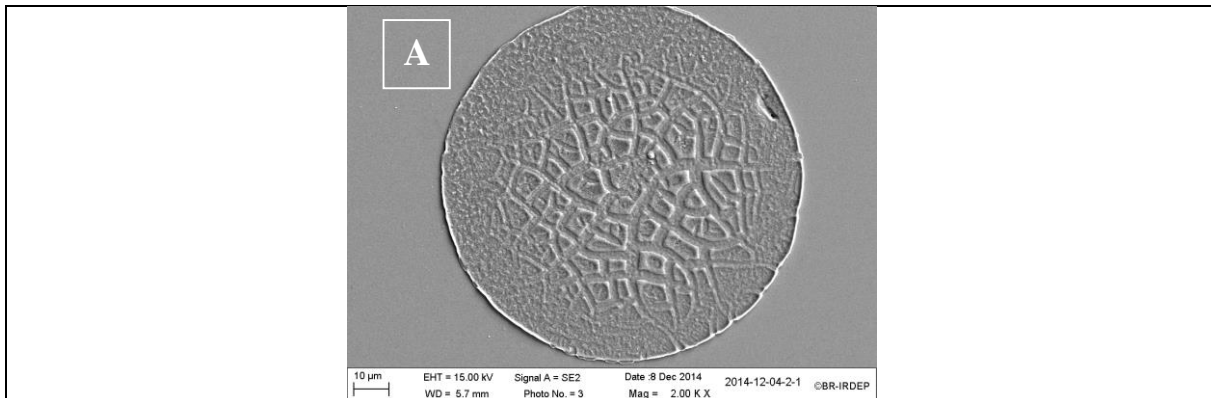


Figure H-8 : Images MEB de surface (A, B) et de profil (C) des précurseurs Cu/InGa-Ox après recuit réducteur à 480°C pendant 5 minutes sous dihydrogène pur.



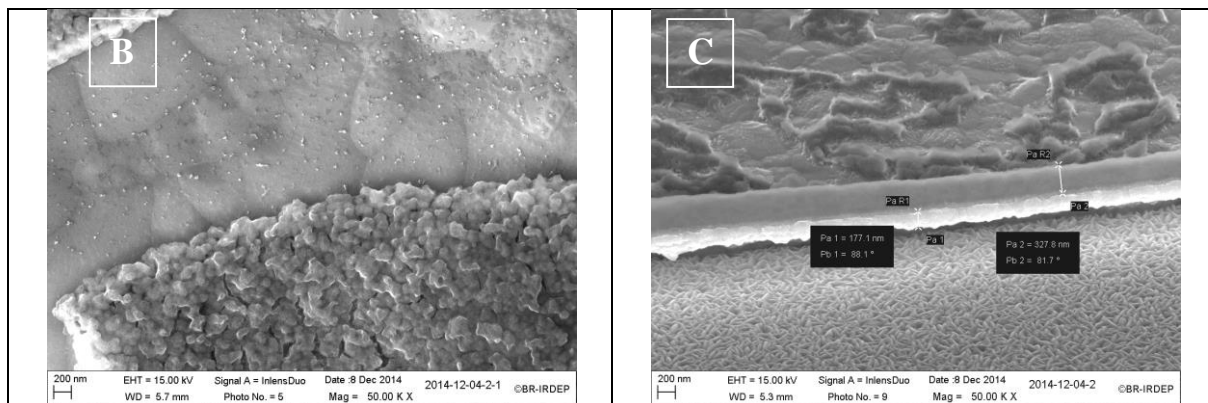


Figure H-9 : Images MEB de surface (A, B) et de profil (C) des précurseurs Cu/InGa-Ox après recuit réducteur à 520°C pendant 2 minutes sous dihydrogène pur.

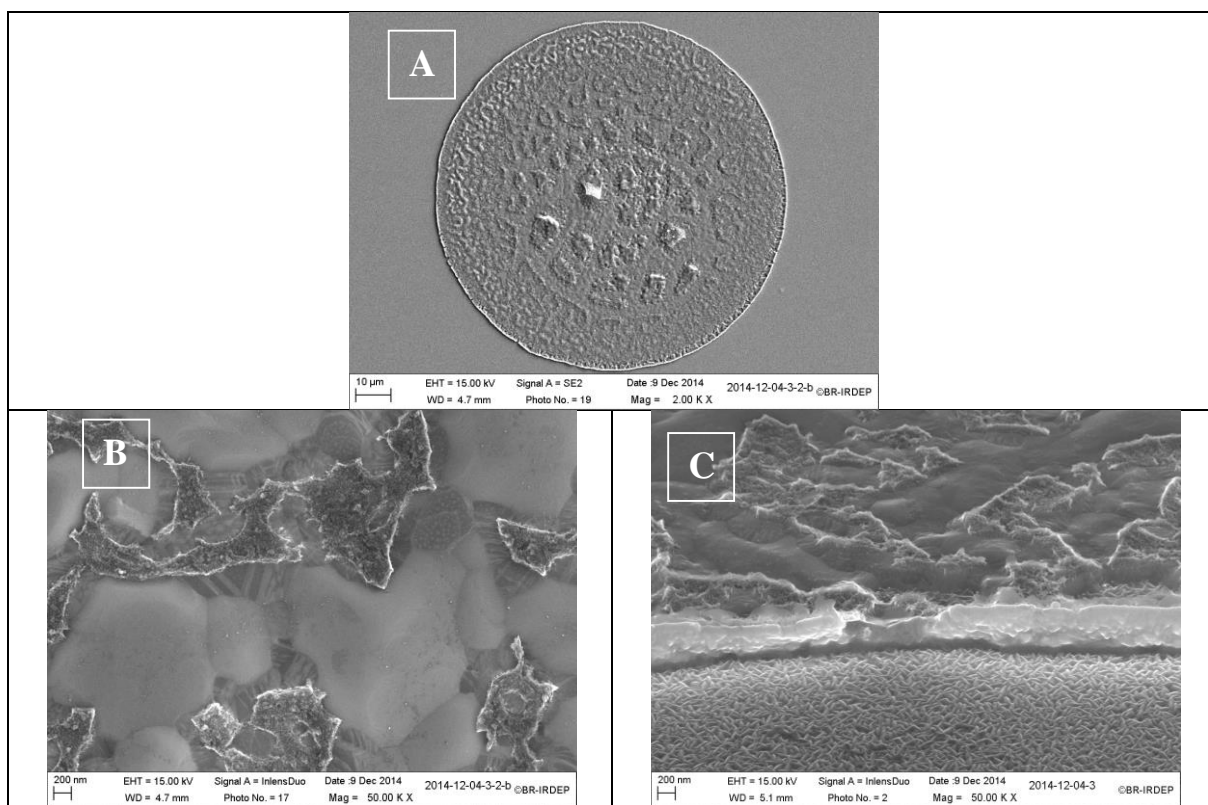


Figure H-10 : Images MEB de surface (A, B) et de profil (C) des précurseurs Cu/InGa-Ox après recuit réducteur à 520°C pendant 5 minutes sous dihydrogène pur.

Tableau H-1 : Composition des précurseurs Cu/InGa-Ox au centre après électrodépôt et après recuit réducteur.

	%at. O	%at. Cu	%at. In	%at. Ga	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Electrodépôt	66	15	11	8	0.79	0.44
480°C / 5 min	31	46	13	10	1.97	0.43
520°C / 2 min	21	54	17	8	2.15	0.34
520°C / 5 min	14	69	3	14	4.05	0.84

Dans les trois situations, on constate une contraction de volume des dépôts de IG-Ox. Cette contraction de volume s'accroît avec la température de recuit (images A des Figure H-8 et Figure H-10) et avec la durée du recuit (images A des Figure H-8, Figure H-9 et Figure H-10). A plus fort grossissement (images B des Figure H-8, Figure H-9 et Figure H-10), on distingue un dépôt dense entre les craquelures. L'analyse EDX met en évidence la présence d'indium et de gallium dans ce dépôt dense, ce qui indique que l'indium et le gallium ont bien diffusé dans la sous couche de cuivre pendant l'étape de recuit réducteur. Mais les images MEB de profil des Figure H-8, Figure H-9 et Figure H-10 montrent la présence d'oxyde à la surface, notamment de profil (images C des Figure H-8, Figure H-9 et Figure H-10) où l'on distingue encore la sous couche de cuivre et le dépôt d'oxyde de In-Ga à sa surface.

L'analyse de composition effectuée par EDX (Tableau H-1) met en évidence la présence d'oxygène dans le dépôt, ce qui indique que la couche d'oxyde n'a pas entièrement été réduite en une couche métallique. Pour une même durée de recuit, on constate une diminution de 50% du taux d'oxygène dans le dépôt entre le recuit réalisé à 480 et à 520°C pendant 5 minutes. Comme on s'y attendait, ce résultat indique que la couche d'oxyde se réduit mieux à température de recuit plus élevée. Comme observé dans le paragraphe 2 du Chapitre III, on constate également une influence du temps de recuit sur la réduction de la couche d'oxyde avec une diminution du taux d'oxygène lorsque le recuit est effectué à 520°C pendant 2 et 5 minutes. On constate également une forte diminution du pourcentage atomique d'indium jusqu'à une disparition presque complète à 520°C pendant 5 minutes. Cette diminution engendre une augmentation du taux de cuivre et de gallium. En effet, plus la température ou le temps de palier augmente, plus le pourcentage atomique d'indium diminue. La perte d'indium pose problème pour l'obtention d'une microcellule CIGS. En effet, la couche d'oxyde n'est pas entièrement réduite mais la perte d'indium empêche d'effectuer des recuits à température plus élevée ou avec une durée plus longue.

3. Conclusion

L'électrodépôt localisé de cuivre suivi d'une couche d'oxyde de In-Ga a été réalisé sur un substrat contenant un réseau de microélectrodes de 100 μm de diamètre. Les solutions électrolytiques de dépôt utilisées dans cette étude ont les mêmes concentrations en ions Cu^{2+} , In^{3+} et Ga^{3+} que la solution standard utilisée pour le dépôt localisé en une seule étape d'une couche d'oxyde de Cu-In-Ga. Aucun phénomène de bord n'est constaté lorsque le dépôt est réalisé selon le procédé en deux étapes. Un arrêt de la croissance de la couche d'oxyde de In-Ga sur microélectrode de cuivre à des potentiels de dépôt de -1.0 et de -1.2 V/MSE a été constaté causé par le caractère isolant de la couche qui passive la surface de l'électrode. Un décollement de la couche pendant le dépôt a également été constaté. Ce décollement pourrait provenir de contraintes interne dans le dépôt.

Après recuit réducteur, on constate une forte diminution du pourcentage atomique d'indium qui s'accroît avec la température ou avec la durée du recuit. La perte d'indium

pendant cette étape du procédé ne permettra pas l'obtention d'une microcellule à base de CIGS après sélénisation. La perte d'indium est d'ailleurs plus importante que dans le cas d'un précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga électrodéposé selon le procédé en seule étape. Cela semble indiquer que le mélange Cu-In-Ga dans la couche après électrodépôt permet de limiter les pertes d'indium pendant le recuit car la formation rapide de l'alliage métallique de Cu-In-Ga est favorisée par rapport à un système bicouche de Cu/In-Ga-Ox.

Résumé

Les cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se_2 atteignent des rendements de conversion supérieurs à 20%, préparées par un procédé sous vide. Cette méthode nécessite l'utilisation d'appareillages onéreux. L'électrodépôt est une méthode permettant la synthèse de Cu-In-Ga à faible coût.

Dans ce manuscrit, l'électrodépôt consiste à réaliser en une étape une couche d'oxyde/hydroxyde de Cu-In-Ga. Ce procédé est basé sur l'augmentation du pH à la surface de l'électrode, générée par l'électroréduction des ions nitrates. Le mécanisme réactionnel du dépôt d'oxyde a été étudié à l'aide d'une électrode disque-anneau pour identifier les produits intermédiaires et réactionnels générés. Le traitement thermique réducteur de la couche d'oxyde a ensuite été étudié sous atmosphère de dihydrogène diluée et pure. L'utilisation de dihydrogène pur permet de diminuer la température et la durée du recuit pour réduire complètement la couche d'oxyde en une couche d'alliage métallique. La sélénisation de ce précurseur à 550°C conduit à la formation de CuInSe_2 , et de Cu(In,Ga)Se_2 en face arrière. L'augmentation de la température de sélénisation, du taux de Ga et l'insertion de sodium par une source extérieure permettent d'homogénéiser le gallium dans l'ensemble de la couche de CIGS. Des cellules de 11.9% de rendement ont été obtenues.

Par ailleurs, afin de réaliser une économie de matière, l'électrodépôt localisé d'oxyde de Cu-In-Ga dans un réseau de microélectrodes a été étudié. Après recuits réducteur et sélénisant, un rendement de 1.4% a été obtenu sous 240 soleils.

Summary

Thin-film solar cells based on Cu(In,Ga)Se_2 obtained by a vacuum process achieve conversion efficiencies higher than 20%, but require the use of expensive apparatus. Electrodeposition is a low cost alternative deposition method that can be used to prepare Cu-In-Ga films.

In this manuscript, the electrodeposition method consists of a one-step deposition of Cu-In-Ga oxide/hydroxide thin-films. This method is based on a local pH increase on the surface of the electrode, generated by the electrochemical reduction of nitrate ions. The reaction mechanism governing the deposition of the oxide thin-films was investigated by means of a ring-disc electrode to identify the generated reaction intermediates and products. The reducing heat treatment of the oxide layer was then studied under an atmosphere of diluted and pure hydrogen gas. The use of pure hydrogen gas reduces the temperature and the annealing time necessary for the complete reduction of the oxide layer into the corresponding metal alloy layer. The selenization of the metal alloy at 550°C leads to the formation of CuInSe_2 , and the formation of Cu(In,Ga)Se_2 near the back contact. Increasing the selenization temperature and gallium content and inserting sodium from an external source lead to the homogenization of gallium throughout the CIGS layer. Cells with 11.9% efficiency were obtained.

In order to reduce the quantity of material used, localized electrodeposition of Cu-In-Ga oxide layer was also studied using microelectrodes array. After a reducing heat treatment and selenization of the microcells, an efficiency of 1.4% was obtained at 240 suns.