



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE LILLE 1

Spécialité Molécules et Matière Condensée

(ED 104 : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement)

Présentée par

Aurélien DUCHATELET

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Synthèse de couches minces de $Cu(In,Ga)Se_2$ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium.

Soutenue le 19/12/2012, devant le jury composé de :

Mme BESLAND Marie-Paule, Directeur de recherche CNRS, IMN

M. ETCHEBERRY Arnaud, Directeur de recherche CNRS, ILV

M. CASSIR Michel, Professeur à Chimie ParisTech

M. GRAND Pierre-Philippe, Ingénieur Chercheur, NEXCIS

M. SAVIDAND Grégory, Ingénieur Chercheur, EDF

Mme CHASSAING Elisabeth, Directeur de recherche CNRS, IRDEP

Mme VANNIER Rose-Noëlle, Professeur à l'ENSCL

M. LINCOT Daniel, Directeur de recherche CNRS, IRDEP

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-encadrant de thèse

Co-encadrant de thèse

Co-directrice de thèse

Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP), localisé sur le site EDF R&D de Chatou, et en partenariat avec l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), de l'Université Lille 1. Trois années de dur labeur, pleines de rencontres, d'échange et de contributions directes ou indirectes qui m'ont permis d'en arriver là.

Je tiens tout particulièrement à remercier les quatre personnes qui m'ont encadré durant ces trois dernières années :

Tout d'abord, un grand merci à Daniel LINCOT, directeur de l'IRDEP et directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et permis de travailler sur ce sujet, pour les connaissances qu'il m'a transmises et pour son soutien.

Je remercie également vivement Rose-Noëlle VANNIER, professeur à l'ENSCL (mon école d'ingé !) et co-directrice de thèse. C'est un peu grâce à elle qu'est né mon intérêt pour la recherche, domaine vers lequel je ne pensais pas me diriger avant de débiter cette thèse. Un grand merci pour son implication dans un domaine loin des piles à combustible, et pour tout le temps qu'elle m'a accordé lors de mes semaines de manips' marathon à Lille.

Mes prochains remerciements vont à Elisabeth CHASSAING, qui a co-encadré cette thèse, en particulier pour son aide et ses conseils en électrochimie. Ce fût un travail de longue haleine, des heures de réflexions, de discussions et d'interrogations, sur un système complexe qui garde encore sa part de mystères (il faut bien en laisser aux autres !).

Enfin, pour terminer ce quatuor d'encadrants, mes sincères remerciements vont à Grégory SAVIDAND, qui m'a suivi et encadré depuis mes débuts à l'IRDEP. J'ai apprécié son aide, ses conseils et sa méthodologie. Grâce à lui, j'ai pu « monter en compétence » dans de nombreux domaines ;-)

Je tiens également à remercier Marie-Paule BESLAND et Arnaud ETCHEBERRY, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que Michel CASSIR et Pierre-Philippe GRAND, qui ont accepté d'être membre du jury.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Jean-Claude VAN-DUYSEN, sans qui je n'aurais pas connu l'IRDEP, et ainsi arriver jusqu'à ce doctorat.

Mes prochains remerciements s'adressent à toutes les personnes qui sont intervenues dans mon travail, pour compléter les cellules solaires, faire des analyses, caractériser les matériaux... Je pense bien sûr au personnel de l'IRDEP : mon collègue de bureau depuis 3 ans et demi, Alain, pour le ZnO et le moly, Valérie pour le CdS et les DRX, Enrique pour les caractérisations de cellules. Merci également à Frédérique et Marie pour le temps passé à me mettre au point des dépôts Cu-In-Ga ou Se pour mes études (et même si c'est de la co-évap, ça n'a pas toujours été simple : Vive l'électrodépôt !!!). Un grand merci également à Nicolas, pour les différentes manips faites pour moi

(chromato, CdS et j'en passe), les commandes de matériel, et surtout pour sa bonne humeur et sa sympathie. Enfin, dans la team CIGS, je remercie Fabien, mon stagiaire pendant 6 mois, pour son travail appliqué qui m'a permis d'avancer rapidement en deuxième année de thèse, et aussi Jorge, pour sa collaboration sur le recuit, et son aide pour les analyses Raman. Comme mentionné auparavant, cette thèse a été réalisée en collaboration avec l'UCCS. Je remercie vivement l'ensemble des personnes à qui j'ai fait appel pour mon travail à Lille, pour leur disponibilité et leur réactivité face à mes demandes souvent dans l'urgence. Merci en particulier à Laurence et Frédérique, pour les DRX, Norah et Olivier, pour l'ATG, Annick, pour le Raman, Nicolas, pour le SIMS. Enfin, je remercie Christian (département MMC, site EDF des Renardières) pour tous les clichés MEB de ce manuscrit.

Et pour allonger cette longue liste de remerciements, je ne saurais oublier l'ensemble des personnes que j'ai rencontré à l'IRDEP, permanents, doctorants, post-doctorants et stagiaires, qui ont fait de ces trois années une superbe expérience (En y réfléchissant, je resterais bien...). Merci en particulier à : Myriam, Servane et Pascal, avec qui j'ai partagé les joies de la rédaction. Corentin et Thibaud, mes compagnons (sur)motivés pour le sport (et spéciale dédicace à Corentin, qui m'a évité de longues heures de RER). Lydie, qui a terminé sa thèse un an avant moi, pour tout ce qu'elle m'a appris. Gilles, pour toutes nos discussions et ses précieux conseils en photographie.

Je terminerai en remerciant tout mon entourage, en particulier mes parents, pour leur éternel soutien et affection, qui m'ont permis d'en arriver jusque là. Et Claire, pour son Amour de tous les jours, et son soutien durant ces longues soirées et ces longs weekends de rédaction. Un immense merci à tous...

Table des matières

Remerciements	3
Introduction générale	9
Chapitre I. Généralités sur les cellules solaires CIGS	13
1. Introduction.....	14
2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	14
2.1. Les semi-conducteurs.....	14
2.2. La jonction P-N	15
2.3. Jonction idéale et jonction réelle	17
2.4. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire.....	18
3. Cellule solaire à base de CIGS.....	19
3.1. Le substrat.....	19
3.2. Le contact métallique arrière	20
3.3. L'absorbeur	21
3.4. La couche tampon	22
3.5. La couche fenêtre.....	22
4. Caractérisation du matériau CIGS.....	23
4.1. Les différentes structures du CuInSe_2	23
4.2. Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$	24
4.3. Les différents alliages dérivés du CuInSe_2	25
4.4. Propriétés semi-conductrices et ajustement de gap	26
5. Synthèse du CIGS.....	27
5.1. Procédés de fabrication conventionnels	27
5.2. Procédés de fabrication à bas coût	29
5.3. Bilan sur les principales méthodes.....	31
6. Conclusion et sujet de cette étude	32
Chapitre II. Moyens d'essais et techniques d'analyses	35
1. Introduction.....	36
2. Analyse des solutions	36
2.1. Principe des calculs	36
2.1. Présentation du logiciel d'analyse de solution : Hydra-Medusa	40
3. Etude électrochimique et dépôts.....	40
3.1. Rappels sur l'électrochimie	40
3.2. Techniques d'électrochimie	44
3.3. Electrochimie en pratique	45
4. Etude thermodynamique de la réduction : le diagramme d'Ellingham.....	49
5. Recuits.....	51
5.1. Recuit réducteurs	51

5.2.	Recuit sélénisant	53
6.	<i>Caractérisation des matériaux</i>	56
6.1.	Spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	56
6.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
6.3.	Diffractométrie de Rayons X (DRX)	58
6.4.	Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	61
6.5.	Spectroscopie Raman	62
6.6.	Spectrométrie Infrarouge.....	64
6.7.	Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)	64
6.8.	Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD)	65
7.	<i>Caractérisation des cellules solaires</i>	66
7.1.	Caractéristiques J-V	66
7.2.	Réponse spectrale	66
8.	<i>Conclusion</i>	67
Chapitre III. Electrodeposition d'oxydes de Cu-In-Ga		69
1.	<i>Introduction</i>	70
2.	<i>Contexte de l'étude</i>	70
2.1.	Dépôt d'oxydes de Cu-In-Ga par voie chimique.....	70
2.2.	Electrodeposition d'oxydes : dépôt par précipitation induite par électrolyse	71
2.3.	Application à la synthèse de précurseur pour CIGS	72
3.	<i>Généralités sur la chimie et l'électrochimie des électrolytes</i>	73
3.1.	Electrochimie des systèmes étudiés	74
3.2.	Chimie des systèmes étudiés	83
4.	<i>Etude bibliographique</i>	86
4.1.	Réduction des nitrates	86
4.2.	Electrodeposition d'oxyde d'indium	89
4.3.	Electrodeposition d'oxyde de gallium.....	90
5.	<i>Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique</i>	91
5.1.	Etude préliminaire sur la réduction des nitrates en milieu acide sur électrode de molybdène et de cuivre	91
5.2.	Electrolyte de nitrate de sodium sur électrode de molybdène ou de cuivre.....	93
5.3.	Electrolytes de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium sur une électrode de molybdène	103
5.4.	Electrolytes mixtes de nitrates de cuivre-indium et nitrates de cuivre-gallium sur une électrode de molybdène.....	111
5.5.	Electrolyte de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium sur électrode de molybdène.....	121
6.	<i>Optimisation des conditions d'électrodeposition d'oxyde de cuivre-indium-gallium</i>	124
6.1.	Influence du potentiel de dépôt.....	125
6.2.	Influence de la durée de dépôt	127
6.3.	Influence de la température de dépôt	128
6.4.	Influence de la concentration en nitrate de cuivre	130
6.5.	Influence du pH initial de la solution.....	131
6.6.	Influence de la concentration en nitrate de sodium	133
7.	<i>Caractérisation de l'électrodeposition d'oxydes de cuivre-indium-gallium</i>	134
7.1.	Morphologie et répartition des espèces	134

7.2.	Composition des dépôts et répartition macroscopique des espèces	136
7.3.	Identification des phases.....	137
7.4.	Rendement faradique	140
7.5.	Porosité	141
8.	<i>Conclusion</i>	142
Chapitre IV. Réduction des dépôts d'oxydes		145
1.	<i>Introduction</i>	146
2.	<i>Etude thermodynamique</i>	146
2.1.	Diagramme d'Ellingham des oxydes de cuivre, d'indium et de gallium	147
2.2.	Equilibres de réduction des oxydes par le dihydrogène	149
2.3.	Réduction des oxydes hors équilibre thermodynamique	150
2.4.	Caractère endothermique et exothermique des réactions.....	153
3.	<i>Diagrammes de phases du système Cu-In-Ga</i>	154
3.1.	Binaire cuivre-indium	155
3.2.	Binaire cuivre-gallium.....	155
3.3.	Binaire gallium-indium	156
3.4.	Ternaire cuivre-indium-gallium	157
4.	<i>Etude in-situ de la réduction des dépôts d'oxydes</i>	158
4.1.	Conditions expérimentales.....	159
4.2.	Réduction du système Cu-O	160
4.3.	Réduction du système Cu-In-O.....	163
4.4.	Réduction du système Cu-Ga-O	171
4.5.	Réduction du système Cu-In-Ga-O	180
4.6.	Conclusion intermédiaire	186
5.	<i>Etude ex-situ de la réduction des dépôts d'oxydes</i>	186
5.1.	Influence de la durée de recuit	187
5.2.	Influence de la température de recuit	191
5.3.	Conclusion intermédiaire et discussion.....	193
6.	<i>Conclusion</i>	194
Chapitre V. Sélénisation des dépôts métalliques		195
1.	<i>Introduction</i>	196
2.	<i>Etude bibliographique</i>	196
2.1.	Sources de sélénium.....	196
2.2.	Diagrammes de phases	197
2.3.	Formation du Cu(In,Ga)Se ₂	199
2.4.	Formation du MoSe ₂	202
3.	<i>Procédé de sélénisation simple appliqué à un précurseur électrodéposé</i>	203
3.1.	Conditions expérimentales.....	203
3.2.	Analyse de la morphologie.....	203
3.3.	Analyse de la composition.....	203
3.4.	Analyse structurale par DRX.....	205
3.5.	Caractérisation des cellules.....	205
3.6.	Discussion et conclusion	207

4.	<i>Etude d'un procédé de sélénisation multi-étapes</i>	207
4.1.	Conditions expérimentales.....	207
4.2.	Analyse de la morphologie.....	208
4.3.	Analyse de la composition et de l'épaisseur	210
4.4.	Analyse structurale par DRX et Raman	213
4.5.	Analyse de la répartition du gallium par SIMS	217
4.6.	Caractérisation des cellules.....	217
4.7.	Discussion et conclusion	218
5.	<i>Etude préliminaire de la sélénisation dans un four prototype</i>	218
5.1.	Conditions expérimentales.....	219
5.2.	Analyse de la morphologie.....	220
5.3.	Analyse de la composition et de l'épaisseur	224
5.4.	Analyse structurale par DRX et RAMAN	226
5.5.	Caractérisation des cellules.....	231
5.6.	Discussion et conclusion	233
6.	<i>Conclusion</i>	233
Conclusion générale et perspectives		235
Bibliographie		239
Annexe A.	Résistance des électrolytes	255
Annexe B.	Contrôle de la formation de MoSe₂	256
1.	<i>Conditions expérimentales</i>	256
2.	<i>Sélénisation de la couche de Mo sans prétraitement thermique</i>	256
3.	<i>Effet d'un Traitement Thermique Oxydant sur la sélénisation</i>	257
3.1.	Oxydation thermique de la surface de Mo.....	257
3.2.	Sélénisation du Mo oxydé	259
3.3.	Evolution de la résistance de couche	261
4.	<i>Application du Traitement Thermique Oxydant aux cellules solaires à base de CuInSe₂</i>	262
5.	<i>Conclusion</i>	263
Bibliographie annexes		264

Introduction générale

Dans le contexte économique, social et environnemental mondial actuel, le développement d'alternatives durables aux énergies fossiles est plus que jamais d'actualité. Celles-ci représentent encore aujourd'hui plus de 80 % de la production mondiale d'énergie, et leur consommation ne cesse de croître avec l'émergence des pays en développement. Ces ressources étant limitées, leur raréfaction provoquera une augmentation importante de leur prix, déjà visible aujourd'hui. De plus leur influence néfaste sur l'environnement incite la communauté internationale à se tourner vers d'autres sources d'énergie. Suite à la ratification du protocole de Kyoto, de nombreux pays se sont tournés dans ce sens et ont intensifié la recherche et le développement d'énergies alternatives, n'émettant pas de CO₂.

Avec $1,56 \cdot 10^{18}$ kWh/an, l'énergie solaire arrivant sur terre représente environ 7000 fois la consommation mondiale d'énergie (environ $1,1 \cdot 10^{14}$ kWh/an) et l'énergie photovoltaïque apparaît comme une source d'énergie propre et inépuisable.

Le marché du photovoltaïque connaît un développement fulgurant depuis 2003, avec un taux d'accroissement de 40 % jusqu'à 2009 et 135 % en 2010, permettant d'atteindre une puissance installée égale à 40 GW [1]. Cette augmentation est fortement soutenue en Europe, qui s'est fixée l'objectif ambitieux de porter à 20 % sa production d'énergies renouvelables d'ici à 2020.

Ce marché du photovoltaïque est dominé par les technologies à base de silicium cristallin. En 2012, elles représentent 90 % de la part de marché [2]. On distingue deux grandes familles de cellules selon la nature de la plaquette de silicium, monocristalline (m-Si) ou polycristalline (p-Si), pour lesquels les rendements record sont égaux à 25 et 20.4 %, respectivement [3]. Les modules classiques ont un rendement moyen de l'ordre de 15 %. Ces technologies éprouvées ont un coût de fabrication en constante diminution.

Certains matériaux semi-conducteurs peuvent se substituer au silicium, et ne nécessitent que quelques microns d'épaisseur (contre 200 μm environ pour le silicium) pour absorber tous les photons de la lumière incidente. Des techniques de synthèse moins énergivores peuvent également être utilisées, ce qui permet une diminution substantielle des coûts de production comparé au silicium cristallin. Ces technologies en couches minces ont pris ces dernières années une part croissante dans le marché du photovoltaïque, avec une augmentation de 39 % de leur production entre 2010 et 2011 [4]. On distingue principalement trois filières :

- Les couches minces en silicium amorphe (a-Si) : elles ont des rendements record qui s'établissent à environ 11 % stabilisé pour les cellules simple jonction au silicium amorphe et presque 12 % pour les cellules tandem double jonction silicium amorphe / silicium micromorphe. Cependant, les rendements des modules commerciaux sont relativement faibles (environ 6 % pour les modules simple jonction), pour des coûts de fabrication élevés (techniques de dépôt sous vide).

- Les couches minces en tellure de cadmium (CdTe) : le rendement record est de 17,3 % en laboratoire, et de 14,4 % en module [5]. C'est la technologie en couches minces leader de l'industrie photovoltaïque. Sa production représente 46 % du marché des couches minces en 2012, et devrait atteindre 77 % en 2015 [4]. L'entreprise First Solar produit annuellement plus de 1 GW de modules, avec un coût de production en dessous de 1 \$/Wc (dollar par watt crête), ce qui en fait la technologie la moins chère du marché.
- Les couches minces au diséniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) : c'est la technologie en couche mince la plus performante, avec un rendement record en laboratoire égal à 20,3% [6], et 15,5 % en module [7]. Cette technologie est en pleine phase d'industrialisation, et le coût des modules devraient continuer de baisser. L'acteur industriel majeur est l'entreprise japonaise Solar Frontier, qui a récemment augmenté sa capacité de production à 1 GW, devenant ainsi le deuxième acteur dans le domaine des couches minces, après First Solar.

D'autres technologies utilisent des concepts physiques différents de celui des cellules à base de silicium cristallin et des cellules en couches minces. Parmi les plus prometteuses, les cellules à colorants (cellules de Grätzel), dont le principe de conversion s'inspire du mécanisme de la photosynthèse, présentent des rendements de 12,4 % en laboratoire [8]. Des cellules entièrement organiques sont également développées, avec un rendement de 9,2 % annoncé par Mitsubishi Chemical [9]. Néanmoins, la stabilité dans le temps et les rendements de ce type de cellule ne sont pas encore assez importants pour permettre un développement industriel.

Pour s'implanter durablement dans le marché du photovoltaïque, les technologies en couches minces doivent continuer leurs efforts de recherche et développement dans le but d'augmenter les rendements tout en diminuant les coûts de fabrication. Cet effort est particulièrement soutenu dans la filière du CIGS, matériau en couches minces le plus prometteur en termes de rendements, mais dont le coût de fabrication reste encore plus élevé que celui de la filière CdTe.

Plusieurs procédés de fabrication du CIGS sont développés. Les techniques les plus représentées sont des techniques de dépôt sous vide, comme la co-évaporation, ou la pulvérisation cathodique suivie d'une sélénisation/sulfuration par recuit. Elles permettent d'atteindre à ce jour les meilleurs rendements, mais les machines sous vide utilisées sont coûteuses. Le remplacement de ces techniques par des méthodes de dépôt atmosphérique permet de limiter le coût d'investissement et s'accompagne d'une baisse des coûts de production. Les voies les plus prometteuses sont l'électrodépôt ou l'impression, suivi d'un recuit sélénisant et/ou sulfurant.

A l'IRDEP, plusieurs voies de synthèse du CIGS par électrolyse ont été explorées. Toutes sont suivies d'une étape de recuit sélénisant. La première est l'électrodépôt en une étape du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Ce système s'avère difficile à contrôler, et les électrolytes sont peu stables. La deuxième voie est l'électrodépôt en une étape du cuivre, de l'indium et du gallium en milieu acide. Elle a permis l'obtention d'un rendement maximal de 9,8 % [10], mais la surtension importante nécessaire pour déposer les trois métaux conduit à un dégagement d'hydrogène important, la formation d'un dépôt dendritique fragile, et une inhomogénéité importante.

Dans ce travail, un nouveau procédé de fabrication du Cu(In,Ga)Se_2 basé sur l'électrodépôt des éléments cuivre, indium et gallium sous la forme d'un mélange d'oxyde/hydroxyde est développé. L'utilisation d'un électrolyte à base de nitrates permet de déposer les trois éléments sous forme d'oxydes à des potentiels moins négatifs que les procédés précédents, facilitant ainsi le dépôt de l'indium et du gallium. La composition du dépôt est stable sur une large gamme de potentiel et elle peut être ajustée par concentration des différents éléments en solution. Le dépôt est rapide et se fait en à peine quelques minutes. Ce procédé, breveté par l'IRDEP, est inspiré d'une technique de fabrication du CIGS par impression de nanoparticules d'oxydes de cuivre, d'indium et de gallium, ensuite réduites par recuit sous atmosphère d'hydrogène. Ces deux étapes d'électrodépôt et de recuit réducteur sont l'objet de l'étude présentée dans ce manuscrit, ainsi que le recuit sélénisant nécessaire à l'obtention du Cu(In,Ga)Se_2 .

Le Chapitre I présente le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, et développe plus particulièrement les cellules à base de CIGS. Après une description des différentes couches constituant la cellule, les propriétés structurales et semi-conductrices du CIGS sont détaillées, et les principales voies de synthèse sont présentées. Les différentes problématiques abordées dans cette étude sont finalement introduites.

Les différents outils analytiques, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation utilisés lors des différentes étapes de ce travail, sont exposés dans le Chapitre II.

L'étude de l'électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre, d'indium et de gallium est expliquée dans le Chapitre III. Elle débute par une analyse chimique et thermodynamique du système étudié. Une étude voltampérométrique est ensuite réalisée dans le but d'identifier le mécanisme de dépôt, et l'influence de divers paramètres est étudiée afin d'optimiser le dépôt. Les dépôts ainsi obtenus sont finalement caractérisés.

Sous forme d'oxyde, le matériau électrodéposé doit être réduit afin de pouvoir être sélénié. L'étude de la réduction est abordée dans le Chapitre IV et débute par une étude thermodynamique. Ces résultats théoriques sont vérifiés expérimentalement par des études in-situ et ex-situ de la réduction de recuit réalisées sous atmosphère d'hydrogène.

Une fois sous forme métallique, le dépôt doit être sélénié pour obtenir le composé Cu(In,Ga)Se_2 . Le Chapitre V expose différents procédés de recuit permettant d'optimiser les propriétés semi-conductrices du matériau.

Chapitre I. Généralités sur les cellules solaires CIGS

1. Introduction	14
2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	14
3. Cellule solaire à base de CIGS.....	19
4. Caractérisation du matériau CIGS	23
5. Synthèse du CIGS.....	27
6. Conclusion et sujet de cette étude.....	32

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les caractéristiques optoélectroniques des composés en couches minces à base de CIGS. Il débute par la présentation du fonctionnement d'une cellule solaire. Ensuite, la structure d'une cellule à base de CIGS est présentée, et le rôle et les caractéristiques des différentes couches constituant la cellule détaillés.

Le contrôle des propriétés optoélectroniques du semi-conducteur en fonction de la teneur en éléments Cu, In, Ga et Se rend compte d'une ingénierie fine du matériau à maîtriser, afin d'en accroître les performances. Les corrélations sont donc mises en évidence pour rendre compte des possibilités offertes par ce matériau.

Enfin, les technologies mises en œuvre pour fabriquer le CIGS seront explicitées pour définir les alternatives aux dépôts sous vide.

L'enjeu de ce travail de recherche étant de synthétiser le CIGS en deux étapes, l'électrodépôt et le recuit, la problématique et les objectifs de l'étude seront détaillés pour introduire la suite du manuscrit.

2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

2.1. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite (appelé « Gap »), qui est l'écart d'énergie entre sa bande de valence (notée E_v) et sa bande de conduction (notée E_c), de l'ordre de quelques eV. On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons. Dans un semi-conducteur, il se situe dans la bande interdite.

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur et ne possède aucun défaut cristallin. La transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction est rendue possible uniquement par activation thermique. Le niveau de Fermi est situé à égale distance de la bande de valence et de la bande de conduction, c'est-à-dire qu'il y a autant d'électrons dans la bande de conduction, que de trous dans la bande de valence. Ces matériaux peuvent être dopés en semi-conducteur de type P ou de type N.

Le dopage de type P est assuré par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau (lacunes, atomes de valence inférieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

Le dopage de type N est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

2.2. La jonction P-N

La mise en contact d'un semi-conducteur de type P et d'un semi-conducteur de type N crée une jonction P-N. Cette mise en contact va entraîner une migration des porteurs majoritaires de chaque semi-conducteur de part et d'autre de la jonction afin d'équilibrer les niveaux de Fermi. Cette migration va conduire à un appauvrissement en porteur de la zone située à proximité de l'interface des deux semi-conducteurs, laissant ainsi des charges fixes sur des ions, chargés négativement dans la partie P et positivement dans la partie N. Dans cette zone de déplétion, appelée zone de charge d'espace (ZCE), le semi-conducteur de type P devient chargé négativement, et le semi-conducteur de type N devient chargé positivement. Une différence de potentiel (V_{eq}) s'établit alors à l'interface des deux semi-conducteurs, créant ainsi un champ électrique orienté de P vers N. En dehors de la ZCE, les semi-conducteurs restent neutres. Un schéma représentant les diagrammes énergétiques des deux semi-conducteurs avant et après leur mise en contact est représenté sur la Figure I-1. Lorsque les deux semi-conducteurs sont issus d'un même matériau, on parle d'homojonction (comme les cellules solaires à base de silicium). Lorsqu'ils sont issus de matériaux différents, on parle d'hétérojonction (comme les cellules à base de CIGS).

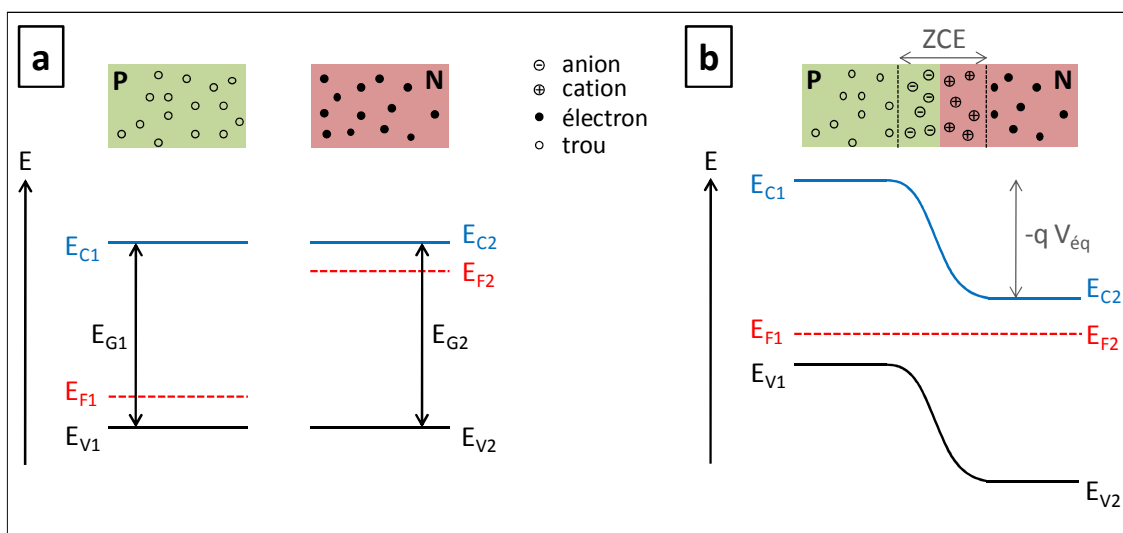


Figure I-1 : Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type P et N avant (a), et après (b) mise en contact, présentant la position des bandes de valence (E_V), des bandes de conduction (E_C), des niveaux de Fermi (E_F) et des largeurs de bande interdite (E_g). La différence de potentiel entre les deux semi-conducteurs (V_{eq}) est proportionnelle à l'écart entre leur bande de conduction ($E_{C1}-E_{C2}$).

A l'équilibre, les niveaux de Fermi sont alignés. Lorsqu'on polarise la diode, il devient possible de contrôler l'énergie entre ces deux niveaux de Fermi. Une polarisation en directe permet d'abaisser la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs, permettant ainsi un passage des électrons du semi-conducteur de type N vers le semi-conducteur de type P (au-delà d'une tension seuil). Au contraire, une polarisation en inverse augmente cette barrière de potentiel et bloque le passage des électrons. Ces deux situations sont représentées sur la Figure I-2. Dans ces conditions, la caractéristique courant-tension $J(V)$ correspondante est celle d'une diode. L'équation qui régit son fonctionnement est la suivante :

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{n k T}\right) - 1 \right) \quad (\text{Eq. I-1})$$

Où J_0 est la densité de courant de saturation, n est le facteur d'idéalité de la diode, k est la constante de Boltzmann, T est la température (en Kelvin), et q est la charge de l'électron.

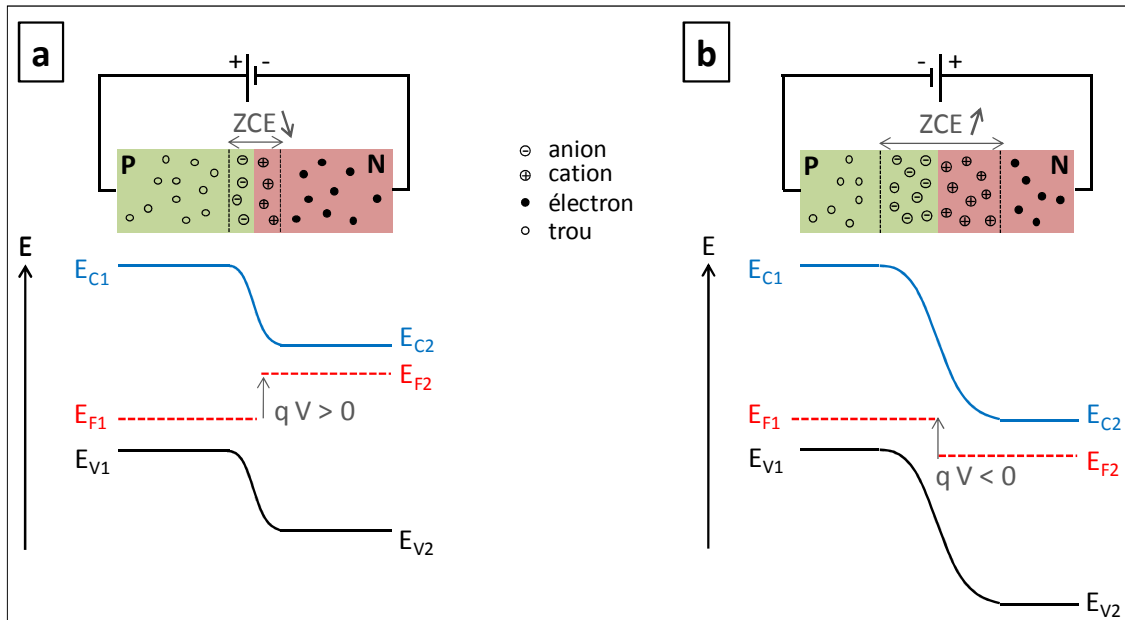


Figure I-2 : Diagramme énergétique d'une jonction P-N lors d'une polarisation en directe (a) et en inverse (b).

Lorsqu'un semi-conducteur est illuminé, il va absorber les photons d'énergie supérieure à son gap. Cette absorption conduit à l'excitation d'un électron, qui passe alors de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans un semi-conducteur isolé, l'électron va finir par se désexciter et par se recombiner avec le trou de la bande de valence. Dans une jonction P-N, la présence du champ électrique et du gradient de porteur va permettre à une partie des électrons photo-générés de diffuser vers le semi-conducteur de type N avant leur recombinaison. Il y a alors apparition d'un photocourant (J_{ph}) de porteur minoritaire, de signe opposé à celui du courant de diffusion des porteurs majoritaires, lorsque la diode est à l'obscurité. Cette situation est représentée sur la Figure I-3, en situation de circuit ouvert. Sous éclaircissement, la caractéristique $J(V)$ de la diode devient :

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{n k T}\right) - 1 \right) - J_{Ph} \quad (\text{Eq. I-2})$$

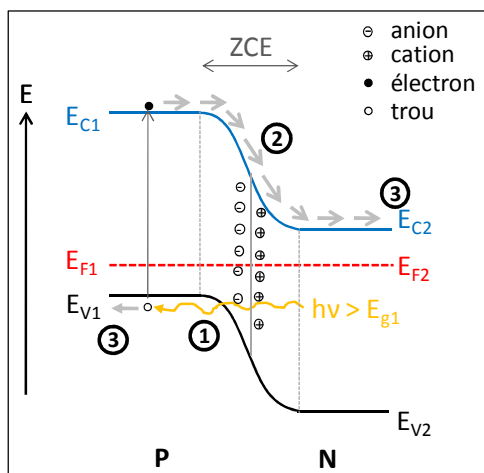


Figure I-3 : Diagramme énergétique d'une jonction P-N sous éclairage, en situation de circuit-ouvert. 1) Création d'une paire électron-trou ; 2) Séparation des charges par la jonction P-N ; 3) Collecte des porteurs.

2.3. Jonction idéale et jonction réelle

L'équation (Eq. I-2) correspond au fonctionnement d'une diode idéale. Dans une cellule solaire, constitué de plusieurs couches, différents termes viennent s'ajouter :

- La résistance série (R_s), qui correspond aux résistances entre chaque couche ;
- La résistance parallèle (R_p), qui est liée aux courts-circuits dans la cellule ;
- Une ou plusieurs diodes supplémentaires, traduisant les différents mécanismes de recombinaison pouvant se produire dans la cellule (le facteur d'idéalité et la densité de courant de saturation diffère pour chaque diode). Un modèle à deux diodes est souvent utilisé pour les cellules solaires.

Finalement, le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque est représenté sur la Figure I-4 (pour un modèle à une diode). La caractéristique $J(V)$ sous éclairage devient :

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{q (V - J R_s)}{n k T} \right) - 1 \right) + \frac{V - J R_s}{R_p} - J_{ph} \quad (\text{Eq. I-3})$$

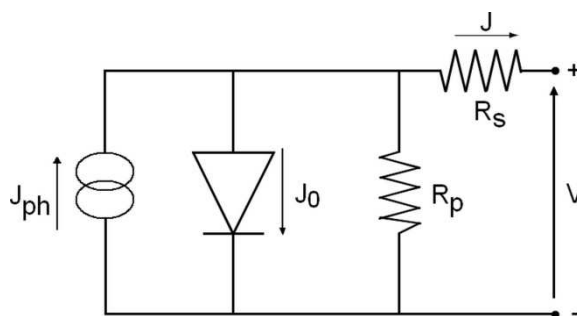


Figure I-4 : Schéma équivalent d'une cellule solaire pour un modèle à une diode.

2.4. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire

Un exemple de caractéristique $J(V)$ d'une cellule solaire à l'obscurité (en noir) et sous éclairage (en rouge) est représenté sur la Figure I-5-a, et l'évolution de la puissance délivrée selon son point de fonctionnement est représentée sur la Figure I-5-b.

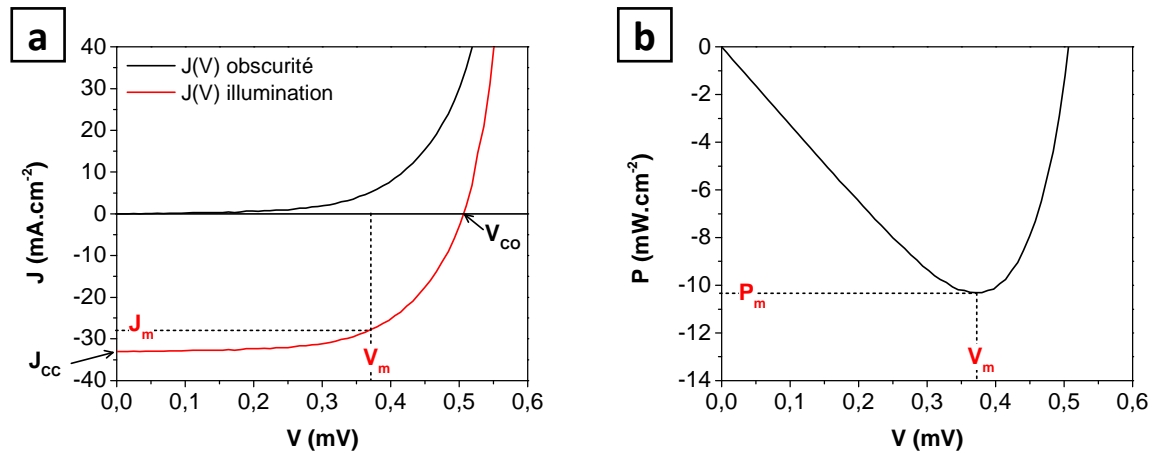


Figure I-5 : (a) Caractéristique $J(V)$ d'une cellule solaire à l'obscurité (en noir) et sous éclairage (en rouge). (b) Puissance délivrée par la cellule en fonction du potentiel.

Les différents paramètres caractérisant la cellule solaire, extraits de la caractéristique $J(V)$ sous éclairage, sont les suivants :

- La densité de courant de court-circuit (J_{cc} , en mA.cm⁻²), qui est le point d'intersection de la caractéristique $J(V)$ avec l'axe des ordonnées. Elle correspond au photocourant lorsque la diode est court-circuitée ;
- La tension de circuit ouvert (V_{co} , en V), qui est le point d'intersection de la caractéristique $J(V)$ avec l'axe des abscisses. Elle correspond à la tension de polarisation de la jonction pour laquelle le photocourant (allant de N vers P) compense le courant thermiquement activé (allant de P vers N) ;
- Le point de fonctionnement ($V_m ; J_m$) pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximum ;
- Le facteur de forme (FF, en %), qui est le rapport entre la puissance maximale réellement délivrée par la cellule et la puissance maximale de la cellule. Il rend compte de l'écart à l'idéalité de la diode, et il est défini par :

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{cc} \times V_{co}} \quad (\text{Eq. I-4})$$

- Le rendement de la cellule (η , en %), qui est le rapport entre la puissance maximale réellement délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{lum}) :

$$\eta = \frac{FF \times J_{cc} \times V_{co}}{P_{lum}} \quad (\text{Eq. I-5})$$

- La résistance série (R_s , en Ω .cm²), égale à la pente de la caractéristique $J(V)$ lorsque J tend vers 0 ;

- La résistance parallèle (R_p , en $\Omega.cm^2$), égale à l'inverse de la pente de la caractéristique $J(V)$ lorsque V tend vers 0.

3. Cellule solaire à base de CIGS

Les cellules solaires en couche mince à base de CIGS sont constituées de plusieurs couches. L'empilement le plus couramment rencontré est représenté sur la Figure I-6. Le substrat est une plaque de verre d'environ 3 mm d'épaisseur, sur lequel est déposé un contact métallique en molybdène (Mo) (de quelques centaines de nm à 1 μm). Sur ce substrat est déposée une couche de 1,5 à 2,5 μm de $Cu(In,Ga)Se_2$. Il s'agit du semi-conducteur de type P, appelé absorbeur, dans lequel les photons vont être absorbés et vont créer des paires électrons-trous. Cet absorbeur est recouvert d'un semi-conducteur de type N, une couche de 50 nm de sulfure de cadmium (CdS), qui assure la formation de l'hétérojonction. La couche fenêtre est constituée d'une couche de 80 nm d'oxyde de zinc intrinsèque (noté ZnO (i)) et d'une couche de 400 nm d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (noté ZnO:Al).

Les propriétés requises pour ces couches, les alternatives existantes, et les différents moyens de dépôt sont décrits dans les paragraphes suivants.

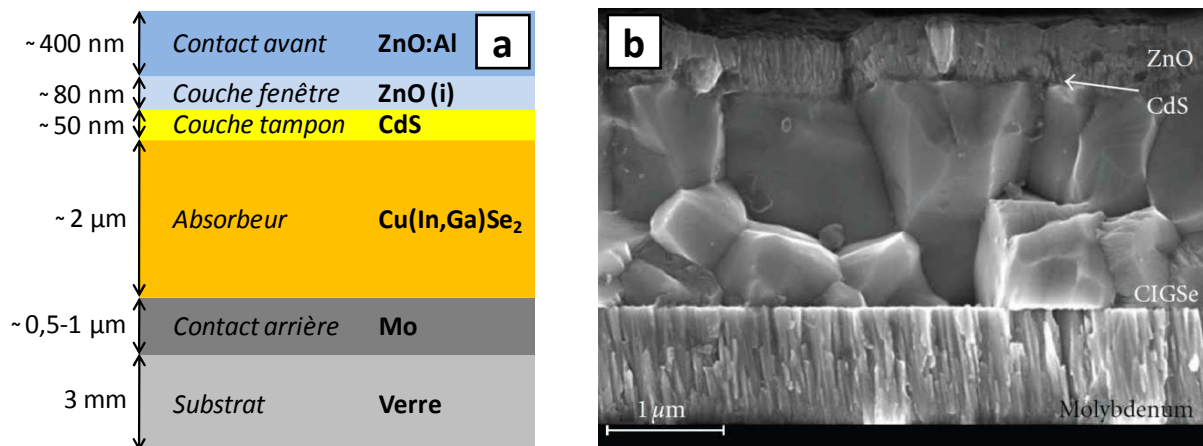


Figure I-6 : Structure d'une cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma de l'empilement des différentes couches ; (b) Image MEB de la tranche d'une cellule (modifié à partir de [11]).

3.1. Le substrat

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches, dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Il doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques, qui le rendent apte à suivre toutes les étapes de fabrication de la cellule, sans en détériorer la qualité, tout en ayant un coût limité. Parmi les critères retenus, on citera notamment les suivants : sa rigidité, son coefficient de dilatation (qui doit être proche de celui du CIGS), sa température maximale d'utilisation (qui doit être adaptée au procédé), son inertie

chimique, son état de surface qui doit être parfaitement lisse. Il existe trois catégories de substrat : le verre, les métaux, et les polymères.

Le substrat le plus couramment utilisé est le verre sodo-calcique, qui présente toutes les propriétés requises. Il contient notamment du sodium, qui diffuse vers le CIGS lors de l'étape de recuit. Son effet bénéfique sur le fonctionnement de la cellule a été démontré par de nombreux auteurs [12]–[14]. Les inconvénients rencontrés avec ce substrat sont liés à sa fragilité et sa tenue en température limitée par sa faible température de transition vitreuse (entre 550 et 600°C), mais également son coût et son poids élevés. L'utilisation d'un verre borosilicate permet de travailler à des températures plus élevées, mais son coefficient de dilatation plus faible est moins adapté au CIGS, et l'effet bénéfique du sodium est perdu. Celui-ci peut néanmoins être introduit par d'autres méthodes.

De nombreux substrats métalliques sont également utilisés. Ils ont l'avantage de bien résister aux températures rencontrées lors de la synthèse du CIGS, sont plus légers que le verre, et leur caractère souple permet de les utiliser dans des procédés « roll-to-roll », durant lequel le substrat est déroulé au fur et à mesure du procédé de fabrication et les différentes étapes sont réalisées en continu. Les substrats métalliques utilisés peuvent être l'acier inoxydable, l'aluminium Al, le titane Ti, ou le cuivre Cu. Les meilleurs rendements obtenus pour ces substrats sont de 17,7 % sur de l'acier inoxydable [15] et 16,2 % sur du titane [16] pour un procédé de co-évaporation, 17,1 % sur de l'aluminium pour un procédé d'impression [17]. L'utilisation de tels substrats nécessite le plus souvent le dépôt d'une couche barrière de façon à éviter la diffusion des atomes métalliques dans le CIGS lors de l'étape de traitement thermique [18], ce qui peut détériorer le rendement des cellules [19]. Les couches barrières les plus couramment utilisées sont l'alumine Al_2O_3 [19], la silice SiO_2 [20], et le nitrure de silicium Si_3N_4 [21], mais elles peuvent aussi être à base de ZnO [22]. Notons que cette couche barrière peut également être utilisée sur du verre sodocalcique afin de contrôler exactement la quantité de sodium dans le CIGS, en empêchant sa diffusion du verre et en l'introduisant lors de la synthèse du CIGS par un autre intermédiaire [23], tel que NaF.

Une alternative aux substrats métalliques réside dans certains polymères résistants à la température, comme les polyimides. Ils ont l'avantage d'être légers et flexibles, et ne nécessitent pas le dépôt de couche barrière. Néanmoins, la température maximale pouvant être appliquée sur ce type de substrat n'excède pas 450°C, contre 550°C pour un procédé normal de synthèse du CIGS. Le dépôt de la couche de Mo, qui induit des contraintes mécaniques sur les substrats, tend à courber ces substrats souples, mais ce problème peut être contourné en déposant une couche de matériau (comme du titane ou du molybdène) sur la face arrière [12]. La limitation de la température de procédé à long terme a été considérée comme un frein pour une croissance optimale du CIGS, étant notamment à l'origine de la formation de petits grains, mais un rendement de 18,7 % obtenu par Chirilă *et al.* [24] a démontré que ce facteur n'était pas limitant.

3.2. Le contact métallique arrière

Le contact métallique arrière doit, comme le substrat, répondre à différents critères chimiques, mécaniques et économiques. Il doit notamment être un bon conducteur électrique, ne pas réagir avec le CIGS ou y diffuser, résister aux températures élevées rencontrées lors du procédé de fabrication du CIGS (de l'ordre de 550 à 600°C). De nombreux métaux ont été étudiés, comme le

tungstène W, le molybdène Mo, le chrome Cr, le tantale Ta, le niobium Nb, le vanadium V, le manganèse Mn dans la référence [25], l'or Au, l'aluminium Al et l'argent Ag et le cuivre Cu dans la référence [26]. Dans [25], Ti, Mn, Cr et V réagissent très fortement avec le sélénium, tandis que Ag diffuse dans le CIGS, Al s'oxyde et ne conduit pas assez, Cu réagit partiellement avec le CIGS et ne produit pas un contact ohmique dans la référence [26]. L'or produit un contact satisfaisant [26], mais n'est pas économiquement intéressant. Les piles incluant des contacts arrière en Mo, W, Ta, Nb ont donné des rendements comparables et ces métaux pourraient être utilisés comme contact arrière. Finalement, le matériau communément utilisé par les laboratoires de recherche et en industrie est le Mo.

Le molybdène est déposé par pulvérisation cathodique sur le verre. Les deux modes de dépôts les plus couramment utilisés sont le dépôt par radiofréquence (RF) [27] et par magnétron (DC) [28] sous atmosphère d'argon. A l'IRDEP, le Mo est déposé par magnétron. Afin d'allier adhérence et conductivité, une procédure de dépôt en deux étapes est appliquée. Une première couche adhésive est d'abord déposée sous haute pression d'argon, puis une deuxième couche peu résistive est déposée à basse pression [29], [30].

Le molybdène est le siège de diffusion d'éléments qui proviennent à la fois du substrat : sodium Na lorsque le substrat est du verre sodo-calciqique et de l'absorbeur CIGS : sélénium Se et gallium Ga. La concentration en Na dans le molybdène est plus importante dans la partie arrière du molybdène (partie en contact avec le verre), mais il est également présent dans l'absorbeur, montrant ainsi sa diffusion sur toute l'épaisseur du molybdène [31]. Le sodium se trouve principalement au niveau des joints de grains et ne diffuse pas de façon significative dans les grains eux-mêmes [32], [33]. De plus, il a été montré que les oxydes de molybdène présents au niveau des joints de grains sont responsables de la diffusion du sodium dans le Mo [32], [34]. Le gallium diffuse de façon importante dans le molybdène, mais l'éventuel composé formé lors de cette diffusion reste à déterminer. La diffusion du sélénium, quant à elle, ne se fait pas sur toute l'épaisseur du molybdène : ces deux composés forment une couche de MoSe_2 limitée à l'interface Mo/CIGS [31].

La couche de MoSe_2 qui se forme à l'arrière de la cellule permettrait une meilleure adhésion de la couche de Mo sur le verre [35]. Elle serait également responsable d'un bon contact ohmique (faible résistivité) à l'interface Mo/CIGS [27], [35]. Dans le cas d'une couche de CIGS déposée par co-évaporation, l'épaisseur de MoSe_2 est de 10 nm [31], mais elle peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur dans des conditions de recuit mal contrôlées [36]–[38]. Le gap du MoSe_2 est de 1,4 eV, il est plus élevé que celui du CIGS et permet de diminuer les recombinaisons à l'interface de ces deux couches [39].

3.3. L'absorbeur

L'absorbeur est la partie de la cellule dans laquelle les photons vont être convertis en paires électrons-trous. Dans le cas présent, il s'agit d'un semi-conducteur de type P de la famille I-III-VI, dont les différentes variantes déjà étudiées conduisent à la formule générale suivante : $(\text{Cu,Ag})(\text{In,Ga,Al})(\text{Se,S,Te})_2$. La substitution du Cu par de l'argent, de l'indium par du gallium ou de l'aluminium, du sélénium par du soufre ou du tellure, permet de modifier les propriétés du matériau comme sa largeur de bande interdite. Les composés les plus développés en recherche et en industrie

sont le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et le $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$. Les caractéristiques de ces matériaux seront plus amplement détaillées dans le Chapitre I.4, et les moyens de production dans le Chapitre I.5.

3.4. La couche tampon

La couche tampon est un semi-conducteur de type N, dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Son épaisseur avoisine les 50 nm. Deux rôles lui sont majoritairement attribués : un rôle électrique, et un rôle de couche protectrice. Du point de vue électrique, la couche tampon permet entre autre d'optimiser l'alignement des bandes entre le CIGS et la couche fenêtre et de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. Elle permet également de protéger la surface de l'absorbeur lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de ZnO, qui peut engendrer la formation de défauts à la surface du CIGS.

Plusieurs semi-conducteurs de type N ont été utilisés comme couche tampon, mais le plus couramment utilisé est le CdS déposé par bain chimique (CBD), qui a conduit jusqu'ici aux meilleurs rendements. Néanmoins, sa faible largeur de bande interdite, égale à 2,4 eV, engendre des pertes optiques pour les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm. Pour cette raison, et en plus des contraintes liées à son utilisation (le Cd est un métal lourd, très polluant et dont l'utilisation est très réglementée), de nombreuses études sont menées pour substituer le CdS par d'autres matériaux. Parmi eux, on peut citer In_2S_3 , $\text{In}(\text{OH,S})$, $\text{Zn}(\text{O,OH})$, ZnS [40], [41], ou ZnSe [39], [41], [42].

Plusieurs procédés sont possibles pour déposer ces couches. Ceux-ci sont adaptés au procédé utilisé pour la synthèse du CIGS. Les techniques sous vide sont préférées pour les dépôts de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ réalisés sous vide, ce qui permet de réaliser toutes les étapes successivement sans interrompre la chaîne du vide. Néanmoins, il semblerait que les meilleurs rendements soient obtenus pour les méthodes de dépôt chimiques (Chemical Bath Deposition (CBD), Atomic Layer Deposition (ALD), Ion Layer Gas Reaction (ILGAR)), comparé aux méthodes de dépôt physiques (évaporation, pulvérisation cathodique) [40].

3.5. La couche fenêtre

La couche fenêtre doit être à la fois conductrice et transparente, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière. Cette couche est constituée d'oxyde transparent conducteur (TCO), sur lequel une fine grille métallique (Ni-Al) est déposée, de façon à réduire la résistance série de la couche fenêtre. Le TCO généralement utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO), mais l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) peut également être rencontré [43].

Cette couche fenêtre est constituée de deux couches, l'une fine (50 à 100 nm) et très résistive, l'autre épaisse (100 à 1500 nm) et peu résistive. La première couche est le plus souvent constituée de ZnO intrinsèque, dont la haute résistivité permettrait de réduire les courants de courts-circuits entre les deux électrodes de la cellule (le molybdène et la couche de TCO de faible résistivité) [44]. La couche conductrice est fréquemment du ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al), mais d'autres dopants comme le bore (ZnO:B) [45] ou le gallium (ZnO:Ga) [46] existent aussi. L'épaisseur et le dopage de cette couche sont ajustés de façon à combiner transparence et conductivité.

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est très courante dans l'élaboration des cellules solaires, en raison de la maîtrise et la rapidité de cette technique. D'autres alternatives existent comme les dépôts par CBD, MOCVD, ALD ou ILGAR [39], [41]. Ces techniques ont l'avantage d'être moins agressives, et sont adaptées à la fabrication de cellules sans couche tampon. L'IRDEP a également développé un procédé de dépôt de ZnO dopé au chlore par électrolyse, montrant des résultats similaires au dépôt par pulvérisation cathodique [47].

4. Caractérisation du matériau CIGS

Parmi les composés I-III-VI₂ (notés ABX₂), on s'intéresse ici plus particulièrement aux composés CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, CuGaS₂, et leurs alliages, regroupés sous le terme Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂.

Dans un premier temps, les différents polytypes de CuInSe₂ sont présentés. Ensuite, le diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Se-In₂Se₃ est décrit, afin de déterminer le domaine de stabilité du CuInSe₂ et des différentes phases de composition proche. Finalement, les différents alliages dérivés du CuInSe₂ sont introduits, et leurs propriétés semi-conductrices sont décrites.

4.1. Les différentes structures du CuInSe₂

Le CuInSe₂ cristallise sous différentes structures dérivées de la structure ZnS-blende (ou sphalérite). Celle-ci est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un constitué de cations Zn²⁺, l'autre d'anions S²⁻, et décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur (1/4 ; 1/4 ; 1/4) (Figure I-7).

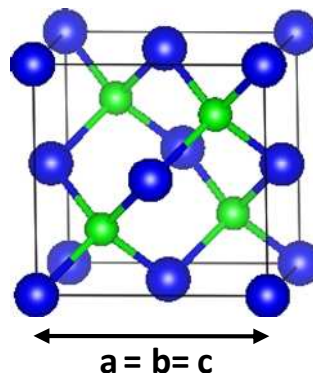


Figure I-7 : Structure Zinc-blende. Sphères bleues = zinc, sphères vertes = soufre.

Dans le cas du CuInSe₂, les cations Zn²⁺ de la structure ZnS-blende sont remplacés par les deux cations Cu⁺ (cation de valence inférieure) et In³⁺ (cation de valence supérieure) et le soufre est remplacé par le sélénium. Différents agencements de ces cations conduisent à différentes structures de CuInSe₂, représentées sur la Figure I-8 :

- La structure sphalérite δ -CuInSe₂ : les ions Cu⁺ et In³⁺ sont répartis de façon aléatoire sur les sites cationiques (Figure I-8-a).

- La structure chalcopyrite $\alpha\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon ordonnée dans les sites cationiques. Cet agencement conduit à un doublement du paramètre de maille selon la direction $[0\ 0\ 1]$, et la symétrie de la structure passe de cubique à une quadratique (deux mailles de zinc-blende), dans laquelle chaque plan (001) est constitué d'un réseau ordonné de Cu^+ et In^{3+} (Figure I-8-b). La présence de deux cations différents induit une légère déformation de la structure par rapport à la structure ZnS-blende, et le rapport c/a est donc légèrement différent de 2 ;
- La structure Cu-Au : cette structure résulte d'un agencement ordonné différent de celui rencontré pour la structure chalcopyrite. Les ions Cu^+ et In^{3+} sont là encore répartis de façon ordonnée sur les sites cationiques, mais les plans (001) sont constitués cette fois-ci alternativement des cations Cu^+ ou In^{3+} (Figure I-8-c).

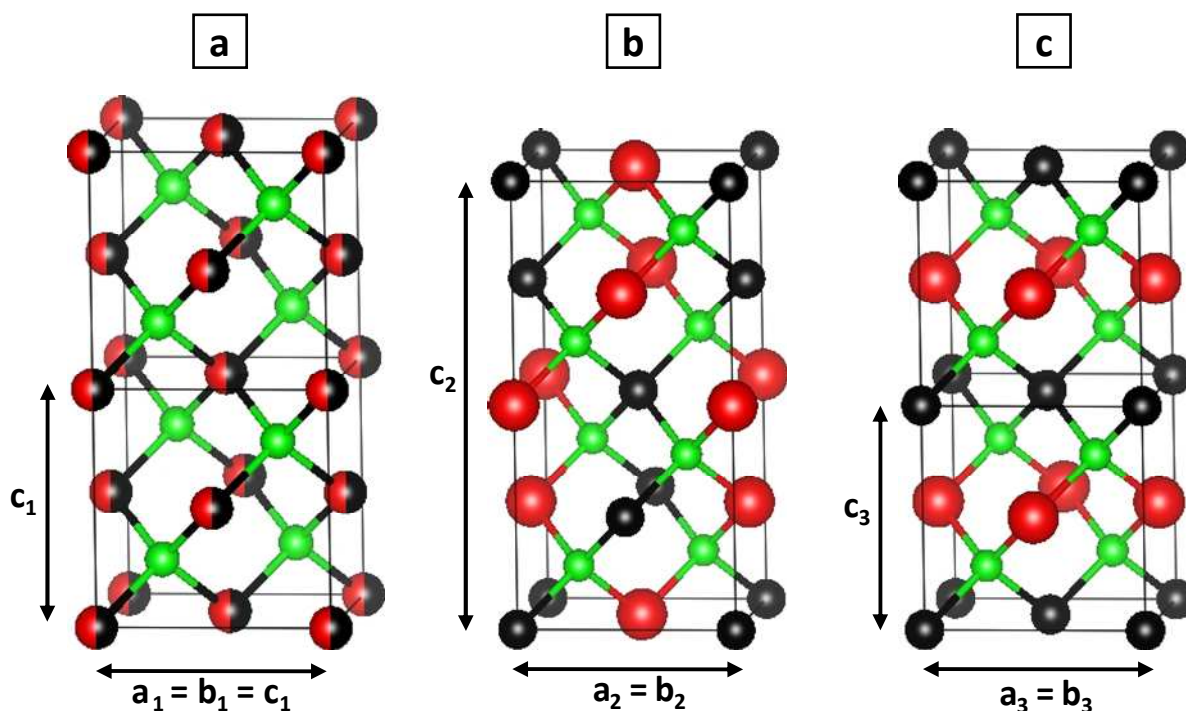


Figure I-8 : Structure cristallographiques du CuInSe_2 . (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite ; (c) CuAu. Sphères noires = cuivre, sphères rouges = indium, sphères vertes = sélénium.

4.2. Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$

Le diagramme de phase pseudo-binaire du couple $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ est représenté entre 500 et 1200°C sur la Figure I-9. Le composé chalcopyrite $\alpha\text{-CuInSe}_2$ existe dans une gamme de composition restreinte comprise entre 23,8 et 24,8 %at de Cu, ce qui correspond à un rapport Cu/In compris entre 0,9 et 0,98, entre la température ambiante et 800°C. Avec l'augmentation de la température apparaît la structure sphalérite $\delta\text{-CuInSe}_2$, présente entre 600 et 1000°C. Pour un rapport Cu/In supérieur à 0,98 (entre 0 et 25,2 %at d'indium), les phases Cu_2Se et $\alpha\text{-CuInSe}_2$ coexistent jusqu'à 780°C environ. Pour un rapport Cu/In supérieur à 0,9 (entre 25,2 et 50 %at d'indium) apparaissent les phases de type OVC (Ordered Vacancy Compound) comme $\beta\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$, puis $\gamma\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$ stables jusqu'à 850°C environ. Ces deux phases sont dérivées de la phase $\alpha\text{-CuInSe}_2$ dans laquelle s'est formé le couple de

défauts « $2 V'_{Cu} + In_{Cu}$ » (deux lacunes de Cu(I) et substitution d'un atome de Cu(I) par un atome de In(III)), électriquement neutre.

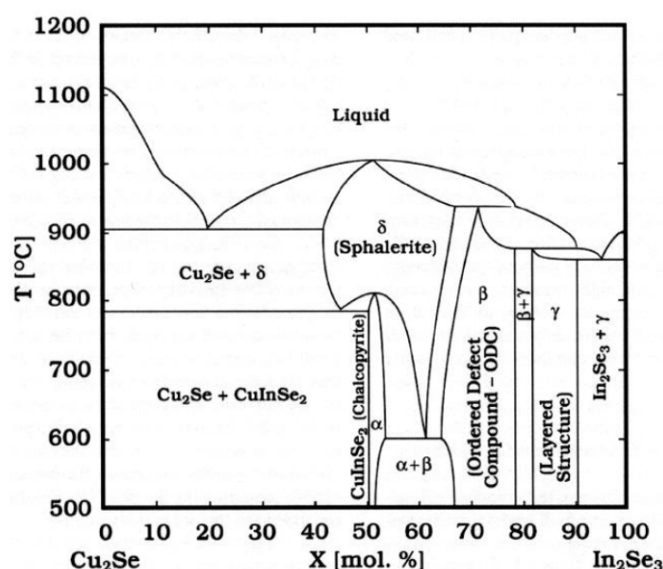


Figure I-9 : Diagramme de phase pseudo-binaire entre les composés Cu_2Se et In_2Se_3 [48]. $\alpha = CuInSe_2$ chalcopryrite; $\beta = CuIn_3Se_5$; $\gamma = CuIn_5Se_8$; $\delta = CuInSe_2$ sphalérite.

4.3. Les différents alliages dérivés du $CuInSe_2$

Parmi les différents composés chalcopryrite ABX_2 , on citera en particulier les quatre composés ternaires suivants : $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, $CuGaS_2$. Tous ces composés peuvent adopter les structures sphalérite, chalcopryrite et $CuAu$ décrites précédemment. Le changement d'atomes entre chaque ternaire induit une modification de la longueur des liaisons inter-éléments, et donc une modification des paramètres de maille. Les valeurs de référence pour ces composés sont répertoriées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Paramètres de maille des ternaires chalcopryrites.

Ternaire	$a = b$ (Å)	c (Å)	c/a	Fiche PDF
$CuInSe_2$	5,7820	11,6190	2,0095	00-40-1487
$CuGaSe_2$	5,6120	11,0320	1,9658	00-35-1100
$CuInS_2$	5,5230	11,1200	2,0134	01-89-6095
$CuGaS_2$	5,3600	10,4900	1,9571	01-75-0103

Les différentes solutions solides quaternaires de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$, $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ ont été caractérisées par de nombreux auteurs. L'évolution des paramètres de maille lors de la substitution partielle des cations In^{3+} par Ga^{3+} , et/ou des anions Se^{2-} par S^{2-} , suit la loi de Vegard [49]–[51], c'est-à-dire que les paramètres évoluent linéairement entre les valeurs des deux ternaires associés. L'évolution des paramètres de maille du quaternaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, étudié dans ce travail, est représentée sur la Figure I-10.

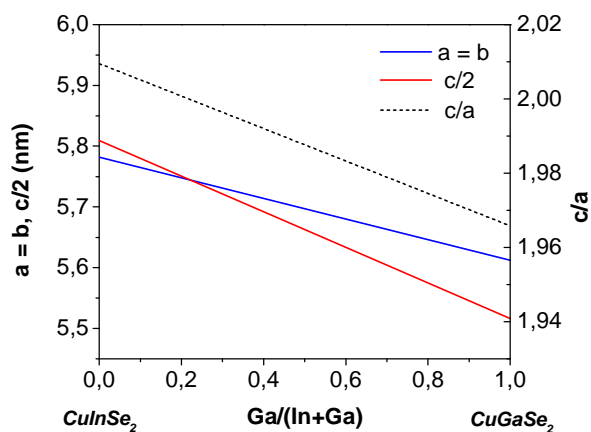


Figure I-10 : Evolution des valeurs de paramètres de maille a et c , et du rapport c/a en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ pour la solution solide $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$.

4.4. Propriétés semi-conductrices et ajustement de gap

Les propriétés semi-conductrices des composés I-III-VI2 dépendent de leur composition. Ainsi, la substitution de l'indium par le gallium, et/ou du sélénium par le soufre permet d'augmenter la largeur de la bande interdite. Le diagramme, présenté sur la Figure I-11, représente l'évolution de la largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille « a » pour les solutions solides CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 . Ce diagramme montre qu'il est facile de moduler la largeur de bande interdite entre 1,0 et 2,4 eV en variant la composition de la solution solide $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$.

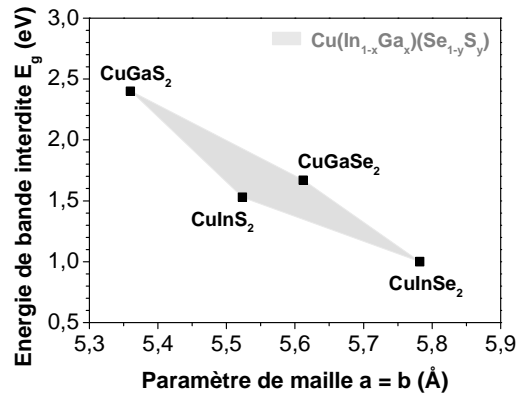


Figure I-11 : Diagramme représentant l'évolution de la largeur de bande interdite E_g (en eV) et du paramètre de maille a (en Å) des composés ternaires CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 et CuGaS_2 . Le polygone gris représente toutes les valeurs de bande interdites accessibles par formation de l'alliage quinaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)$.

Les ternaires CuInS_2 et CuGaSe_2 ont une largeur de bande interdite égale à 1,53 et 1,67 eV, respectivement. Ces deux valeurs sont proches de la valeur optimale théorique pour une conversion optimale du spectre solaire, égale à 1,5 eV, mais n'ont permis d'obtenir jusqu'ici que des rendements de conversion égaux à 11,4 % pour le CuInS_2 [52] et 9,7 % pour le CuGaSe_2 [53]. Ces résultats sont loin des meilleures cellules de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pour lesquelles des rendement de conversion de l'ordre de 20 % sont obtenus [54], [55], [6].

De nombreuses études ont montré que les meilleurs rendements étaient obtenus par augmentation de la largeur de bande interdite au niveau des interfaces avant et arrière du CIGS (interfaces CdS/CIGS et Mo/CIGS). Ce double gradient de largeur de bande interdite peut être obtenu par augmentation du taux de gallium vers la face arrière du CIGS et augmentation du taux de gallium ou de soufre vers la face avant, selon la méthode de dépôt.

5. Synthèse du CIGS

Plusieurs méthodes de dépôt sont développées pour le CIGS. Certaines permettent d'atteindre de très hauts rendements en laboratoire, mais le coût du procédé et sa mise en œuvre peuvent s'avérer difficiles à développer à grande échelle, tandis que d'autres sont moins efficaces, mais économiques et facilement transposables en industrie. Le choix de la méthode s'avère important pour allier facilité de mise en œuvre et qualité du matériau. Dans cette partie, les principaux procédés sont décrits.

5.1. Procédés de fabrication conventionnels

5.1.1. Co-évaporation

La co-évaporation est une méthode de dépôt physique où le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium sont évaporés indépendamment sous un vide poussé (de l'ordre de 10^{-8} mbar) sur un substrat chauffé. La procédure de dépôt permettant d'atteindre les meilleurs rendements de conversion est constituée de trois étapes, appelée « three-stage process », développée par le NREL

[56], et désormais majoritairement privilégiée par les laboratoires. Cette procédure est présentée sur la Figure I-12.

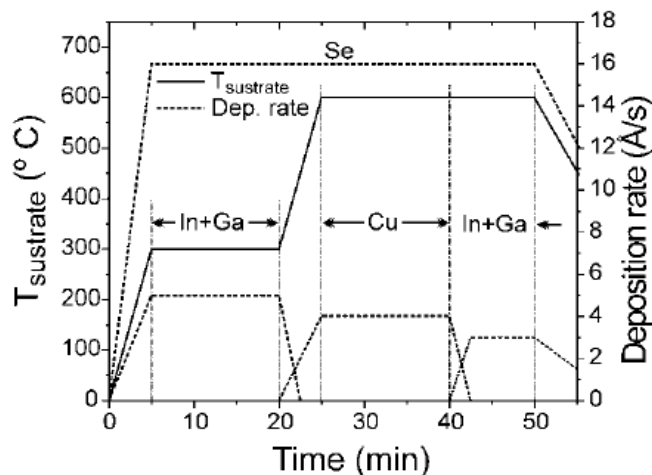


Figure I-12 : Procédure du dépôt de CIGS en trois étapes par co-évaporation [57].

Le dépôt débute par l'évaporation sur un substrat chauffé entre 300 et 350°C de In et Ga en présence d'un excès de Se, de façon à obtenir une phase de type $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. La température du substrat est ensuite augmentée entre 550 et 600°C et le Cu est évaporé en présence de Se de façon à enrichir progressivement le dépôt en Cu. La présence de phases de type Cu-Se lors de cette étape favorise l'interdiffusion des éléments et la formation de gros grains. L'évaporation du Cu est maintenue jusqu'à l'obtention d'une couche globalement riche en Cu. La dernière étape permet de réajuster la composition globale par évaporation de In et Ga en présence d'un excès de Se jusqu'à l'obtention d'une couche légèrement déficitaire en Cu, et conduit à une surface moins rugueuse qu'après l'étape riche en Cu. L'excès de Se durant le procédé permet d'éviter l'évaporation de l'indium et du gallium, par l'intermédiaire de phases volatiles comme In_2Se et Ga_2Se , mais aussi la formation de lacunes de Se, pouvant détériorer la qualité de la cellule.

Ce procédé conduit à la formation d'une couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ possédant un double gradient de Ga, avec une teneur en gallium plus riche vers la face arrière (proche du contact arrière en Mo) et proche de la surface (à l'interface CIGS/CdS). La largeur de bande interdite est donc plus importante vers la face arrière et en surface de l'absorbeur, ce qui est à l'origine des rendements de conversion les plus élevés pour les cellules à base de CIGS.

Les meilleures cellules obtenues par ce procédé atteignent un rendement de conversion de l'ordre de 20 % [54], [55], avec un record à 20,3 % obtenu par le laboratoire ZSW [6]. Le record français est détenu par l'Institut des matériaux Jean ROUXEL (IMN), avec un rendement de 17,8 % [17].

5.1.2. Sélénisation / sulfuration de précurseurs métalliques

Cette approche consiste à déposer le Cu, l'In et le Ga couche par couche ou simultanément à basse température, puis à les sélénier pour obtenir l'absorbeur. La sélénisation conduisant souvent à un gradient de Ga vers la face arrière, une sulfuration peut être également effectuée afin d'augmenter

la largeur de bande interdite de l'absorbeur en surface. Ce procédé de sélénisation sulfuration permet ainsi d'obtenir un double gradient de gap comme pour la co-évaporation. Le recuit est une étape clé dans la synthèse du CIGS, et sera plus amplement développé dans le 0. On notera plus particulièrement qu'un recuit inadapté conduit à une ségrégation du gallium vers la face arrière du CIGS [37], [58]–[60], limitant fortement le V_{oc} et le rendement des cellules [58], [60].

Les méthodes de dépôt des métaux Cu, In et Ga sont variées. On rencontre le plus souvent la pulvérisation cathodique, où les trois éléments sont déposés par couches de Cu-Ga et In (le nombre d'empilements, ainsi que l'ordre peuvent changer selon les expériences) [61]–[63] ou simultanément [64]–[66]. L'évaporation couche par couche des trois éléments peut également être rencontrée [67], ainsi que l'électrodépôt où les trois éléments peuvent être déposés séparément [68], sous forme d'alliage binaire [69], [70], ou sous forme d'alliage ternaire [58], [71], [72]. D'autres alternatives de dépôt, sous forme de métaux, d'oxydes ou de séléniure, sont également développées, et une partie d'entre elles sera présentée dans la partie suivante (Chapitre I.5.2).

Une fois déposés, les précurseurs sont séléniés par recuit en présence de sélénium (sélénium élémentaire ou H_2Se). Une sulfuration de surface peut également être réalisée par un recuit sous atmosphère de soufre (soufre élémentaire ou H_2S) afin d'augmenter le gap à la surface de l'absorbeur. Les meilleures cellules obtenues par ce procédé en deux étapes (dépôt puis recuit) atteignent 17,20 % sur une surface de 808 cm^2 pour un dépôt par pulvérisation cathodique [73] et 14,2 % sur une surface de 11,8 cm^2 pour un dépôt par électrodépôt [74].

5.2. Procédés de fabrication à bas coût

Des alternatives aux techniques de dépôt sous vide sont développées pour déposer des précurseurs de cuivre, d'indium et de gallium à moindre coût. Ces techniques sont le plus souvent réalisées à pression atmosphérique, et compatibles avec des procédés de fabrication en continu (procédé roll-to-roll).

5.2.1. *Electrodépôt*

L'électrodépôt des métaux et alliages métalliques constitué de Cu, In et Ga, suivi d'un recuit sélénisant, a déjà été évoqué dans le Chapitre I.5.1.2. Cette technique est développée à l'échelle industrielle par la société américaine Solopower [74], [75], et est en cours d'industrialisation par Nexcis, spin-off de l'IRDEP.

D'autres techniques d'électrodépôt ont été développées, notamment l'électrodépôt du ternaire $CuInSe_2$. Après sulfuration par un procédé de recuit rapide RTP (Rapid Thermal Processing) sous atmosphère de soufre, un rendement de conversion record de 11,3 % a été obtenu par l'IRDEP [76]. Les résultats sont limités par un potentiel de circuit ouvert trop bas comparé aux attentes théoriques [77]. Afin d'augmenter le rendement, l'insertion du Ga dans $CuInSe_2$ est nécessaire et de nombreux auteurs ont étudié l'électrodépôt en une étape du quaternaire $Cu(In,Ga)Se_2$ [78]–[81]. Peu de valeurs de rendements sont publiés sur ce type de dépôt. On peut citer un rendement de 6,2 % pour le dépôt du quaternaire seul [81], et 10,9 % pour un procédé légèrement modifié (par l'ajout d'une couche de Cu, puis d'In à la surface du CIGS, avant sélénisation) [78]. Dans tous les cas, le dépôt obtenu nécessite toujours une étape de recuit pour conférer au dépôt ses propriétés semi-conductrices. De

nombreux problèmes liés à l'instabilité de l'électrolyte et la difficulté de bien contrôler l'électrodépôt limitent son développement.

5.2.2. *Impression*

Cette technique est basée sur la synthèse d'une encre constituée de précurseurs de Cu, In, Ga présents dans les proportions adéquates pour l'obtention de CIGS. Le dépôt de cette encre par impression a l'avantage d'être une technique de dépôt rapide, pouvant être appliquée à un procédé roll-to-roll, qui permet une utilisation maximale des éléments (contrairement aux techniques sous vide où une partie des éléments est déposée en dehors du substrat), et de déposer un précurseur dont la composition et l'épaisseur peuvent être exactement contrôlées grâce à la formulation de l'encre. Une fois déposée, un recuit est effectué afin de former le CIGS.

Les précurseurs de Cu, In et Ga utilisés peuvent être catégorisés dans deux groupes : les nanoparticules et les composés moléculaires.

Les nanoparticules :

Des particules métalliques de Cu et d'In ou d'alliages Cu-In ont été utilisées pour la synthèse de CuInSe_2 . Des résultats compris entre 10 et 13 % de rendement de conversion ont été obtenus par Basol *et al.* [82], mais aucun développement de procédé similaire avec du Ga ne semble être réalisé.

Kapur *et al.* [83] ont développé un procédé utilisant des nanoparticules d'oxydes synthétisées par voie chimique et calcination. Ce procédé permet l'obtention de fines particules, réduites avant sélénisation par recuit sous atmosphère d'hydrogène. Cette méthode a permis d'atteindre un rendement de 13,6 % [84].

Une autre alternative consiste à utiliser des nanoparticules de binaires Cu-Se, In-Se et Ga-Se [85]. Une telle technique semble être appliquée par l'entreprise Nanosolar [86], qui a obtenu un rendement de 17,1 % [17].

Les précurseurs moléculaires

Des composés moléculaires comme les chlorures et les nitrates de cuivre, d'indium et de gallium peuvent être utilisés comme précurseurs. Utilisés dans une encre à base d'éthylcellulose par Kaelin *et al.* [87], des rendements compris entre 4 et 5,5 % sont obtenus après séchage et sélénisation. Néanmoins, cette technique conduit à la formation d'une couche de carbone amorphe à la base du CIGS, qui détériore les rendements de la cellule. Des impuretés comme le chlore peuvent également être retrouvées dans le dépôt.

Pour palier ce problème d'impuretés, une approche basée sur l'utilisation d'hydrazine et de séléniure de métaux a été développée par Mitzi *et al.* [88]. Elle consiste à dissoudre des chalcogénures de cuivre, d'indium et de gallium, avec ou sans sélénium, dans de l'hydrazine. Une fois cette préparation étalée, le dépôt est chauffé et l'hydrazine se décompose en espèces volatiles (comme N_2 , H_2 , NH_3), et

le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ se forme sans risque d'inclusion d'espèces non voulues comme C, O ou Cl. Le dépôt peut se faire en une ou plusieurs fois, ce qui permet d'obtenir des gradients de composition. Cette méthode a conduit à un rendement de 15,2 % [89], ce qui est le record pour du CIGS préparé en solution. Les inconvénients de cette méthode sont liés à la toxicité de l'hydrazine et à sa forte réactivité, qui rendent son utilisation difficile à l'échelle industrielle.

5.2.3. *Spray-Pyrolyse*

Cette technique consiste à pulvériser sur un substrat chauffé une solution contenant des précurseurs de Cu, In, Ga et Se. En contact du substrat, les éléments vont se décomposer et réagir ensemble sous l'effet de la chaleur. Les précurseurs utilisés sont le plus souvent des chlorures de Cu et d'In, avec un composé chalcogène comme la thiourée [90].

Cette technique a été largement étudiée pour la synthèse du CuInS_2 , mais peu de résultats de cellules sont reportés dans la littérature. Un rendement record de 9,5 % a été obtenu par cette méthode en 2005 par Theresa John *et al.* [90]. La structure de cellule utilisée par l'auteur ($\text{ITO}/\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}$) diffère des empilements classiquement utilisés (Chapitre I.3), et il est donc difficile de pouvoir comparer directement ce résultat à ceux obtenus par les différentes méthodes décrites ci-dessus.

Bien que très adaptée aux dépôts sur de grandes surfaces, elle a l'inconvénient de conduire à des couches mal cristallisées et contenant de nombreuses impuretés.

5.3. Bilan sur les principales méthodes

Le Tableau I-2 présente un aperçu des meilleures cellules à base de CIGS obtenues selon les méthodes de synthèse présentées dans le Chapitre I.5.3. La co-évaporation permet le meilleur contrôle de la synthèse du CIGS et conduit aux rendements les plus élevés. Le procédé de sélénisation/sulfuration de précurseur métallique montre cependant la possibilité d'obtenir des rendements supérieurs à 17 %, dans le cas de la pulvérisation cathodique, ce qui justifie le développement de cette technique à l'échelle industrielle. Les procédés de fabrication atmosphérique présentent des résultats prometteurs, et une amélioration des conditions de recuit devraient permettre d'atteindre des résultats semblables à ceux obtenus avec les techniques sous vide.

Tableau I-2 : Aperçu de rendements records obtenus selon différentes méthodes de synthèse de l'absorbeur de type CIGS. Les recuit Se et S font référence au recuit sélénisant et sulfurant, respectivement, sans précision sur la nature exacte des réactifs.

Méthode de synthèse de l'absorbeur	Rendement maximal (%)	Surface (cm ²)	Laboratoire / Entreprise	Référence
Co-évaporation	20,3	0,5015	ZSW	[6]
Co-évaporation	17,8	0,4977	IMN	[91]
Pulvérisation cathodique + recuit Se,S	17,2	808	Solar Frontier	[73]
Electrodépôt + recuit Se (S ?)	14,2	11,8	Solopower	[74]
Nanoparticules de binaire Cu/In/Ga-Se + recuit Se	17,1	?	Nanosolar	[17]
Nanoparticules d'oxydes + recuit sous H ₂ + recuit Se	13,6	0,08	ISET	[84]
Hydrazine	15,2	?	IBM	[89]

6. Conclusion et sujet de cette étude

Ce chapitre a permis de présenter les cellules solaires à base de CIGS, et en particulier les différentes propriétés du matériau Cu(In,Ga)Se₂. La méthode de synthèse la plus efficace est la co-évaporation, qui permet d'obtenir un double gradient de gallium et donc de gap dans l'épaisseur du dépôt, indispensable pour l'obtention de rendements optimums.

Le choix des industriels se tourne néanmoins en grande partie vers la synthèse du CIGS en deux temps, avec tout d'abord le dépôt d'un précurseur métallique de cuivre, d'indium et de gallium, puis une étape de sélénisation et de sulfuration. Le dépôt à grande échelle du précurseur métallique s'avère facile et rapide par pulvérisation cathodique, mais également par un procédé d'électrodéposition durant lequel les trois métaux sont déposés successivement. Le procédé de sélénisation et de sulfuration par recuit rapide permet de créer un double gradient de gap dans le CIGS, comme dans le cas de la co-évaporation, tout en permettant une cadence de fabrication élevée.

De nombreuses méthodes atmosphériques de dépôt du précurseur de cuivre, d'indium et de gallium (sous forme métallique, d'oxydes ou de séléniures) sont développées dans le but de diminuer le coût de production, notamment en évitant les étapes sous vide et en utilisant un appareillage plus simple et moins coûteux. La recherche sur l'électrodépôt se poursuit également dans l'optique de déposer les trois éléments en une seule étape, ce qui devrait contribuer à la réduction des coûts. Ce procédé en une étape reste néanmoins difficile à mettre en œuvre, par suite du potentiel de dépôt très négatif du gallium, et de sa différence importante avec celui du cuivre.

L'objectif de ce travail est de mettre au point un processus simple d'électrodépôt simultané des trois éléments sous forme d'oxydes. Ce type de dépôt peut sembler contre intuitif, mais certains oxydes peuvent s'avérer nettement plus simples à déposer que les métaux correspondant, et cette

technique de synthèse de CIGS par l'intermédiaire d'un précurseur d'oxydes a déjà montré ces preuves dans le cas d'une technique par impression de nanoparticules d'oxydes [83], [84]. La mise au point de ce procédé repose donc sur deux aspects : l'étude de l'électrodépôt et la réduction du précurseur d'oxydes par un traitement thermique réducteur, qui seront étudiés dans ce travail.

La concrétisation de cette technique n'est possible que par l'obtention d'un matériau CIGS de qualité, sans ségrégation du gallium vers la face arrière communément rencontré pour un recuit mal contrôlé. L'optimisation de cette étape de recuit est donc un important sujet d'étude, qui sera également abordé dans ce manuscrit.

Chapitre II. Moyens d'essais et techniques d'analyses

1.	<i>Introduction</i>	36
2.	<i>Analyse des solutions</i>	36
3.	<i>Etude électrochimique et dépôts</i>	40
4.	<i>Etude thermodynamique de la réduction : le diagramme d'Ellingham</i>	49
5.	<i>Recuits</i>	51
6.	<i>Caractérisation des matériaux</i>	56
7.	<i>Caractérisation des cellules solaires</i>	66
8.	<i>Conclusion</i>	67

1. Introduction

Ce chapitre présente les différents moyens et techniques utilisés lors des différentes étapes de fabrication des cellules à base de CIGS dans ce manuscrit : l'électrodépôt d'oxydes, leur réduction en alliage métallique et leur sélénisation.

Différents outils analytiques utilisés en chimie, en électrochimie, et en réduction vont être détaillés. Une description des différents procédés est également établie. Elle comprend les techniques d'électrochimie, les réacteurs de recuit réducteur et sélénisant, les dispositifs de caractérisation structurale, morphologique, et chimique, ainsi que les dispositifs de caractérisation des cellules solaires.

2. Analyse des solutions

La synthèse du CIGS débute par l'électrodépôt d'oxydes de Cu, In et Ga. Elle est le siège de processus chimiques. Une étude de la stabilité thermodynamique de l'électrolyte est réalisée, avec notamment la construction de diagrammes de répartition des espèces et de solubilité en fonction du pH.

Dans cette partie, les principales constantes nécessaires pour la réalisation de ces diagrammes sont définies, et le logiciel de calcul utilisé est présenté.

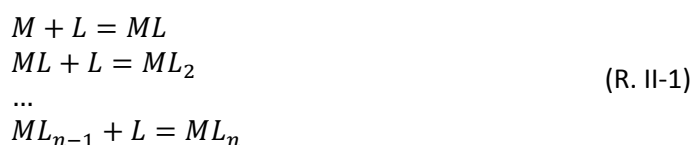
2.1. Principe des calculs

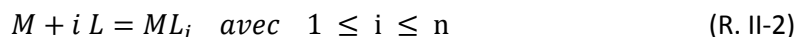
2.1.1. Diagramme de répartition des espèces

Le diagramme de répartition des espèces, aussi appelé diagramme de spéciation, permet d'identifier les différentes espèces présentes en solution et de déterminer leur proportion, en fonction du pH. Pour les établir, il faut prendre en compte les réactions de formation des complexes. Dans ce manuscrit, deux types de complexes seront rencontrés : les complexes formés par le métal et un ligand simple ou les ions hydroxydes.

Complexes métal-ligand

Lorsqu'un cation métallique (noté M) et un ligand (noté L) sont présents dans une solution, des complexes peuvent se former. Leur formation est décrite par les équilibres de complexation successifs (R. II-1) et l'équilibre de formation globale (R. II-2), notés ci-dessous :





Les équilibres successifs (R. II-1) sont caractérisés par les constantes de formation successives, définies par :

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} \quad \text{avec } 1 \leq i \leq n \quad (\text{Eq. II-1})$$

Et la constante de formation globale de l'équilibre (R. II-2) est définie par :

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} = \prod_{j=1}^i K_j \quad (\text{Eq. II-2})$$

Ces deux constantes servent à caractériser de manière équivalente des équilibres de complexation, et sont appelées constantes de stabilité des complexes.

A partir de ces équations, on peut définir le coefficient de complexation $\alpha_{M(L)}$, qui permet d'exprimer quantitativement l'effet d'un ligand L sur le cation métallique. Il est défini de la manière suivante :

$$\alpha_{M(L)} = \frac{c_M}{[M]} \quad (\text{Eq. II-3})$$

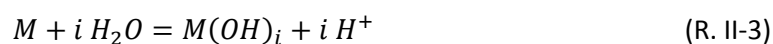
Où c_M est la concentration totale d'ion métallique sous toutes ses formes en solution (formes complexées et cations libres) et $[M]$ est la concentration des ions métalliques non complexés.

Après développement, on obtient :

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \quad (\text{Eq. II-4})$$

Complexes métal-hydroxydes

L'ion hydroxyde OH^- en solution aqueuse est considéré comme un ligand spécial, puisque les complexes correspondants peuvent se former par hydrolyse des ions métalliques. Les équilibres successifs et l'équilibre global décrits pour un ligand L doivent être réécrits en tenant compte du ou des protons formés lors de la complexation. L'équilibre global devient :



Les constantes d'acidité successives des cations métalliques sont alors définies par :

$$K_{Ai} = \frac{[M(OH)_i][H^+]}{[M(OH)_{i-1}]} = K_e K_i \quad \text{avec } 1 \leq i \leq n \quad (\text{Eq. II-5})$$

Où K_i désigne les constantes de formation successives de $M(OH)_i$ à partir du ligand OH^- , et K_e est le produit ionique de l'eau (égal à 10^{-14}).

Et la constante d'acidité globale de l'équilibre (R. II-3) est définie par :

$$\beta_{Ai} = \frac{[M(OH)_i][H^+]^i}{[M]} = K_e^i \times \beta_i \quad \text{avec } 1 \leq i \leq n \quad (\text{Eq. II-6})$$

De même que pour un ligand L, on peut calculer le coefficient de complexation $\alpha_{M(OH)}$, relié à la concentration en hydroxydes et donc au pH selon la relation suivante :

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + \sum \frac{10^{-14i} \beta_i}{[H^+]^i} \quad (\text{Eq. II-7})$$

Complexes multiples

Dans une solution où n ligands sont présents, le coefficient de complexation s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha_{M(L_1, L_2, \dots, L_n, OH)} = \sum_{i=1}^n \alpha_{M(L_i)} + \alpha_{M(OH)} - n \quad (\text{Eq. II-8})$$

2.1.2. Diagrammes de solubilité

Le diagramme de solubilité apparente permet de déterminer la concentration totale de l'ion métallique (M^{n+}) sous toutes ses formes en solution (formes complexées et cations libres, notée S') en fonction du pH. Pour cela, on considère une solution saturée d'hydroxyde du métal considéré, sous la forme solide, en équilibre avec la solution. La solubilisation de cet hydroxyde se fait selon la réaction suivante :



La constante de solubilité correspondant à cet équilibre est définie par :

$$K_s = [M^{n+}][OH^-]^n \quad (\text{Eq. II-9})$$

Finalement, la solubilité apparente S' peut s'exprimer en fonction de la concentration totale en espèce M (c_M) et du pH de la solution. Après développement, on obtient :

$$S' = \alpha_{M(L_1, L_2, \dots, L_n, OH)} \times K_s \times \frac{[H^+]^n}{K_e^n} \quad (\text{Eq. II-10})$$

$$\log S' = -pK_s + n pK_e + \log(\alpha_{M(L_1, L_2, \dots, L_n, OH)}) - n pH \quad (\text{Eq. II-11})$$

2.1.3. Influence de la force ionique

Dans une solution idéale, on suppose que chaque ion n'est soumis à aucune interaction. Pour un électrolyte réel, les relations établies pour les solutions idéales ne sont plus rigoureusement vraies et doivent être corrigées en tenant compte des interactions entre les ions. On utilise alors la notion d'activité, qui représente l'écart entre la solution idéale à dilution infinie et la solution réelle, définie par la relation suivante :

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \quad (\text{Eq. II-12})$$

Où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i , c° est la concentration standard (1 mol.L⁻¹).

A dilution infinie, γ_i tend vers 1 et on se retrouve dans le cas de la solution idéale, où l'activité est égale à la concentration. Pour une solution réelle, γ_i est inférieur à 1, et l'activité d'un ion est donc inférieure à sa concentration.

L'activité des ions en solution est principalement influencée par la force ionique (I), qui correspond à la concentration des charges électriques en solution. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \times c_i \quad (\text{Eq. II-13})$$

Où z_i est la charge de l'ion i , dont la concentration est c_i (en mol.L⁻¹).

Les coefficients d'activité se déduisent finalement de la force ionique grâce à des modèles mathématiques, comme l'équation de Debye-Hückel (valable pour de très faibles concentrations) ou l'équation de Davies (valable pour des forces ioniques ne dépassant pas 0,1 mol.L⁻¹). Dans ce manuscrit, les forces ioniques rencontrées étant supérieures à 0,1 mol.L⁻¹, nous utiliserons une approximation du modèle de Helgeson *et al.* (établie à partir de [92] et [93]), définie à 25°C par :

$$\log(\gamma_i) = \frac{-0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 1,22 \sqrt{I}} - \log(1 + 0,018 I) + 0,064 I \quad (\text{Eq. II-14})$$

2.1. Présentation du logiciel d'analyse de solution : Hydra-Medusa

Les diagrammes de répartition des espèces et de solubilité des oxydes étudiés sont calculés à l'aide du logiciel Hydra-Medusa (développé par le département de chimie du Royal Institute of Technology (KTH), à Stockholm).

Hydra est une base de données qui, à partir de la sélection des éléments présents en solution, va déterminer les différentes réactions possibles et leur constante d'équilibre. Le logiciel Medusa va utiliser ces données pour établir les différents diagrammes souhaités, en particulier les diagrammes de répartition des espèces et de solubilité des oxydes dans ce manuscrit.

Les calculs réalisés par le logiciel sont effectués à température ambiante, et la force ionique peut être prise en compte par l'utilisateur. Les coefficients d'activités sont alors calculés automatiquement grâce à l'équation de Helgeson (Eq. II-13).

3. Etude électrochimique et dépôts

Cette partie présente les principales notions d'électrochimie utilisées dans ce travail. Les techniques expérimentales sont présentées et les conditions expérimentales sont établies.

3.1. Rappels sur l'électrochimie

3.1.1. Le potentiel de Nernst

Considérons le couple (Ox/Red), où Ox est l'espèce oxydante, et Red est l'espèce réductrice. L'équilibre d'oxydoréduction de ce couple peut dépendre ou non du pH de la solution. Celui-ci s'écrit alors de la manière suivante :



Le potentiel d'équilibre de cette réaction est donné par la relation de Nernst :

$$\text{Si } p = 0 \quad E_{\text{éq}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad (\text{Eq. II-15})$$

$$\text{Si } p \neq 0 \quad E_{\text{éq}} = E_{\text{app}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad \text{avec} \quad E_{\text{app}}^\circ = E^\circ - \frac{p}{n} pH \quad (\text{Eq. II-16})$$

Où $E^\circ(\text{Ox/Red})$ est le potentiel standard du couple d'oxydoréduction (Ox/Red), R est la constante des gaz parfaits, T est la température (en K), n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, F est la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), a_{Ox} et a_{Red} sont les activités de l'oxydant et du réducteur, respectivement (égale à 1 pour un métal), et E_{app}° est le potentiel standard apparent (potentiel standard auquel on ajoute la contribution du pH dans la réaction).

Les potentiels standards des couples d'oxydoréduction étudiés dans ce manuscrit sont soit tirés de la référence [94], soit calculés à partir des enthalpies libre standard de réaction ($\Delta_r G^\circ$), tirées de la même référence, selon la formule :

$$E^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{n\mathcal{F}} \quad (\text{Eq. II-17})$$

3.1.2. Caractéristique courant-tension

La réduction d'un ion est composée de différentes étapes successives :

- Transport des réactifs vers l'interface électrode/électrolyte. Ce transfert peut se faire par migration (lié à l'existence d'un gradient de potentiel dans l'électrolyte, qui peut apparaître en l'absence d'électrolyte support), par convection naturelle ou forcée, par diffusion (sous l'effet des gradients de concentration au voisinage de l'électrode)
- Désolvatation ou décomplexation de l'ion ;
- Réduction de l'ion par transfert électronique ;
- Germination et incorporation de l'atome dans le réseau cristallin, dans le cas de l'électrodépôt.

Ainsi, un courant de réduction J apparaît pour un potentiel E inférieur au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ d'une valeur η appelée surtension :

$$E = E_{\text{éq}} + \eta \quad (\text{Eq. II-18})$$

La surtension comprend différentes contributions liées à chacune des étapes de la réduction décrites ci-dessus :

- η_d , la surtension de transfert de matière ;
- η_c , la surtension de transfert de charge (traduisant le transfert des porteurs de charges à travers la double couche) ;
- η_r , la surtension de réaction (lorsque des réactions chimiques peuvent être impliquées dans le processus global) ;
- η_{cr} , la surtension de cristallisation, dans le cas d'un électrodépôt (liée aux processus d'intégration de l'ion déchargé au réseau cristallin de l'électrode).

Pour les faibles surtensions, le processus est gouverné par le transfert de charge. Cette étape est décrite par l'équation de Butler-Volmer :

$$J = J_0 \left\{ \left[\frac{C_{Red}^{x=0}}{C_{Red}^{sol}} \times \exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} \eta\right) \right] - \left[\frac{C_{Ox}^{x=0}}{C_{Ox}^{sol}} \times \exp\left(\frac{(1-\alpha)n \mathcal{F}}{RT} \eta\right) \right] \right\} \quad (\text{Eq. II-19})$$

Avec J_0 , la densité de courant d'échange à l'équilibre (en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), α , le coefficient de transfert de charge, n , le nombre d'électron, \mathcal{F} , la constante de Faraday (égale à $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), R , la constante

des gaz parfaits (égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T , la température (en K), C_{Ox} et C_{Red} la concentration de l'oxydant et du réducteur (en mol.cm^{-3}), respectivement, à la surface de l'électrode ($x = 0$) ou dans la solution (sol).

Lors d'un processus de réduction, en supposant que la partie anodique de la réaction est négligeable devant la partie cathodique, on obtient l'équation de Tafel :

$$J = J_0 \left[\frac{C_{\text{Ox}}^{x=0}}{C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}} \times \exp\left(\frac{(1-\alpha)n\mathcal{F}}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{Eq. II-20})$$

Lorsque la surtension augmente, la vitesse de réaction de transfert de charge augmente, et la réduction devient limitée par la diffusion (transfert de matière) de l'oxydant de la solution à la surface de l'électrode. L'expression de la densité de courant devient alors :

$$J = -n\mathcal{F}D_{\text{Ox}} \frac{(C_{\text{Ox}}^{\text{sol}} - C_{\text{Ox}}^{x=0})}{\delta} \quad (\text{Eq. II-21})$$

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

L'épaisseur de la couche de diffusion, dans le cas d'une électrode à disque tournant (cf. Chapitre II.3.3.2), est déterminée par l'équation suivante :

$$\delta = 1,61D_{\text{Ox}}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{Eq. II-22})$$

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

La densité de courant limite de réduction est atteinte quand la concentration de l'oxydant à la surface de l'électrode ($C_{\text{Ox}}^{x=0}$) tend vers 0. Sa valeur est déterminée grâce à l'équation de Levich :

$$J_{\text{Lim}} = 0,62 \times n \times F \times D_{\text{Ox}}^{2/3} \times C_{\text{Ox}}^{\text{sol}} \times \nu^{-1/6} \times \omega^{1/2} \quad (\text{Eq. II-23})$$

Un exemple de caractéristique courant-tension dans le domaine cathodique est représenté sur la Figure II-1. Pour les faibles surtensions, la densité de courant est contrôlée par le transfert de charge, et devient limité par le transfert de matière pour les surtensions plus importantes. Pour les surtensions intermédiaires, il existe un régime mixte contrôlé par les deux phénomènes.

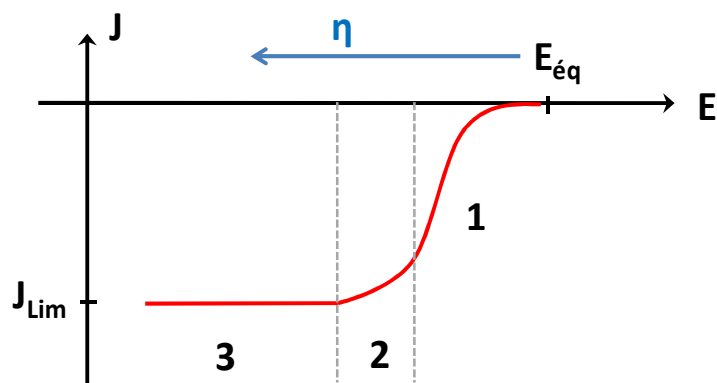


Figure II-1 : Exemple de caractéristique courant-tension de la réduction d'un ion. La densité de courant est sous contrôle de transfert de charge dans la zone 1, sous contrôle mixte dans la zone 2, et sous contrôle diffusionnel dans la zone 3.

Remarque : Au tout début de la zone 1, la réaction anodique ne peut pas être négligée et on est dans le domaine de polarisation linéaire.

3.1.3. Flux de matière et composition d'un dépôt mixte

Lorsque deux cations métalliques N^{n+} et M^{m+} sont présents en solution, et sont réduits sous une forme solide adhérente à l'électrode, de façon indépendante, et sous contrôle diffusionnel, le rapport des deux éléments dans le dépôt est proportionnel au rapport de leurs flux limites. On a alors :

$$\left(\frac{N}{M}\right)_{\text{dépôt}} = \frac{D_{N^{n+}}^{2/3}}{D_{M^{m+}}^{2/3}} \times \left(\frac{[N^{n+}]}{[M^{m+}]}\right)_{\text{solution}} \quad (\text{Eq. II-24})$$

3.1.4. Correction de la chute ohmique

Le potentiel appliqué à l'électrode de travail (E') correspond au potentiel réel de dépôt (E) auquel vient s'ajouter un terme de chute ohmique proportionnel au courant et à la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (pour une géométrie donnée). Ainsi, on a :

$$E' = E - I \times R_{\Omega} \quad (\text{Eq. II-25})$$

L'expression de la résistance de l'électrolyte dépend de la géométrie de l'électrode et de la configuration de la cellule. Dans tous les cas, elle est reliée à la conductivité κ de l'électrolyte, définie par :

$$\kappa = \sum_i \lambda_i C_i \quad (\text{Eq. II-26})$$

La résistance de l'électrolyte s'exprime selon l'équation (Eq. II-27), pour une électrode à disque tournant (EDT), et selon l'équation (Eq. II-28), pour une électrode plane :

$$R_{\Omega} = \frac{1}{4 \kappa r} \quad (\text{Eq. II-27})$$

Où κ est la conductivité de l'électrolyte (en S.cm^{-1}), r est le rayon de l'électrode de travail (en cm), et l'électrode de référence est supposée à l'infini.

$$R_{\Omega} = \frac{d}{A \kappa} \quad (\text{Eq. II-28})$$

Où κ est la conductivité de l'électrolyte (en S.cm^{-1}), d est la distance entre l'électrode de travail et la référence (en cm), et A est la surface de l'électrode (en cm^2).

La résistance de l'électrolyte peut également être évaluée par des mesures d'impédance électrochimique à haute fréquence.

3.2. Techniques d'électrochimie

3.2.1. Voltampérométrie

La voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps et à enregistrer la réponse en courant. La courbe Intensité-Potentiel ($I=f(E)$) ainsi obtenue renseigne sur les processus électrochimiques mis en jeu.

La Figure II-2 montre un exemple de voltampérogramme et en illustre les différentes étapes. La mesure du courant est effectuée à partir du potentiel de circuit ouvert (E_{CO}) vers un potentiel plus négatif $E_1 < E_{CO}$, pour le balayage aller (courbe noire, notée 1), puis vers un potentiel plus positif $E_2 > E_{CO}$, pour le balayage retour (courbe rouge, notée 2), avant de retourner à E_{CO} (courbe verte, notée 3).

Lors des études présentées par la suite, la vitesse de balayage a été fixée à 10 mV.sec^{-1} , le potentiel E_1 à 0 V/ESM (ESM, électrode au sulfate mercureux saturé au K_2SO_4) et le potentiel E_2 entre $-1,5 \text{ V/ESM}$ (pour la majorité des expériences) et $-3,5 \text{ V/ESM}$. Les mesures et dépôts ont été effectués soit à température ambiante ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), soit à 80°C (température réglée à l'aide d'un bain thermostaté à plus ou moins deux degrés près).

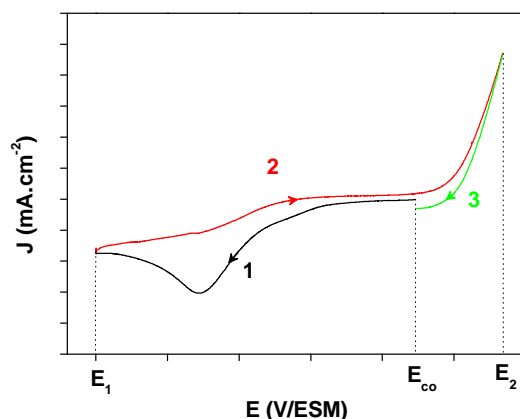


Figure II-2 : Exemple de voltampérogramme. Le potentiel évolue dans le sens suivant : $E_{co} \rightarrow E_1$ (en noir, noté 1), $E_1 \rightarrow E_2$ (en rouge, noté 2), $E_2 \rightarrow E_{co}$ (en vert, noté 3).

3.2.2. Chronoampérométrie

Des électrodépôts sont effectués à potentiel constant, pour des potentiels fixés entre -0,4 et -1,2 V/ESM, pour des durées comprises entre 30 secondes et 20 minutes. Les dépôts sont ensuite étudiés par d'autres techniques de caractérisation.

3.3. Electrochimie en pratique

3.3.1. Substrat et préparation

Molybdène

Le substrat utilisé est un dépôt de molybdène sur du verre (noté Mo/Verre). Deux types de verre ont été utilisés : du verre sodocalcique de 3 mm d'épaisseur, pour les études électrochimiques, et du verre borosilicate de 3,3 mm d'épaisseur, pour les études de réduction dans le four Jetfirst. Ce dernier verre a l'avantage de mieux résister à la chaleur et permet ainsi de travailler à des températures plus élevées lors de la réduction. Une couche de molybdène a été déposée en surface à l'IRDEP par pulvérisation cathodique DC. Son épaisseur est de 900 nm et sa résistivité égale à 0,17 ohms par carré (Ω/\square). La morphologie des couches de Mo est présentée sur la Figure II-3. L'image de gauche est une image en section de la couche. Cette couche est elle-même constituée de huit couches, qui correspondent au nombre de passages du substrat sous la cible de Mo lors du dépôt. Leur structure est colonnaire, ce qui est typique pour ce genre de dépôt. L'image de droite est une image de la surface, elle révèle une morphologie en forme de grains de riz.

Avant utilisation, le molybdène est nettoyé 5 minutes dans une solution savonneuse (RBS dilué à 10 % dans de l'eau MilliQ), puis 5 minutes dans une solution d'ammoniaque (25 %, soit 14 M).

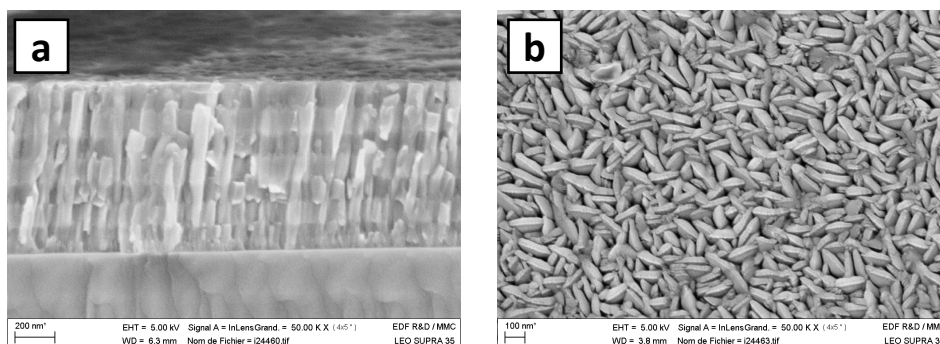


Figure II-3 : Images MEB de la section (a) et de surface (b) du molybdène obtenu par pulvérisation cathodique DC.

Cuivre

Pour les études réalisées sur Cu, un dépôt électrochimique d'environ 100 nm (120 nm de Cu d'après la loi de Coulomb, 90 nm d'après la XRF) a été réalisé dans un électrolyte composé de 10 mM de sulfate de cuivre CuSO_4 et 100 mM de sulfate de sodium Na_2SO_4 , acidifiée à pH 2 avec de l'acide sulfurique concentré, à un potentiel de -0,7 V/MSE pendant 2 minutes sur un substrat Mo/Verre (noté Cu/Mo/Verre), et à une vitesse de rotation de l'électrode tournante égale à 100 rpm (notations anglaise de tours par minute). Après le dépôt, la surface de Cu est rincée à l'eau Milli-Q, puis utilisée directement.

Deux phénomènes liés à ce type d'électrode sont à mentionner. Le premier est l'oxydation superficielle du Cu pouvant avoir lieu entre l'électrodépôt du Cu et son utilisation comme électrode. Une couche d'oxyde se forme spontanément à la surface de l'électrode, et peut varier d'une expérience à l'autre selon la durée entre la fabrication et l'utilisation de l'électrode. Le second est la dissolution partielle de l'électrode de Cu pouvant se produire entre le moment de son immersion et la mise en route du potentiostat. Cette dissolution va conduire à la présence d'ion Cu(II) ou Cu(I) dans l'électrolyte présent à proximité de l'électrode de Cu, et peut ainsi avoir un impact sur le comportement électrochimique de la solution.

3.3.2. Montages

Les différentes études électrochimiques et les dépôts ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un montage à trois électrodes reliées à un potentiostat Biologic SP-150 :

- L'électrode de travail est le substrat Mo/Verre ou Cu/Mo/Verre, décrits dans le paragraphe précédent (Chapitre II.3.3.1). Le contact électrique avec le montage est assuré par une bande adhésive de cuivre fixée sur le substrat et recouverte d'un scotch électrochimique ;
- La contre électrode est un fil de platine ;
- L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercureux saturé en K_2SO_4 (notée ESM) saturée au sulfate de potassium. Son potentiel standard est égal à -0,658 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Dans ce manuscrit, tous les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode ESM.

Ces trois électrodes sont immergées dans un électrolyte de 250 mL contenu dans un ballon à cinq cols (col principal occupé par l'électrode de travail, deux cols secondaires occupés par la contre électrode et par l'électrode de référence).

L'électrode de travail sera utilisée dans deux configurations :

- Pour les dépôts en statique, la surface de l'électrode est un carré de (2,5x2,5) cm² immergé verticalement dans l'électrolyte ;
- Pour étudier les régimes convectifs, l'électrode est fixée sur un montage permettant sa rotation dans la solution, et constitue alors une électrode à disque tournant (notée EDT). Celle-ci est immergée horizontalement dans l'électrolyte. La surface de l'électrode est un disque, dont le diamètre sera égal à 0,8 cm pour le tracé des voltampérogrammes, et 0,4 cm pour les dépôts.

3.3.3. Chute ohmique

La chute ohmique a été évaluée à l'aide de l'équation (Eq. II-27) pour l'EDT et de l'équation (Eq. II-28) pour l'électrode carrée pour les différents électrolytes étudiés. Les ions pouvant être présents dans ces électrolytes sont les ions nitrates NO₃⁻, les ions sodium Na⁺, les ions Cu²⁺, les ions In³⁺, les ions Ga³⁺ et les ions perchlorates ClO₄⁻. L'expression de la conductivité de l'électrolyte, développée à partir de l'équation (Eq. II-26) devient :

$$\kappa = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{NO_3^-}[NO_3^-] + \lambda_{Cu^{2+}}[Cu^{2+}] + \lambda_{In^{3+}}[In^{3+}] + \lambda_{Ga^{3+}}[Ga^{3+}] + \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{ClO_4^-}[ClO_4^-] \quad (\text{Eq. II-29})$$

Avec une conductivité molaire ionique égale à (en S.m².mol⁻¹) : 50,08 pour Na⁺, 71,42 pour NO₃⁻, 107,2 pour Cu(II), 180 pour In(III), 180 pour Ga(III), 349,65 pour H⁺ et 67,3 pour ClO₄⁻. Pour les ions Na⁺, NO₃⁻, Cu(II), H⁺ et ClO₄⁻, les valeurs sont issues du Handbook of Chemistry [95]. Pour les ions In(III) et Ga(III), aucune valeur n'a été trouvée et les valeurs ont été fixées arbitrairement à 180 (pour comparaison, la conductivité molaire ionique de Al(III), située dans la même colonne de la classification périodique que In et Ga, est égale à 183).

Les résistances des principaux électrolytes étudiés dans ce manuscrit sont répertoriées en Annexe A en fonction de l'électrode utilisée et de sa taille. Les voltampérogrammes présentés dans ce manuscrit seront systématiquement corrigés de la chute ohmique.

Un exemple de voltampérogramme enregistré jusqu'à -2,5 V/ESM est représenté sur la Figure II-4. Après correction de la chute ohmique, le potentiel E' réellement atteint à la fin du balayage aller dans cet exemple est égal à -1,7 V/ESM, confirmant un effet important de la chute ohmique.

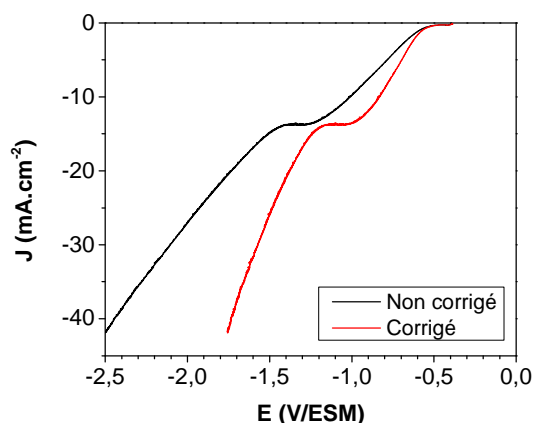


Figure II-4 : Exemple de voltampéromètre enregistré jusqu'à -2,5 V/ESM avant (en noir) et après (en rouge) correction de la chute ohmique.

Remarque :

L'incertitude sur la mesure de la chute ohmique peut être assez importante. Pour illustrer ce point, celle-ci a été calculée dans le cas d'une EDT de 0,8 cm de diamètre, pour un électrolyte composé de 0,1 M de NaNO_3 acidifié à pH 1,8, à partir de la résistance calculée à partir de l'équation (Eq. II-27) ou mesurée par impédance électrochimique à haute fréquence. La résistance obtenue par ces deux méthodes est égale à 35,32 ohm.cm^2 et 44,45 ohm.cm^2 , respectivement, soit une différence de 20 %. La Figure II-5 représente l'évolution du terme de chute ohmique en fonction de la densité de courant dans ces deux cas.

Dans les études réalisées dans cet électrolyte, les densités de courant peuvent atteindre -30 mA.cm^{-2} et la différence de chute ohmique 140 mV, selon la mesure de résistance employée. L'incertitude sur la position exacte des pics de réduction pourra donc être assez importante dans ces études.

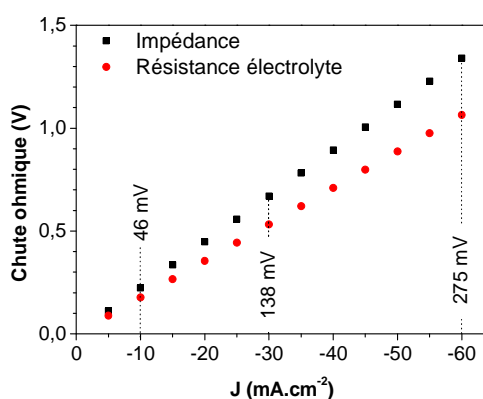


Figure II-5 : Chute ohmique calculée à partir de la résistance de l'électrolyte calculée (en noir) et mesurée par impédance (en rouge), pour un électrolyte 0,1 M en NaNO_3 acidifié à pH 1,8, pour une EDT de 0,8 cm de diamètre. La différence entre les deux mesures est donnée pour information pour des densités de courant égale à -10, -30 et -60 mA.cm^{-2} (soit 46, 138 et 275 mV respectivement).

4. Etude thermodynamique de la réduction : le diagramme d'Ellingham

Le diagramme d'Ellingham représente l'évolution de l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) standard de formation d'un oxyde à partir d'un métal (ou d'un oxyde de degré d'oxydation inférieur) et de dioxygène, en fonction de la température. Afin de pouvoir comparer la stabilité des oxydes entre eux, toutes les équations bilans sont ramenées à la consommation d'une mole de dioxygène (R. II-6).



L'enthalpie libre standard de formation de cette réaction s'exprime selon l'équation :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \quad (\text{R. II-7})$$

Où $\Delta_r H^\circ(T)$ est l'enthalpie standard de réaction et $\Delta_r S^\circ(T)$ est l'entropie standard de réaction à la température T.

L'évolution de ces deux paramètres avec la température, à pression constante, s'exprime selon les relations de Kirchhoff suivantes :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT \quad (\text{R. II-8})$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT \quad (\text{R. II-9})$$

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \frac{2}{b} C_p^\circ(M_a O_b) - C_p^\circ(O_2) - \frac{2a}{b} C_p^\circ(M) \quad (\text{R. II-10})$$

Où $C_p^\circ(T)$ est la capacité calorifique des différents réactifs et produits.

Dans les gammes de températures étudiées, l'évolution de $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ avec la température est souvent considérée comme négligeable. En l'absence de changement d'état de l'un ou l'autre des constituants, on pourra alors utiliser l'approximation d'Ellingham, qui consiste à considérer ces deux termes constants avec la température. On obtient la relation suivante :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) \quad (\text{R. II-11})$$

La variation d'enthalpie libre standard de formation avec la température est donc une fonction affine, que l'on appelle droite d'Ellingham.

Pour un système constitué initialement d'une mole de métal M et une mole de dioxygène O_2 , on envisage la formation d'oxyde MO_2 selon l'équilibre suivant :



Où M et MO₂ sont des phases condensées supposées non miscibles, et O₂ est à l'état gazeux.

La variance de ce système se calcule à l'aide la règle de Gibbs, selon l'équation suivante :

$$v = (c - r - k) + n - \varphi \quad (\text{Eq. II-30})$$

avec c, le nombre de constituants, r, le nombre d'équations chimiques indépendantes, k, le nombre de conditions imposées par l'expérimentateur, n, le nombre de paramètre (égal à 1 quand seule la température intervient et égal à 2 lorsque la pression intervient), φ , le nombre de phases.

Pour l'équilibre (R. II-12), le système est donc monovariant (c=3, r=1, k=0, n=2, $\varphi=3$). Ainsi, à une température donnée, il n'existe qu'une pression d'oxygène pour laquelle il y aura équilibre entre les trois phases, et inversement. En fixant ces deux paramètres à des valeurs différentes de celles à l'équilibre, le système évoluera spontanément vers l'oxydation complète du métal, ou la réduction complète de l'oxyde.

L'activité d'une phase condensée étant égale à 1, le quotient réactionnel de cette réaction s'exprime de la manière suivante :

A l'équilibre :

$$K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \frac{a_{MO_2}}{a_M a_{O_2}} = \frac{P^\circ}{(P_{O_2})_{\text{éq}}} \quad (\text{Eq. II-31})$$

Hors équilibre :

$$Q = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} \quad (\text{Eq. II-32})$$

Où P° est la pression de référence (égale à 1 bar).

L'état d'avancement de la réaction peut être décrit en calculant l'affinité chimique A du système selon l'équation suivante :

$$A(T) = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln(Q) \quad (\text{Eq. II-33})$$

$$A(T) = RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})_{\text{éq}}}\right) \quad (\text{Eq. II-34})$$

Trois cas peuvent se présenter :

- A(T) = 0 : la pression partielle d'oxygène P_{O₂} a atteint la pression d'équilibre (P_{O₂})_{éq}. Les trois phases sont présentes et sont à l'équilibre thermodynamique. Ces points sont situés sur la droite d'Ellingham ;
- A(T) > 0 : la pression partielle d'oxygène est supérieure à la pression d'équilibre et le système évoluera spontanément vers la formation d'oxyde jusqu'à oxydation complète du métal (si la pression partielle d'oxygène est maintenue constante). Ce point est situé dans le domaine de stabilité de l'oxyde, c'est-à-dire au dessus de la droite d'Ellingham ;

- $A(T) < 0$: la pression partielle d'oxygène est inférieure à la pression d'équilibre et le système évoluera spontanément vers la formation du métal jusqu'à réduction complète de l'oxyde (si la pression partielle d'oxygène est maintenue constante). Ce point est situé dans le domaine de stabilité du métal, c'est-à-dire en dessous de la droite d'Ellingham.

De l'équation (Eq. II-31), on peut également déduire la pression partielle d'oxygène en équilibre avec le métal et l'oxyde, qui s'exprime selon l'équation :

$$(P_{O_2})_{\text{éq}} = P^{\circ} \exp\left(\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{RT}\right) \quad (\text{Eq. II-35})$$

Ainsi, les pressions partielles d'oxygène à l'équilibre les plus faibles correspondent aux oxydes les plus stables thermodynamiquement. Ils se situent dans la partie basse du diagramme d'Ellingham, c'est-à-dire pour les enthalpies libres standards de réactions les plus faibles.

5. Recuits

Une fois électrodéposée, la couche d'oxyde mixte de cuivre, d'indium et de gallium doit subir deux traitements thermiques pour former le semi-conducteur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Le premier consiste en un recuit sous atmosphère réductrice, afin de transformer les oxydes en métaux et/ou alliages métalliques. Le second est un recuit sous atmosphère de sélénium, qui va permettre la formation du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Les fours présents à l'IRDEP pour effectuer ces deux étapes sont présentés dans cette partie.

5.1. Recuit réducteurs

Four Jetfirst 100

Le recuit réducteur est réalisé dans le four JETFIRST 100, développé par Jipelec (aujourd'hui QualiflowTherm). Ce four est initialement destiné à réaliser des recuits rapides d'échantillons de $(5 \times 5) \text{ cm}^2$. Un schéma du four est représenté sur la Figure II-6 .

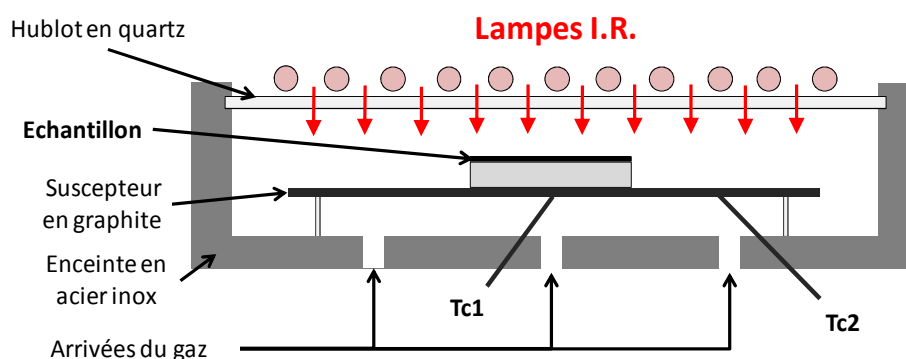


Figure II-6 : Schéma de l'enceinte de recuit du four Jetfirst.

Ce four est constitué d'une enceinte de recuit circulaire de 120 mm de diamètre en acier poli, refroidi par une circulation d'eau. Le chauffage est assuré par un banc de 12 lampes infrarouges de 1200 W unitaires placées au dessus de l'échantillon et séparées de l'enceinte de recuit par un hublot en quartz. Les lampes sont refroidies tout au long du recuit par deux ventilateurs placés à proximité.

Le substrat est placé sur un suscepteur en graphite de 100 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, lui-même placé 10 mm au dessus de la sole en acier, sur trois picots en quartz. Le contrôle de la température est assuré par deux thermocouples placés sous le suscepteur en graphite (le premier, appelé Tc1, est situé au centre du graphite, sous l'échantillon, le second, appelé Tc2, à 20 mm du bord environ).

Le four est équipé d'une pompe primaire qui permet de faire le vide au sein de l'enceinte jusqu'à une pression inférieure à 1 mbar. L'arrivée de gaz se fait sous le suscepteur en graphite, et l'évacuation à la périphérie de l'enceinte du four. Deux séquences de vide et de purge à l'argon successives sont réalisées avant chaque recuit afin de supprimer toute trace d'oxygène. Dans le cas d'un recuit réducteur, le recuit est réalisé sous un flux gazeux composé d'un mélange d'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon (Ar- 5 % H₂).

Le contrôle des recuits est assuré par une interface informatique. Bien que ce type de four soit initialement destiné à des recuits rapides (une température de 1000°C peut être atteinte en quelques secondes), les recuits réalisés dans ce travail seront typiquement constitués d'un chauffage en 5 minutes à une température comprise entre 500 et 650°C, suivi d'un palier de 5 à 90 minutes. Le refroidissement après l'arrêt des lampes à infrarouge se fait naturellement sous un flux d'argon ou d'Ar- 5 % H₂, et permet d'atteindre une température inférieure à 50°C en 10 minutes environ. La Figure II-7 représente le profil de température typiquement appliqué lors d'un recuit réducteur, ainsi que la puissance des lampes, et des températures mesurées par les thermocouples, en fonction du temps de recuit.

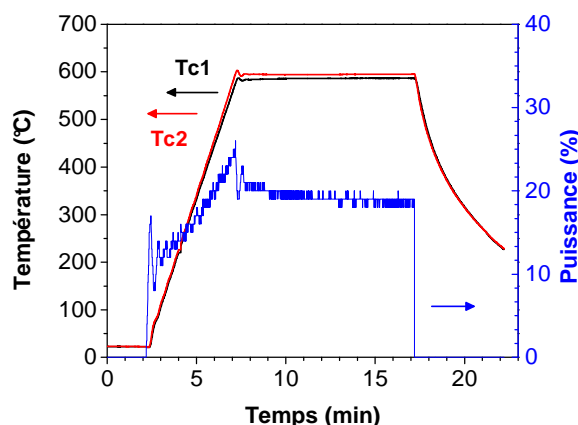


Figure II-7 : Evolution de la température indiquée par les thermocouples Tc1 et Tc2, et de la puissance des lampes (en %) en fonction de la durée de recuit. Recuit de 10 minutes à 580°C.

5.2. Recuit sélénisant

L'IRDEP possède deux fours à recuit lent destinés à la sélénisation de dépôts métalliques de cuivre, d'indium et de gallium. Par la suite, ces fours seront appelés « Four tubulaire » et « Four AET », respectivement.

Four tubulaire

Ce four à chauffage résistif permet d'effectuer des recuits de plusieurs heures à une température maximale de 1100°C. Un schéma de ce four est représenté sur la Figure II-8.

L'enceinte de recuit est un tube en quartz d'un mètre de long et 11 cm de diamètre autour duquel est enroulée une résistance chauffante. Il est hermétiquement fermé, et isolé au centre sur une longueur de 60 cm. Ce four est équipé d'une pompe, qui permet de faire le vide au sein de l'enceinte jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-2} mbar, isolée du four par une vanne manuelle. Une seconde vanne est reliée à une source d'argon pour purger la chambre. Deux séquences de vide et purge à l'argon successives sont réalisées avant chaque recuit afin de supprimer toute trace d'oxygène, puis les recuits sont réalisés à pression atmosphérique, sous flux gazeux d'Argon pour éviter toute entrée d'oxygène provenant de l'extérieur du four.

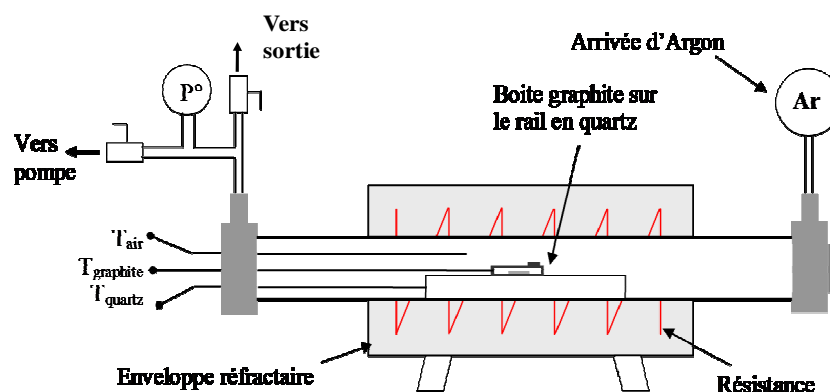


Figure II-8 : Schéma du four tubulaire.

L'échantillon est placé dans une petite boîte en graphite équipée de clapets qui agissent comme des soupapes pour contrôler la pression de gaz dans la chambre. L'échantillon est placé au centre de la boîte et du sélénium en poudre est placée dans deux creusets disposés de part et d'autre de l'échantillon. La Figure II-9 présente une photographie de cette boîte, et permet d'en visualiser les différents éléments, ainsi que le positionnement de l'échantillon. Typiquement, 25 mg de sélénium sont utilisés pour le recuit d'un échantillon de (5×5) cm² (ou de quatre échantillons de $(2,5 \times 2,5)$ cm²).

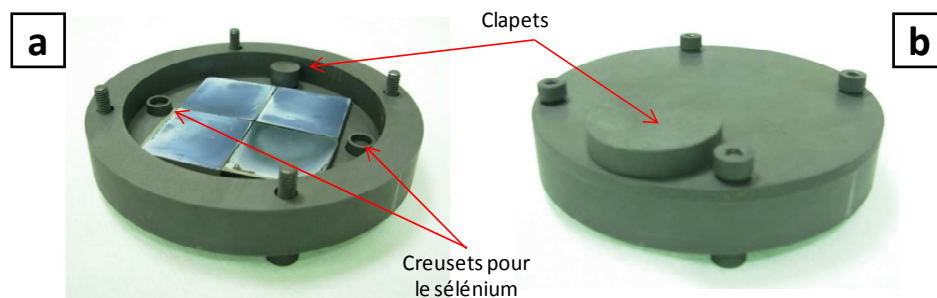


Figure II-9 : Photographie de la boîte graphite ouverte (a) et fermée (b) montrant le positionnement de l'échantillon, des creusets de sélénium et des clapets.

Cette boîte est positionnée au centre du four, sur un rail en quartz prévu à cet effet. Les températures de la résistance, de la boîte graphite, du rail en quartz et de l'atmosphère de l'enceinte sont mesurées par quatre thermocouples.

Le contrôle des recuits est assuré par une interface informatique. Les recuits réalisés dans cette thèse seront typiquement constitués d'une montée en température à une vitesse de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à une température comprise entre 300 et 600°C , suivie d'un palier de 30 à 60 minutes. Le refroidissement après l'arrêt de la résistance se fait naturellement sous un flux d'argon. Après un recuit à 550°C , une température de 50°C est atteinte en 255 minutes. La Figure II 9 représente le profil de température typiquement appliqué lors d'un recuit sélénisant avec les températures mesurées par les thermocouples, en fonction du temps de recuit.

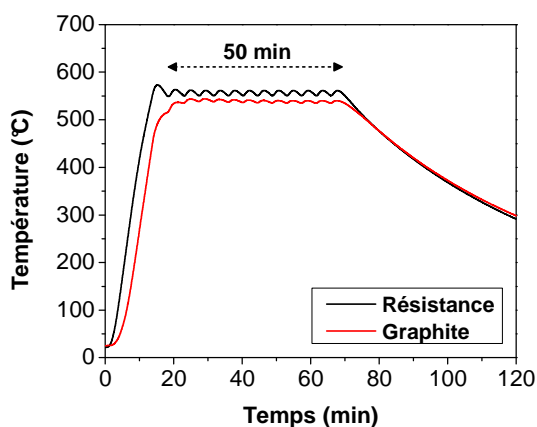


Figure II-10 : Evolution de la consigne de température, et des températures de la résistance et de la boîte graphite relevées par les thermocouples. La température de la boîte graphite est de $540 \pm 5^{\circ}\text{C}$, pendant 50 minutes.

Four AET

Ce four prototype, développé par la société AET et en collaboration avec l'IRDEP, est un four à chauffage résistif, constitué de deux chambres en quartz jointes, dont les températures peuvent être contrôlées indépendamment l'une de l'autre. Ces chambres sont appelées « chambre de

sélénisation » et « chambre d'évaporation », respectivement. Un schéma de ce four est représenté sur la Figure II-11.

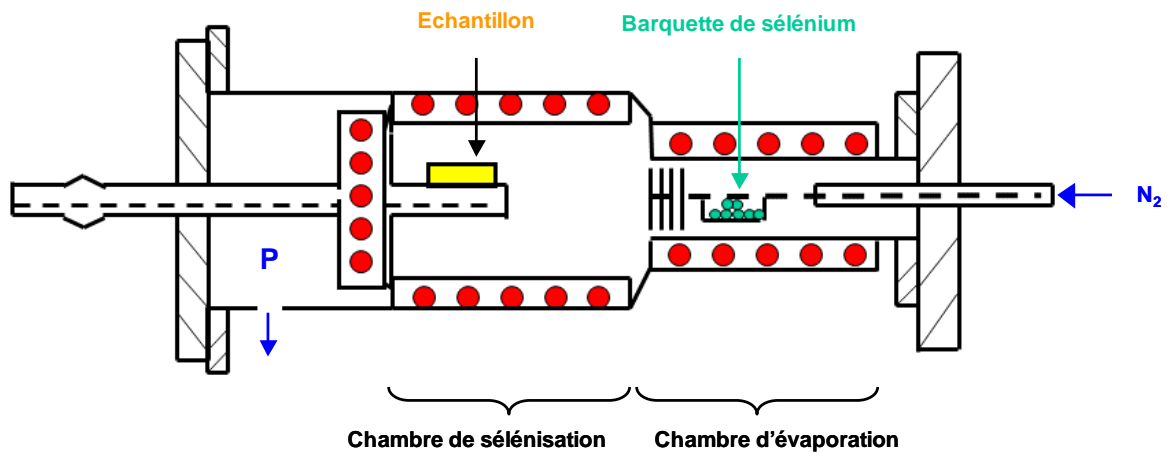


Figure II-11 : Schéma du four AET.

L'échantillon à sélénier est placé sur un support en graphite fixe dans la chambre de sélénisation. Le sélénium, introduit sous forme de poudre dans une barquette en graphite, est évaporé dans la chambre d'évaporation. En chauffant le sélénium entre sa température de fusion (221°C) et d'ébullition (685°C), un équilibre liquide/vapeur s'établit. En ajustant la température de chauffe dans cette zone, on peut contrôler la pression de sélénium dans la chambre d'évaporation et donc dans la chambre de sélénisation. En plus des résistances chauffantes enroulées autour des deux chambres, une autre résistance chauffante est présente dans le bouchon permettant de fermer la chambre de sélénisation. Cette configuration doit permettre à la vapeur de sélénium d'être confinée uniquement dans le volume formé par la chambre de sélénisation et de sublimation, tout en évitant la présence d'éventuels points froids sur lesquels le sélénium pourrait venir se condenser.

Grâce à ce système, on peut contrôler la température de l'échantillon et la pression de sélénium dans la chambre de sélénisation. La pression totale P peut également être ajustée lors du recuit par pompage et/ou injection d'azote.

Le contrôle des recuits est assuré par une interface informatique. Les recuits réalisés dans ce travail seront typiquement constitués d'un chauffage à une vitesse de 40°C.min⁻¹, jusqu'à une température de 400°C dans la chambre d'évaporation, et une température de 370 ou 550°C dans la chambre de sélénisation. La température sera ensuite maintenue constante pendant une durée de 30 à 60 minutes. A la fin des recuits, la présence de ventilateurs à proximité des résistances chauffantes permet d'accélérer le refroidissement. Après un recuit à 550°C, une température inférieure à 50°C est atteinte en 45 minutes. La Figure II-12 représente le profil de température typiquement obtenu pour un recuit d'une heure où la température de la chambre de sélénisation est de 370°C (a) ou de 550°C (b), et la température de la chambre d'évaporation est de 400°C.

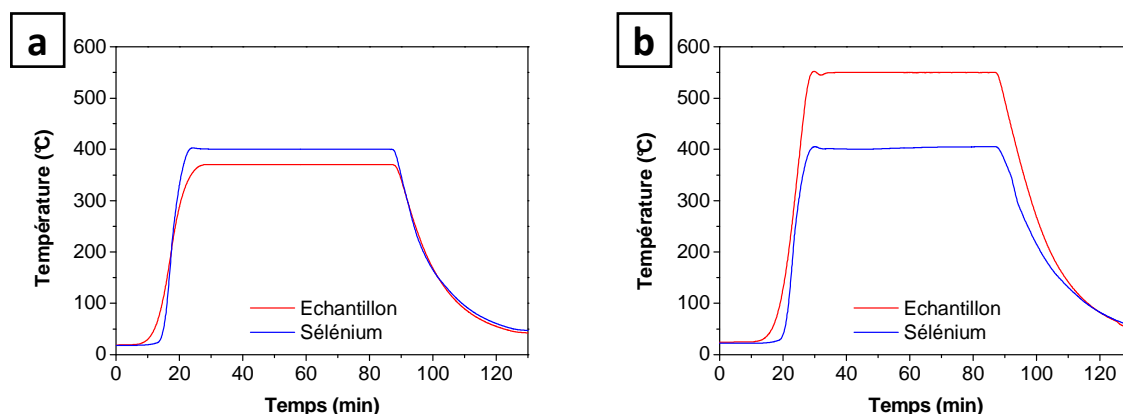


Figure II-12 : Evolution de la température de sélénisation (courbes rouges) et de la température d'évaporation (courbes bleues) en fonction du temps. Température de sélénisation fixée à 370°C (a) et 550°C (b) pendant 60 min, et température d'évaporation du sélénium fixée à 400°C.

6. Caractérisation des matériaux

6.1. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

6.1.1. Principe

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse non destructive permettant de déterminer la composition d'un échantillon. Cette analyse est basée sur le phénomène de fluorescence X. Lorsqu'un matériau est irradié par des rayons X, une partie des rayons va conduire à l'ionisation des atomes constituant le matériau en arrachant un électron d'une orbitale atomique interne, de basse énergie (de la couche K, par exemple). L'atome est alors dans un état excité instable. La désexcitation de l'atome se fait par la transition électronique d'un électron d'une orbitale atomique, de plus haute énergie (de la couche L ou M, par exemple), vers la lacune électronique créée lors de l'excitation de l'atome. Cette désexcitation s'accompagne de l'émission d'un photon X, dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur. L'intensité du signal émis par un élément dans un échantillon étant proportionnelle à sa teneur dans la partie de l'échantillon irradiée par les rayons X, un étalonnage de l'appareil permet alors d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives de compositions. La profondeur d'analyse atteint plusieurs micromètres de profondeur.

6.1.2. Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence X à dispersion en énergie (Fischerscope X-Ray XDV-SDD). Chaque mesure est effectuée avec un faisceau de rayons X irradiant une zone de 3 mm de diamètre, pendant une durée de 60 secondes, et permet de mesurer la composition et l'épaisseur des échantillons. Le nombre de mesures varie selon la taille de l'échantillon. Typiquement, une mesure est effectuée sur les échantillons réalisés sur une électrode tournante (diamètre égal à 4 mm), et neuf pour les électrodépôts sur une électrode de $(2,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$. La répartition des points de mesures sur les échantillons de $(2,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$ est représentée sur la Figure II-13.

3	2	1
6	5	4
9	8	7

Figure II-13 : Répartition des mesures sur les électrodépôts carrés de $(2,5 \times 2,5)$ cm² (mesures numérotées de 1 à 9).

Remarques :

Les mesures peuvent être influencées par divers paramètres, comme la porosité du matériau et la répartition des espèces dans la profondeur de la couche.

Pour un matériau poreux, l'épaisseur indiquée par la XRF est largement sous-estimée et il est nécessaire de multiplier l'épaisseur indiquée par une constante (à déterminer par comparaison à des échantillons dont l'épaisseur a été également estimée par une autre méthode de mesure, telle que la microscopie électronique à balayage ou la profilométrie). Les mesures sont affectées de façon identique, et la comparaison des valeurs entre elles reste donc possible. Pour un dépôt d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium, l'épaisseur mesurée par XRF doit être multipliée par 10 environ pour avoir l'épaisseur réelle.

Pour un matériau dont la composition dans l'épaisseur de la couche est hétérogène, certaines teneurs peuvent être mal estimées. Par exemple, dans le cas où deux éléments sont présents dans un dépôt en proportions identiques, mais sous deux formes distinctes superposées (bicouche), la teneur de l'élément constituant la couche supérieure sera surestimée, et inversement pour le deuxième élément. L'information donnée par la XRF est donc à interpréter avec précaution.

6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

6.2.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse capable de produire des images à l'échelle micrométrique de la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur l'interaction entre les électrons et la matière.

Lorsqu'un échantillon est soumis à un bombardement électronique, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'électron est rétrodiffusé : il interagit de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon, et se retrouve réémis par l'échantillon dans une direction proche de sa direction d'origine avec une faible perte d'énergie ;
- Un électron secondaire peut être réémis : l'électron primaire cède une partie de son énergie à un électron du cortège électronique qui se retrouve alors éjecté ;
- Les atomes à l'état excité peuvent se désexciter par émission d'un électron Auger ou d'un photon X (fluorescence).

Deux modes d'analyse sont généralement disponibles sur un microscope électronique à balayage : l'analyse des électrons rétrodiffusés ou l'analyse des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une plus grande profondeur d'échantillons (plusieurs centaines de nanomètres), ils sont sensibles au contraste chimique, tandis que les électrons secondaires, de plus faible énergie, proviennent d'une faible épaisseur d'échantillon (de 10 à 50 nanomètres de profondeur) et sont sensibles au contraste topographique.

6.2.2. Conditions expérimentales

Deux MEB ont été utilisés pour observer les échantillons :

- Un microscope à filament de tungstène (Hitachi TM1000) : il permet d'atteindre des grossissements jusque x10000 fois, et d'obtenir une résolution inférieure au micromètre. L'image est obtenue à partir des électrons rétrodiffusés.
- Un microscope électronique à balayage à canon à effet de champ (MEB-FEG Zeiss Supra 55). Il permet d'atteindre des grossissements jusque x300000 et d'obtenir à tension optimale une résolution proche du nm (largeur du faisceau). La tension d'accélération utilisée est comprise entre 10 et 15 kV, et la distance de travail est comprise entre 5 et 10 mm. Cet appareil est couplé à un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX), qui permet l'analyse élémentaire des échantillons (analyse semi-quantitative). Cet appareil fonctionne sur le même principe que la XRF, mais la zone analysée est limitée à $1 \mu\text{m}^3$.

6.3. Diffraction de Rayons X (DRX)

6.3.1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) repose sur la diffusion cohérente d'un rayonnement X par un réseau cristallin. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont définies par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \times \sin(\theta) = n \times \lambda \quad (\text{Eq. II-36})$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire (c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallins (hkl)), θ est l'angle entre la direction incidente des rayons X et la famille de plan (hkl), n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X incidents.

La diffraction des rayons X permet l'identification des structures cristallines présentes dans un matériau, les orientations préférentielles des cristaux, la taille des cristallites, la présence éventuelle de micro-contraintes...

6.3.2. Conditions expérimentales

Les analyses sont réalisées en configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ) à l'aide de trois diffractomètres, décrits ci-dessous. L'analyse des diffractogrammes est effectuée avec le logiciel EVA (de la société Bruker AXS), et la raie $K\alpha_2$ du cuivre est systématiquement soustraite des diffractogrammes.

A température ambiante :

Deux types de diffractomètres ont été utilisés :

- Empyrean (de PanAnalytical) équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha_1} = 0,15406$ nm) et un détecteur Pixel.
- D8 Advance (de Bruker AXS) équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha_1} = 0,15406$ nm) et un détecteur LynxEye.

Analyse en température

Les analyses in situ en température par diffraction de rayons X (DXHT) ont été effectuées, avec un diffractomètre D8 Advance (de Bruker AXS), équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha_1} = 0,15406$ nm) et d'un détecteur linéaire rapide Vantec ou un détecteur LynxEye. Le chauffage est assuré par un four Anton Paar XRK 900 (permettant des mesures de 20 à 900°C), avec une vitesse de chauffe égale à 5°C.min⁻¹.

Les analyses sont réalisées sous flux d'azote (N₂) ou sous flux d'hydrogène dilué à 3 % dans de l'azote (N₂- 3 % H₂).

6.3.3. Structures cristallines rencontrées

Les différents composés rencontrés dans ce manuscrit sont répertoriés dans le Tableau II-1. Leur structure cristalline, leurs paramètres de maille et le nombre de motifs par maille y sont précisés, ainsi que leur référence dans la base de données PDF (Powder Data File).

Tableau II-1 : Liste des composés rencontrés dans ce manuscrit, avec leur symétrie, leurs paramètres de maille, le nombre de motifs par maille, et leur référence PDF.

Composé	Symétrie	Paramètres de maille a, b, c en Å / α, β, γ en °	Z	Référence PDF
Mo	cubique	a = b = c = 3,1472 $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	2	00-042-1120
Cu	cubique	a = b = c = 3,6150 $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	00-004-0836
In	quadratique	a = b = 3,2517 / c = 4,9459 $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	2	00-005-0642
GaMo ₃	cubique	a = b = c = 4,9434 $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	2	00-042-0112
Cu ₇ In ₃	triclinique	a = 10,0710 / b = 9,1260 / c = 6,7240 $\alpha = 90,2200 / \beta = 82,8400 / \gamma = 106,8100$	4	03-065-2249

Cu₂In	hexagonale	$a = b = 4,2943 / c = 5,2328$ $\alpha = \beta = 90,0000^\circ / \gamma = 120,0000^\circ$	2	04-004-8219
Cu₁₁In₉	monoclinique	$a = 12,8140 / b = 4,3543 / c = 7,3530$ $\alpha = \gamma = 90,2200 / \beta = 54900$	1	00-041-0883
Cu₉Ga₄	cubique	$a = b = c = 8,7470$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	01-071-0458
Cu_{0,875}Ga_{0,125}	cubique	$a = b = c = 3,6460$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	04-004-8061
MoSe₂	hexagonale	$a = b = 3,2870 / c = 12,9250$ $\alpha = \beta = 90,0000^\circ / \gamma = 120,0000^\circ$	2	00-029-0914
Cu₂Se	cubique	$a = b = c = 5,7600$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	03-065-2882
CuSe	hexagonale	$a = b = 3,9480 / c = 17,2850$ $\alpha = \beta = 90,0000^\circ / \gamma = 120,0000^\circ$	6	03-065-3562
CuSe₂	cubique	$a = b = c = 6,1160$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	00-026-1115
InSe	hexagonale	$a = b = 4,0050 / c = 16,6400$ $\alpha = \beta = 90,0000^\circ / \gamma = 120,0000^\circ$	4	00-034-1431
GaSe	hexagonale	$a = b = 3,7420 / c = 15,9190$ $\alpha = \beta = 90,0000^\circ / \gamma = 120,0000^\circ$	4	03-065-1976
CuInSe₂	quadratique	$a = b = 5,7820 / c = 11,6190$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	00-040-1487
CuInSe₂	cubique	$a = b = c = 5,5800$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	2	00-023-0208
CuIn₃Se₅	quadratique	$a = b = 5,7541 / c = 11,5380$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	1	00-051-1221
CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂	quadratique	$a = b = 5,7360 / c = 11,4480$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	00-035-1102
CuIn_{0,4}Ga_{0,6}Se₂	quadratique	$a = b = 5,6800 / c = 11,2640$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	00-035-1101
CuGaSe₂	quadratique	$a = b = 5,6120 / c = 11,0320$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	00-035-1100
MoO₂	monoclinique	$a = 5,6096 / b = 4,8570 / c = 5,6259$ $\alpha = \gamma = 90,2200 / \beta = 120,9120$	4	01-086-0135

Cu₂O	cubique	a = b = c = 4,2600 $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	2	03-065-3288
CuO	monoclinique	a = 4,6820 / b = 3,4240 / c = 5,1270 $\alpha = \gamma = 90,2200 / \beta = 99,4200$	4	01-089-5895
In₂O₃	cubique	a = b = c = 10,1170 $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	16	01-071-2194
Ga₂O₃	monoclinique	a = 12,2270 / b = 3,0389 / c = 5,8079 $\alpha = \gamma = 90,2200 / \beta = 103,8200$	4	00-041-1103
Cu₂In₂O₅	monoclinique	a = 13,4000 / b = 3,2800 / c = 13,4000 $\alpha = \gamma = 90,2200 / \beta = 133,6600$	4	00-030-0479
CuGaO₂	rhomboédrique	a = b = 2,9760 / c = 17,1580 $\alpha = \beta = 90,0000^\circ / \gamma = 120,0000^\circ$	3	00-041-0255
CuGa₂O₄	cubique	a = b = c = 8,3005 $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	8	00-044-0183
Cu₂NO₃(OH)₃	monoclinique	a = 5,6050 / b = 6,0870 / c = 6,9200 $\alpha = \gamma = 90,2200 / \beta = 94,4800$	2	00-015-0014
In(OH)₃	cubique	a = b = c = 7,9790 $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	8	01-085-1338
GaOOH	orthorhombique	a = 10,1400 / b = 8,3210 / c = 7,0100 $\alpha = \gamma = 90,2200 / \beta = 94,4800$	16	01-073-1028

6.4. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

6.4.1. Principe

C'est une technique physique d'analyse chimique de surface, qui permet d'identifier les éléments d'un échantillon et leur degré d'oxydation. L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques afin d'ioniser les atomes. L'analyse consiste en la mesure de l'énergie cinétique des électrons qui sont éjectés. La conservation d'énergie entre celle du faisceau incident et l'atome permet de remonter à l'énergie de liaison de l'électron et de ce fait au degré d'oxydation de l'élément, l'énergie de liaison augmentant avec le degré d'oxydation. L'analyse se fait sur une profondeur de l'ordre de 10 nm.

6.4.2. Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un XPS AXIS Ultra DLD (de Kratos Analytical), de la plateforme régionale d'analyse de surface de l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181), équipée avec une anticathode d'aluminium ($K\alpha(\text{Al}) = 1,486 \text{ keV}$) associée à un monochromateur.

6.4.3. *Éléments rencontrés*

Les différents éléments rencontrés dans ce manuscrit sont répertoriés dans le Tableau II-2. L'énergie de liaison des électrons associés à ces éléments, sous différents degrés d'oxydation, γ est précisée.

Tableau II-2 : Liste des éléments sous divers degrés d'oxydation pouvant être rencontrés dans ce manuscrit, et énergie de liaison correspondante.

Composé	Élément considéré et degré d'oxydation	Orbitale de l'électron	Energie de liaison (eV)	Référence
Cu	Cu (0)	$2p_{3/2}$	932,4	[96]
Cu ₂ O	Cu (+I)	$2p_{3/2}$	932,5	[96]
Cu(OH) ₂	Cu (+II)	$2p_{3/2}$	934,7	[96]
CuO	Cu (+II)	$2p_{3/2}$	933,7	[96]
In	In (0)	$3d_{5/2}$	443,8	[97]
In(OH) ₃	In (+III)	$3d_{5/2}$	445	[97]
In ₂ O ₃	In (+III)	$3d_{5/2}$	444,7	[98]
Ga	Ga (0)	$2p_{3/2}$	1117	[99]
Ga ₂ O ₃	In (+III)	$2p_{3/2}$	1117,5	[99]

6.5. Spectroscopie Raman

6.5.1. *Principe*

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la diffusion inélastique des photons. L'échantillon est irradié par un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 très grande par rapport à toutes les fréquences de vibration (ν_v) du composé à analyser. Dans ces conditions le phénomène le plus probable est la diffusion pour laquelle le mécanisme peut être décrit, de façon très schématique, de la manière suivante : lors de l'excitation par le photon d'énergie $h\nu$, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau réel. Seuls les niveaux $\nu-1$, ν et $\nu+1$ sont possibles, ce qui amène à une diffusion de photons d'énergie $h\nu$ (diffusion Rayleigh), $h(\nu-\nu_v)$ (diffusion Raman Stokes) et $h(\nu+\nu_v)$ (diffusion Raman anti-Stokes). Les diffusions Stokes et anti-Stokes étant très peu favorisées, la diffusion Rayleigh reste la plus probable.

Pour une température donnée, la distribution de Maxwell-Boltzmann gère la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble de molécules, seules celles se trouvant dans un état excité pourront donner une transition anti-Stokes de type $\nu \rightarrow \nu-1$. Ceci se traduit expérimentalement par des raies Stokes plus intenses que les raies anti-Stokes. La mesure du rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes correspondantes peut être une bonne mesure de la température de l'échantillon. En pratique seul le coté Stokes est enregistré.

Le spectre de diffusion Raman constitue l’empreinte digitale de l’échantillon analysé. Le nombre de bandes observées pour une molécule poly-atomique isolée, est dépendant de la symétrie moléculaire. Dans le cas d’un état cristallin, le spectre sera composé des modes internes liés aux édifices poly-atomiques dans la maille primitive et des modes externes en relation avec la symétrie du réseau cristallin. La position en nombre d’onde des bandes observées, est fonction des atomes qui sont liés.

6.5.2. Conditions expérimentales

L’appareil utilisé est un spectromètre HORIBA Jobin-Yvon HR800, avec une excitation laser de longueur égale à 532 nm (laser YAG/Nd doublé), un filtre D2, et un temps d’intégration de 80 secondes. Le spectre obtenu résulte de la moyenne de deux acquisitions. La mesure effectuée par balayage du faisceau laser sur une surface de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ conduit à un signal plus représentatif de l’échantillon, en comparaison avec une mesure ponctuelle, limitée à une surface de l’ordre de $1 \mu\text{m}$. Notons que cette mesure se limite à la surface de l’échantillon, la profondeur de pénétration du laser dans la couche étant, dans notre cas, de l’ordre de 250 à 300 nm.

Le logiciel Labspec 5 qui équipe l’appareil permet l’acquisition et le traitement des données. En particulier, la déconvolution des bandes s’effectue par des fonctions Gauss-Lorentziennes.

6.5.3. Structures cristallines rencontrées

Les différents composés rencontrés dans ce manuscrit sont répertoriés dans le Tableau II-3. La symétrie des modes de vibration de chaque composé associée au nombre d’onde attendu, y sont précisés. Notons que le déplacement Raman du mode A_1 de la chalcopyrite $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ varie linéairement en fonction du taux de substitution de l’indium par le gallium [100].

Tableau II-3 : Liste des composés rencontrés dans ce manuscrit, avec les modes de vibration associés et les déplacements Raman attendus.

Composé	Mode de vibration	Déplacement Raman (cm^{-1})	Référence
CuInSe₂ (chalcopyrite)	A_1, B_2-E	173, 220	[100]
CuInSe₂ (Cu-Au)	A_1	183	[100]
CuGaSe₂ (chalcopyrite)	A_1	184	[100]
CuIn₃Se₅ (OVC)	A_1	153	[101]
Cu_{2-x}Se	A_1	263	[100]

6.6. Spectrométrie Infrarouge

6.6.1. Principe

La spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption par la matière d'un rayonnement issu d'une source à émission continue, et permet également d'identifier en respectant les règles de sélection, certains modes de vibration. On distingue trois domaines : l'infrarouge lointain (de 400 à 10 cm^{-1}), l'infrarouge moyen (de 4000 à 400 cm^{-1}), le proche infrarouge (de 14000 à 4000 cm^{-1}). L'infrarouge moyen où se situent les vibrations fondamentales des molécules, constitue le domaine classique de la spectroscopie d'absorption infrarouge. Sous l'effet de la source à émission continue, l'échantillon absorbera les radiations correspondant à la transition entre deux niveaux vibrationnels de la molécule. L'ensemble des radiations absorbées constitue le spectre du composé analysé.

L'analyse par un balayage des longueurs d'ondes, permet de détecter celles qui sont absorbées et de conduire à l'obtention du spectre. Par convention, les spectres infrarouges sont indexés en nombre d'onde (en cm^{-1}).

6.6.2. Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un spectromètre de marque Perkin Elmer à transformée de Fourier (modèle Spectrum Two), équipé d'une platine de mesure ATR (Réflexion Totale Atténuée). Le faisceau infrarouge, provenant de la source à émission continue, est dirigé vers un interféromètre de Michelson modulant chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau modulé est alors réfléchi par les deux miroirs (l'un fixe, l'autre mobile) vers l'échantillon, qui absorbera les fréquences correspondant aux transitions entre niveaux vibrationnels du composé étudié. Le faisceau transmis est envoyé sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Ce signal, apparaissant comme un interférogramme (intensité du faisceau de sortie en fonction de la position du miroir mobile) contenant toutes les fréquences, est converti en un spectre infrarouge grâce à la transformée de Fourier.

6.7. Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)

6.7.1. Principe

C'est un procédé d'analyse de la composition de surface d'un échantillon qui se déroule en deux temps. Un faisceau d'ions est envoyé sur l'échantillon afin de l'abraser sur quelques couches atomiques. Une partie de la matière arrachée se retrouve ionisée, et est accélérée par un champ électrique jusqu'à un spectromètre de masse. La mesure de temps de vol de chaque ion permet de remonter à leur masse. On peut ainsi déterminer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon.

En pratique, l'utilisation d'un second faisceau d'ions permet d'éroder l'échantillon plus rapidement, et l'alternance entre érosion et analyse permet de construire un profil de composition de l'échantillon, en fonction de sa profondeur.

6.7.2. Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un ToF-SIMS⁵ (de ION TOF), de la plateforme régionale d'analyse de surface de l'Université de Lille 1.

Le premier faisceau d'ions, utilisé pour analyser les espèces, est constitué d'ions Bi⁺. Le second faisceau d'ions, utilisé pour creuser l'échantillon, peut être constitué d'ions Cs⁺ ou O₂⁺, selon le type d'espèces à analyser (les ions Cs⁺ favorisent l'émission d'espèces chargées négativement, et les ions O₂⁺ favorise celle d'ions chargés positivement). Pour les analyses de CIGS, le faisceau d'ions Cs⁺ sera utilisé. Pour l'analyse de dépôts de molybdène sur verre (sans CIGS), le faisceau d'ions O₂⁺ sera utilisé.

6.8. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD)

6.8.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette analyse peut se faire sous atmosphère inerte, pour analyser des phénomènes comme la décomposition ou la déshydratation d'un échantillon, ou sous atmosphère réactive, pour analyser des phénomènes comme la réduction ou l'oxydation d'un échantillon.

L'analyse thermodifférentielle (ATD), couplée à l'ATG, permet de suivre l'évolution des flux de chaleur échangée avec l'échantillon au cours de l'analyse, ce qui permet de mettre en évidence le caractère endothermique ou exothermique des réactions mises en jeu lors de l'analyse. Cette mesure se fait par comparaison de la température de l'échantillon avec celle d'un corps témoin inerte au cours de l'analyse.

6.8.2. Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est une thermobalance couplée (ATG-ATD) TA Instruments SDT2960. Son système de pesée est composé de deux bras horizontaux en alumine placés dans un four tubulaire pouvant atteindre 1400°C. Equipée de thermocouples qui enregistrent les températures de l'échantillon et de la référence, cette balance permet aussi de visualiser le signal ATD. Pour les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse, les poudres sont placées dans un creuset en aluminium, et la température maximale de travail est égale à 600°C. Les analyses sont réalisées sous flux d'azote (N₂) ou sous flux d'hydrogène dilué à 3 % dans de l'azote (N₂- 3 % H₂).

7. Caractérisation des cellules solaires

7.1. Caractéristiques J-V

7.1.1. Principe

La caractéristique courant-tension $I(V)$ des cellules solaires est mesurée sous illumination, à l'aide d'un simulateur solaire, afin d'en extraire les différents paramètres caractéristiques, définis dans le Chapitre I.2.4 (le rendement η , le courant de court-circuit J_{CC} , le potentiel de circuit ouvert V_{CO} , le facteur de forme FF, la résistance série R_s et la résistance parallèle R_p).

7.1.2. Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un simulateur solaire Spectra Nova Technologies (S-N CTC XS110-13) de classe A. La mesure est effectuée sous un éclairage correspondant au spectre solaire dans les conditions AM1.5, avec une puissance totale normalisée à 1000 W.m^{-2} , et une température de l'échantillon fixée à 25°C . Le spectre AM1.5 correspond au spectre solaire reçu à la surface de la terre avec une incidence de $48,2^\circ$, ce qui correspond à 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère comparée à une incidence normale. Le spectre solaire reçu par la terre avant sa traversée dans l'atmosphère terrestre est noté AM0. Ces deux spectres sont représentés sur la Figure II-14.

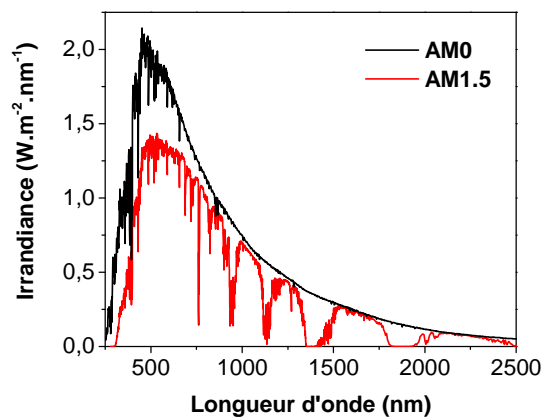


Figure II-14 : Spectres solaires de référence AM0 (en noir) et AM1.5 (en rouge) [102].

7.2. Réponse spectrale

7.2.1. Principe

La réponse spectrale permet de mesurer le rendement quantique (QE) d'une cellule en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Le rendement quantique décrit la probabilité pour un photon incident d'une longueur d'onde donnée, de créer une paire électron-trou effectivement collectée par la cellule. Il s'exprime selon l'équation suivante :

$$QE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{q\Phi_0(\lambda)} \quad (\text{Eq. II-37})$$

Où $J_{ph}(\lambda)$ est le photocourant à la longueur d'onde λ , q est la charge d'un électron, $\Phi_0(\lambda)$ est le flux de photons incidents à la longueur d'onde λ .

Deux types de rendement quantiques sont souvent considérés dans le cas de cellules solaires :

- Le rendement quantique externe (noté EQE, pour External Quantum Efficiency), qui prend en compte les effets de pertes optiques, comme la lumière non absorbée ou la lumière réfléchie ;
- Le rendement quantique interne, qui correspond au rendement quantique externe corrigé des phénomènes de perte optique.

Dans ce manuscrit, seul le rendement quantique externe sera pris en compte. L'analyse du signal permet de déterminer le gap de l'absorbeur, et le photocourant.

7.2.2. Conditions expérimentales

La source lumineuse est une lampe halogène de 1000 W. Les différentes longueurs d'ondes sont séparées à l'aide d'un monochromateur, et le faisceau monochromatique résultant est séparé en deux faisceaux. Une partie de la lumière est focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un objectif, tandis que l'autre est collectée par une référence afin de connaître la puissance lumineuse incidente. Cette calibration est assurée par un détecteur en silicium pour les longueurs d'ondes comprises entre 400 et 1100 nm, et par un détecteur en germanium pour les longueurs d'ondes comprises entre 700 et 1800 nm.

8. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les différents outils utilisés pour étudier les trois étapes de synthèse du CIGS : l'électrodépôt d'oxydes, la réduction et la sélénisation.

Les différentes notions de chimie et d'électrochimie utilisées pour l'étude de l'électrolyte et de l'électrodépôt ont été rappelées, et les conditions expérimentales appliquées lors de l'étude électrochimique ont été décrites. Les techniques utilisées seront la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie, réalisées à l'aide d'un montage à trois électrodes, avec pour électrode de travail un substrat Mo/Verre placé verticalement dans l'électrolyte ou horizontalement sur une électrode à disque tournant.

La réduction sera effectuée dans un four à chauffage infrarouge sous atmosphère d'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon. La sélénisation sera étudiée dans deux fours à recuit lent (chauffage résistif). Dans le premier four (four tubulaire), l'échantillon et le sélénium seront disposés dans une boîte en graphite. Dans le deuxième cas, l'échantillon et le sélénium sont disposés dans deux parties séparées mais concomitantes du four, dont le chauffage est contrôlé de façon indépendante.

Les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer la composition (XRF et EDX), la morphologie (MEB), la nature des espèces déposées ainsi que leur structure (DRX, spectroscopie

Chapitre II. Moyens d'essais et techniques d'analyses

Raman et Infrarouge, ATG-ATD) et leur répartition dans l'épaisseur de la couche (Tof-SIMS) ont été brièvement décrites, ainsi que les conditions d'analyse.

Enfin, les techniques permettant de caractériser les cellules sont introduites. Le simulateur solaire permettra d'obtenir la caractéristique courant-tension de la cellule, et les mesures de réponse spectrale permettront de déterminer le gap de l'absorbeur.

Chapitre III. Electrodepôt d'oxydes de Cu-In-Ga

1. <i>Introduction</i>	70
2. <i>Contexte de l'étude</i>	70
3. <i>Généralités sur la chimie et l'électrochimie des électrolytes</i>	73
4. <i>Etude bibliographique</i>	86
5. <i>Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique</i>	91
6. <i>Optimisation des conditions d'électrodepôt d'oxyde de cuivre-indium-gallium</i>	124
7. <i>Caractérisation de l'électrodepôt d'oxydes de cuivre-indium-gallium</i>	134
8. <i>Conclusion</i>	142

1. Introduction

Dans ce chapitre, l'électrodeposition d'un précurseur d'oxyde mixte de cuivre, d'indium et de gallium est étudié. L'intérêt de ce type de dépôt comparé à l'électrodeposition des métaux (ou alliages métalliques) correspondants est expliqué, ainsi que ce qui a conduit à la création de ce procédé.

Les aspects thermodynamiques et chimiques pré-requis pour l'étude de ce dépôt sont ensuite abordés.

La réalisation et l'optimisation de ce dépôt ont été faites en deux temps. Tout d'abord, les résultats d'une étude voltampérométrique, qui ont permis de mettre en évidence le mécanisme réactionnel et de se rapprocher des conditions expérimentales conduisant à l'obtention du dépôt recherché, sont exposés. Puis, les résultats d'une étude paramétrique, réalisée dans le but d'optimiser les différents paramètres électrochimiques permettant d'obtenir un précurseur de composition et caractéristiques proches de celles attendues, sont présentés.

Ce dépôt est ensuite caractérisé et un mécanisme de dépôt est proposé.

2. Contexte de l'étude

2.1. Dépôt d'oxydes de Cu-In-Ga par voie chimique

La société ISET (International Solar Electric Technology) a développé un procédé breveté à base d'encre pour fabriquer des cellules CIGS [83]. Le principe consiste à déposer sur un substrat Mo/Verre (ou tout autre substrat métallisé) une couche d'encre contenant des nanoparticules d'oxydes de cuivre, d'indium et de gallium. Cette couche de 2,5 à 3 μm d'épaisseur après séchage est ensuite réduite par un recuit entre 475 et 600°C sous atmosphère réductrice composée d'un mélange d'azote et d'hydrogène ($\text{N}_2 - \text{H}_2$), ce qui permet l'obtention d'un alliage métallique de cuivre, indium et gallium. Cet alliage est ensuite sélénié par recuit sous atmosphère de H_2Se entre 440 et 550°C afin de former le CIGS, puis éventuellement exposé sous H_2S pour sulfurer la surface du CIGS. Ce type de procédé a permis d'obtenir un rendement maximal de 13,6 % sur un substrat Verre/Mo [103], 13 % sur une feuille de Mo [104] et 11,7% sur une feuille de Ti [105].

Ces nanoparticules d'oxydes de cuivre, d'indium et de gallium sont obtenues en deux étapes, avec tout d'abord leur précipitation sous forme d'hydroxydes, puis leur calcination afin d'obtenir les oxydes correspondants.

La précipitation se fait en mélangeant simultanément avec un débit contrôlé une solution acide dans laquelle du cuivre, de l'indium et du gallium ont été dissout, et une solution basique d'hydroxyde de sodium. Les proportions de cuivre, d'indium et de gallium dissous ont été ajustées de façon à obtenir les rapports $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ désirés.

Ce mélange permet d'obtenir un précipité gélatineux d'hydroxydes mixte, dont les propriétés peuvent être ajustées par contrôle de la température, du pH, de l'agitation et du débit de mélange des solutions. Ce gel est ensuite lavé, afin de retirer tous les éléments autres que les hydroxydes, notamment le sodium.

Après séchage et calcination à 450°C, une poudre composée d'oxydes mixtes de cuivre, d'indium et de gallium est obtenue, avec des particules atteignant une taille de l'ordre de 100 nm (qui peut varier selon les paramètres de précipitation appliqués).

Une encre est ensuite formulée et ses propriétés ajustées selon le procédé qui sera utilisé pour l'étaler sur le substrat Mo/Verre, comme la technique de coulage en bande (« doctor blade »), l'impression par jet d'encre ou le spray.

Ce procédé montre de nombreux avantages, avec un coût d'investissement moindre comparé aux techniques sous vide et une utilisation optimale du cuivre, de l'indium et du gallium. De plus, il permet de contrôler précisément la composition des dépôts et leur homogénéité.

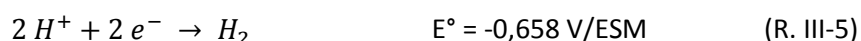
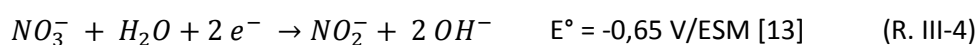
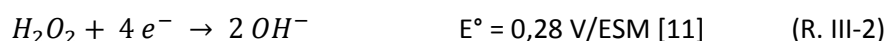
Comparé à d'autres procédés, l'étape de dépôt du précurseur métallique de cuivre, d'indium et de gallium nécessite néanmoins de nombreuses étapes : précipitation des hydroxydes, séchage et calcination, formulation d'une encre, étalage, réduction thermique sous H₂. De plus, la présence de substances organiques dans l'encre peut conduire à la présence de carbone dans le dépôt après recuit, ce qui par la suite est susceptible de détériorer le rendement des cellules.

2.2. Electrodépôt d'oxydes : dépôt par précipitation induite par électrolyse

Le dépôt d'oxyde par voie électrochimique est un procédé largement utilisé pour de nombreux matériaux. Parmi les oxydes simples, on peut citer par exemple l'électrodépôt de matériaux d'électrodes pour les batteries, comme Ni(OH)₂ [106], des conducteurs ioniques, comme la zircone ZrO₂ [107], ou des oxydes transparents conducteurs, comme ZnO [47], [108]–[113]. Des matériaux plus complexes, comme les supraconducteurs (NdCuO₄ [114]) ou des biomatériaux (hydroxyapatite [115]) peuvent également être synthétisés par cette méthode.

Le principe de ce dépôt est d'augmenter localement le pH à la surface de la cathode par électrolyse, ce qui conduit à la précipitation des oxydes ou hydroxydes sur l'électrode [116].

Plusieurs oxydants sont proposés dans la littérature pour augmenter le pH à la surface de la cathode, comme l'oxygène O₂ [109], [110], le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ [111], ou les ions nitrates NO₃⁻ [106], [112]–[114], [117]. En se réduisant, ces espèces augmentent le pH soit par consommation de protons, soit par production d'ions hydroxydes. La réduction directe des protons H⁺ ou de l'eau H₂O conduit également à une augmentation locale du pH. On peut décrire leur réduction par les équations suivantes :





Dans la solution, l'ion métallique peut être réduit selon la réaction :



D'un point de vue thermodynamique, si le potentiel de réduction de l'ion métallique M^{n+} est inférieur au potentiel de réduction de l'espèce employée pour augmenter le pH, il y aura alors précipitation selon la réaction :

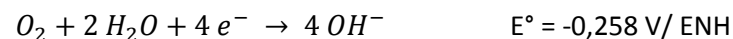


Il ne s'agit donc pas d'un électrodépôt d'oxyde, mais plutôt d'un dépôt d'hydroxyde induit par électrolyse.

On peut illustrer ce type de dépôt avec l'exemple de l'électrodépôt d'oxyde de zinc ZnO [109]. Le zinc se dépose à un potentiel très négatif selon la réaction :



En présence d'oxygène dissous dans la solution, la réduction de l'oxygène aura lieu à un potentiel bien supérieur selon la réaction (R. III-1) :



La production d'ions hydroxydes, et l'augmentation consécutive du pH à la surface de la cathode, va permettre au zinc de se déposer par précipitation. L'équation globale de ces deux réactions est alors :



Grâce à l'enthalpie libre de formation du ZnO (-318 kJ/mol), le dépôt du zinc peut donc se faire à un potentiel largement supérieur sous forme d'oxyde (0,272 V/ENH), que métallique (-1,418 V/ENH).

Notons que le dépôt de l'oxyde peut se faire en l'absence du dépôt du métal uniquement si le potentiel de réduction de l'ion métallique est suffisamment inférieur à celui de l'espèce permettant d'augmenter le pH. Dans cet exemple, la gamme de potentiel permettant de déposer ZnO est de l'ordre de 1,69 V. Cette estimation ne tient compte que de la thermodynamique, mais des facteurs cinétiques peuvent diminuer cet intervalle.

2.3. Application à la synthèse de précurseur pour CIGS

Dans le Chapitre I.5.2.1, nous avons évoqué les difficultés rencontrées pour déposer simultanément le cuivre, l'indium et le gallium en une étape par électrodépôt, notamment à cause du potentiel

d'oxydoréduction très négatif du gallium. Les éléments difficiles à électro déposer sous forme de métaux en solution aqueuse peuvent néanmoins se déposer à des potentiels nettement supérieurs sous forme d'oxydes, comme on a pu le voir pour le zinc.

Bien que l'utilisation d'oxydes de cuivre, d'indium et de gallium semble contre-intuitive pour la synthèse de CIGS, son efficacité a été prouvée par le procédé en trois étapes de la société californienne ISET : synthèse de nanoparticules d'oxydes, formulation d'une encre et impression sur un substrat de molybdène. Après réduction, par recuit sous atmosphère d'hydrogène, et sélénsation, des rendements de conversions supérieurs à 13 % ont été obtenus.

L'IRDEP a choisi de combiner l'avantage des deux techniques décrites ci-dessus en condensant les trois étapes du dépôt de nanoparticules d'oxydes, en une étape de co-électrodépôt d'oxydes de cuivre, d'indium et de gallium. Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet international [118].

L'électrolyte étudié à l'IRDEP pour cet électrodépôt d'oxydes mixtes est constitué de sels de nitrates, dissous en milieu acide. Contrairement aux électrolytes présentés dans la littérature pour le co-électrodépôt des trois métaux, aucun additif n'est utilisé.

Un recuit sous atmosphère d'hydrogène est ensuite effectué afin de réduire les oxydes sous forme d'alliage métallique de cuivre, d'indium et de gallium. Cette étape de recuit ne constitue pas une étape supplémentaire comparée à la méthode usuelle de dépôt en stacks, puisqu'un recuit est généralement effectué avant sélénsation dans le but d'allier les trois métaux. Dans la voie étudiée ici, les paramètres de recuits (durée, température, atmosphère) sont ajustés pour atteindre une réduction complète des oxydes en métaux.

3. Généralités sur la chimie et l'électrochimie des électrolytes

Afin de bien appréhender l'électrolyte de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium étudié dans cette partie, une étude thermodynamique est réalisée en deux temps.

Tout d'abord, les diagrammes potentiel-pH de l'eau, du cuivre, de l'indium, du gallium et de l'azote (pour les ions nitrates) sont présentés. Ceux-ci permettent d'identifier l'influence du potentiel et du pH sur la stabilité relative de différentes espèces oxydoréductrices issues de chacun de ces éléments, pris séparément.

Puis, la stabilité des électrolytes de nitrates de cuivre, d'indium et de gallium est étudiée par l'intermédiaire des diagrammes de spéciation. Ceux-ci illustrent l'évolution des différentes espèces de Cu(II), In(III) et Ga(III) en fonction du pH de la solution.

3.1. Electrochimie des systèmes étudiés

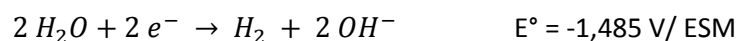
Diagramme Potentiel-pH de l'eau et dégagement d'hydrogène [119]

Lors d'une électrolyse en milieu aqueux, l'eau peut être oxydée à l'anode et réduite à la cathode. La réduction de l'eau en dihydrogène se fait selon les réactions suivantes :

- En milieu acide, selon la réaction (R. III-5) :



- En milieu neutre ou basique, selon la réaction (R. III-6) :

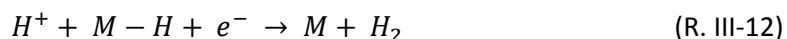


Avec comme potentiel de réduction à l'équilibre : $E_{eq} = -0,658 - 0,0591 \text{ pH}$ (en V/ESM)

En milieu acide, le mécanisme de dégagement de l'hydrogène se fait en deux temps [120], avec tout d'abord l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur le métal M selon la réaction :



Deux réactions sont alors communément reconnues pour conduire au dégagement de l'hydrogène :



La force de la liaison métal-hydrogène M-H prend un rôle prépondérant dans la réaction de dégagement de l'hydrogène, puisque cette liaison intervient dans les deux étapes (R. III-11) et (R. III-12) ou (R. III-13). Une liaison M-H forte favorise la réaction (R. III-11), mais rend d'autant plus difficile la rupture de la liaison M-H lors de la réaction (R. III-12) ou (R. III-13).

Ainsi, le dégagement d'hydrogène sur un métal dépend fortement de sa nature et de la force de la liaison M-H. Celui-ci sera plus important sur un métal pour lequel la force de la liaison M-H est intermédiaire, c'est-à-dire suffisamment forte pour adsorber les protons (R. III-11), et suffisamment faible pour permettre la rupture de la liaison M-H lors des réactions (R. III-12) et (R. III-13).

La Figure III-1 montre la variation de la densité de courant d'échange de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur différents métaux en fonction de l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène sur le métal. On remarque notamment que le dégagement d'hydrogène sera plus important sur une électrode de cuivre que sur une électrode molybdène.

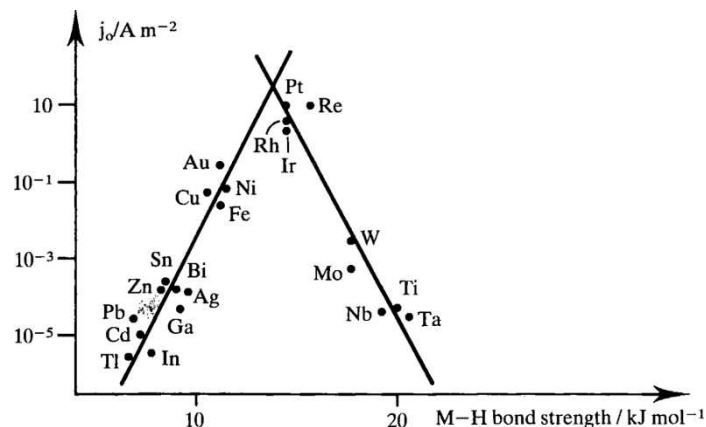


Figure III-1 : Variation de la densité de courant d'échange de la réaction de génération de l'hydrogène sur différents métaux en fonction de l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène sur le métal [120].

Notons que cette réaction de dégagement d'hydrogène peut être fortement influencée par d'autres paramètres, comme la morphologie locale de la surface du métal (plan cristallin, présence de défauts), la présence d'autres espèces adsorbées...

Diagramme Potentiel-pH du Cuivre [119]

L'élément cuivre peut être trouvé sous forme de substances solides ou dissoutes, à température ambiante et à pression atmosphérique. Son degré d'oxydation peut varier de -I pour l'hydrure de cuivre CuH, à +IV pour le peroxyde de cuivre CuO₂.

Les Figure III-2-a et b représentent le diagramme potentiel-pH du cuivre. Les espèces présentes sont les suivantes (le nombre d'oxydation de chaque espèce est indiqué entre parenthèses) :

- Espèces dissoutes : l'ion cuivreux Cu⁺ (+I), l'ion cuivrique Cu²⁺ (+II), l'hydrogénocuprate HCuO₂⁻ (+II), et l'ion cuprate CuO₂²⁻ (+II) ;
- Espèces solides : le cuivre Cu (0), l'oxyde cuivreux (la cuprite) Cu₂O (+I), l'oxyde cuivrique (la tenorite) CuO (+II) (ou Cu(OH)₂ à l'état hydraté).

Faute de données thermodynamiques adéquates pour certaines substances, notamment pour certains oxydes et hydrures de cuivre, seules les espèces mentionnées ci-dessus ont été représentées dans le diagramme.

Un électrodépôt réalisé à un potentiel de -1 V/ESM (-0,362 V/ENH) dans une solution contenant des ions Cu(II) conduira à la formation de Cu quelque soit le pH, selon la réaction :



Cu₂O pourra être déposé à un potentiel inférieur et à partir d'un pH suffisant (par exemple, au-delà de pH 12 pour un potentiel de dépôt égal à -0,9 V/ESM).

La Figure III-2-c représente l'évolution de la solubilité des oxydes de cuivre Cu(OH)₂ et CuO en fonction du pH. A une concentration de l'ordre de 10 mM, l'oxyde de cuivre CuO ou Cu(OH)₂

précipite vers un pH de 5-6. L'oxyde CuO est plus insoluble (plus stable thermodynamiquement) que l'hydroxyde Cu(OH)₂.

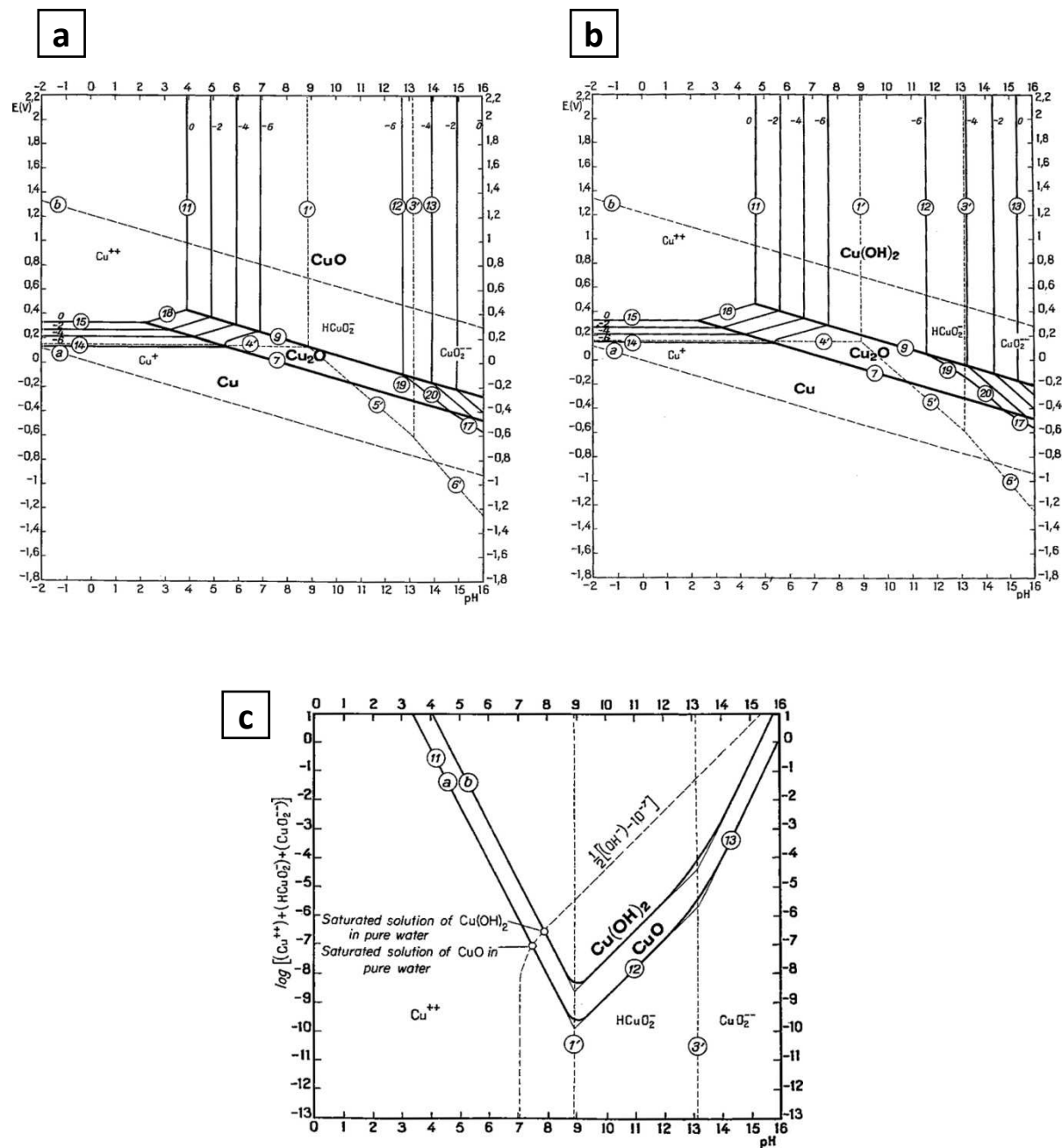


Figure III-2 : Diagramme potentiel-pH à l'équilibre du système cuivre-eau, à 25°C, considérant l'oxyde cuivreux dans son état déshydraté CuO (a) ou hydraté Cu(OH)₂ (b) (le potentiel est exprimé en V/ENH) ; (c) Diagramme de solubilité des oxydes de cuivre Cu(OH)₂ et CuO [119].

Diagramme Potentiel-pH de l'Indium [119]

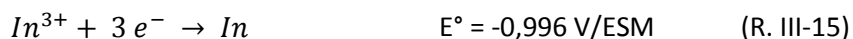
L'élément indium peut être trouvé sous forme de substances solides ou dissoutes, à température ambiante et à pression atmosphérique. Son degré d'oxydation peut varier de -III pour l'hydrure d'indium InH_3 , à +III pour l' In^{3+} ou l'oxyde d'indium In_2O_3 .

La Figure III-3 représente le diagramme potentiel-pH de l'indium. Les espèces présentes sont les suivantes (le nombre d'oxydation de chaque espèce est indiqué entre parenthèse) :

- Espèces dissoutes : In^+ (+I), In^{2+} (+II), In^{3+} (+III), $\text{In}(\text{OH})_2^+$ (+III), InO_2^- (+III) ;
- Espèces solides : l'indium In (0), l'oxyde d'indium In_2O_3 (+III) et l'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ (+III).

Faute de données thermodynamiques adéquates pour certaines substances, notamment pour certains oxydes et hydrures d'indium, seules les espèces mentionnées ci-dessus ont été représentées dans le diagramme.

Un électrodépôt réalisé à un potentiel de -1 V/ESM (-0,362 V/ENH) dans une solution contenant des ions $\text{In}(\text{III})$ (15 mM) conduira à la formation de In pour un pH inférieur à 3, et In_2O_3 au delà. Notons qu'à cette concentration, l'indium métallique est électrodéposé à partir de -1,04 V/ESM (-0,378 V/ENH) selon la réaction :



La Figure III-3-b représente l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ et de l'oxyde d'indium In_2O_3 en fonction du pH. A une concentration de l'ordre de 15 mM, l'oxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ ou In_2O_3 précipite vers un pH de 3-3,5. L'oxyde In_2O_3 est plus insoluble (plus stable thermodynamiquement) que l'hydroxyde $\text{In}(\text{OH})_3$.

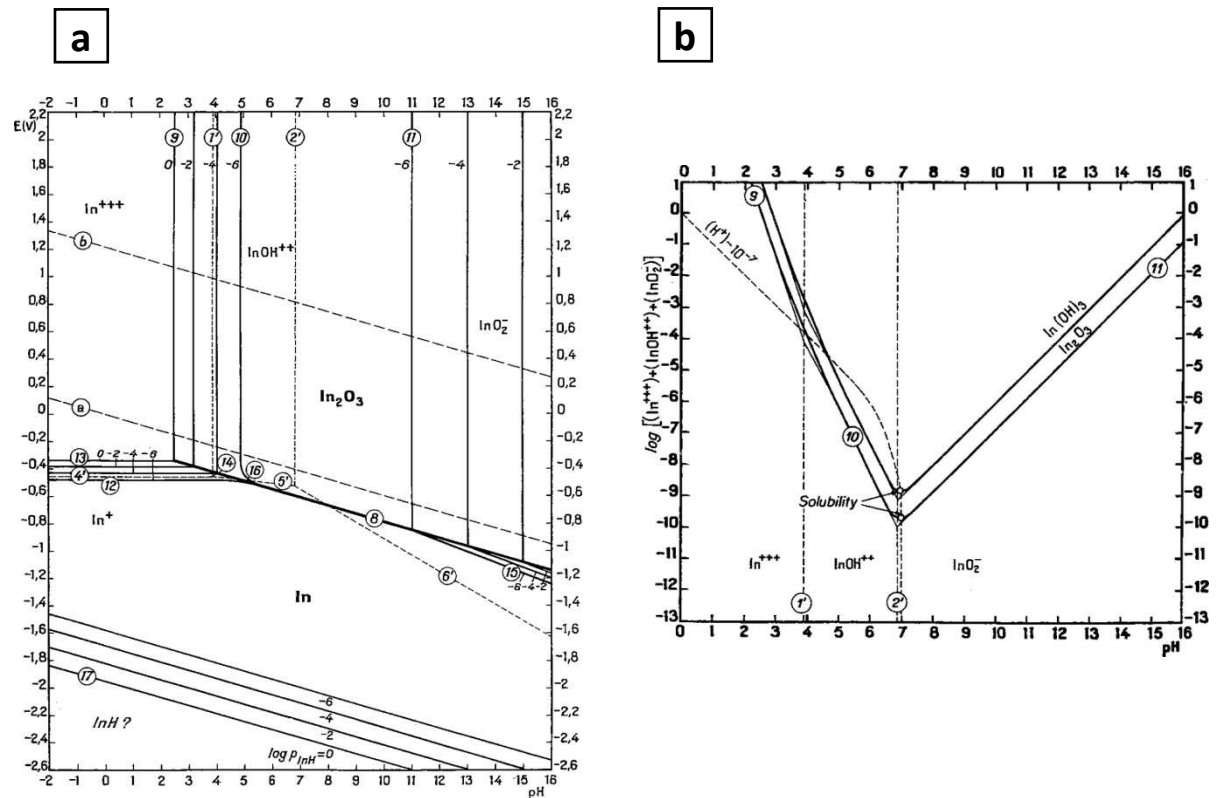


Figure III-3 : (a) Diagramme potentiel-pH à l'équilibre du système indium-eau, à 25°C (le potentiel est exprimé en V/ENH) ; (b) Diagramme de solubilité des oxydes d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ et In_2O_3 [119].

Diagramme Potentiel-pH du Gallium [119]

L'élément gallium peut être trouvé sous forme de substances solides ou dissoutes, à température ambiante et à pression atmosphérique. Son degré d'oxydation peut varier de -III pour l'hydrure de gallium GaH_3 , à +III pour le Ga^{3+} ou l'oxyde de gallium Ga_2O_3 .

La Figure III-4 représente le diagramme potentiel-pH du gallium. Les espèces présentes sont les suivantes (le nombre d'oxydation de chaque espèce est indiqué entre parenthèse) :

- Espèces dissoutes : Ga^{2+} (+II), Ga^{3+} (+III), $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ (+III), GaO_2^- (+III), HGaO_3^{2-} , GaO_3^{3-} ;
- Espèces solides : le gallium Ga (0), l'oxyde de gallium Ga_2O_3 (+III) et l'hydroxyde de gallium $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (+III).

Faute de données thermodynamiques adéquates pour certaines substances, notamment pour certains oxydes et hydrures de gallium, seules les espèces mentionnées ci-dessus ont été représentées dans le diagramme.

Un électrodpôt réalisé à un potentiel de -1 V/ESM (-0,362 V/ENH) dans une solution contenant des ions $\text{Ga}(\text{III})$ (5 mM) conduira à la formation de Ga_2O_3 pour un pH supérieur à 1,8 environ. A cette concentration, le Ga métallique s'électrodpote seulement pour un potentiel inférieur à -1,23 V/ESM (-0,574 V/ENH), selon la réaction :



La Figure III-4-b représente l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde de gallium $\text{Ga}(\text{OH})_3$ et de l'oxyde de gallium en fonction du pH. A une concentration de l'ordre de 5 mM, l'oxyde de gallium $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ou Ga_2O_3 précipite vers un pH de 1,6-3. L'oxyde Ga_2O_3 est plus insoluble (plus stable thermodynamiquement) que l'hydroxyde $\text{Ga}(\text{OH})_3$. La solubilité de l'oxyhydroxyde GaOOH n'a pas été représentée faute de données thermodynamiques. Selon l'auteur, il s'agit pourtant de l'espèce la plus stable en solution aqueuse à température ambiante.

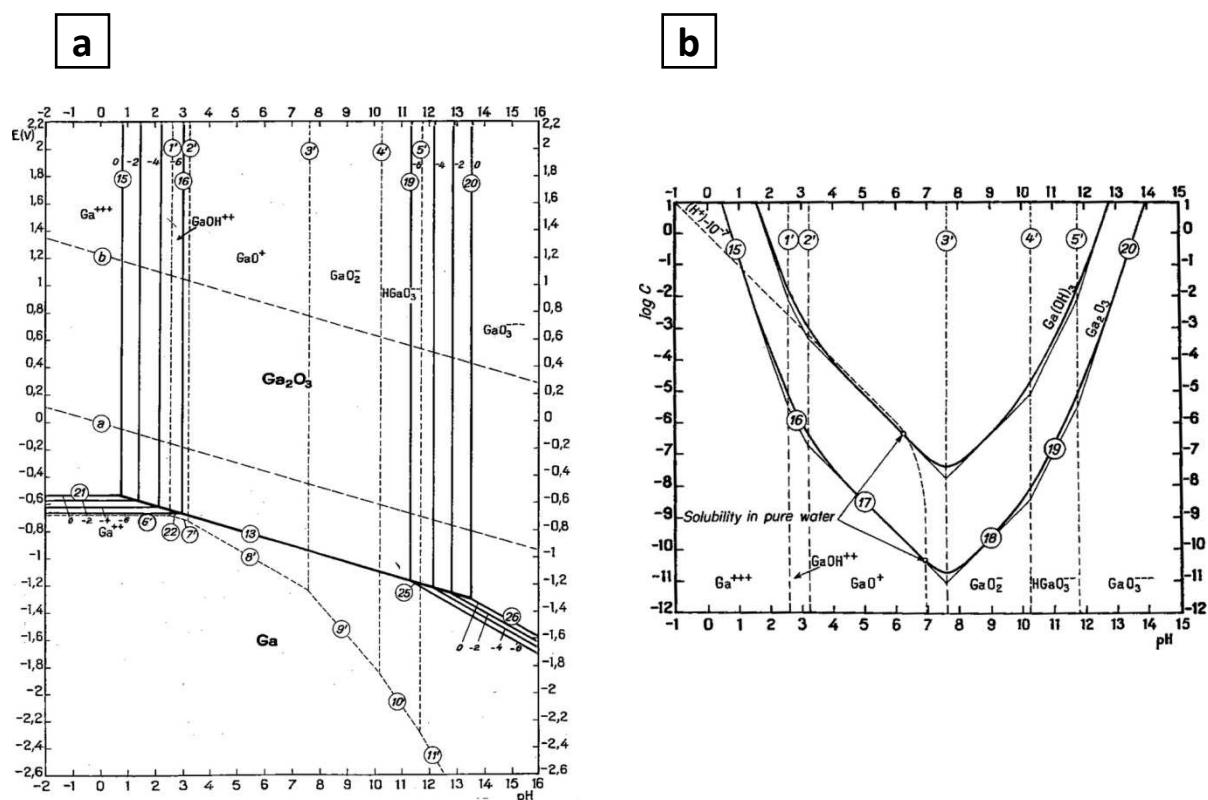


Figure III-4: (a) Diagramme potentiel-pH à l'équilibre du système gallium-eau, à 25°C (le potentiel est exprimé en V/ENH) ; (b) Diagramme de solubilité des oxydes de gallium [119].

Diagramme Potentiel-pH de l'azote [119]

L'élément azote peut être trouvé sous forme de substances solides, liquides, dissoutes ou gazeuses. Son degré d'oxydation peut varier de -III pour l'ammoniaque NH_3 , à +VII pour l'acide pernitrique (ou perazotique) HNO_4 .

La Figure III-5 représente le diagramme potentiel-pH de l'azote. Les espèces présentes sont les suivantes (le nombre d'oxydation de chaque espèce est indiqué entre parenthèse) :

- Espèces dissoutes : l'ammoniaque NH_4OH et l'ion ammonium NH_4^+ (-III), l'acide nitreux HNO_2 (+III), l'ion nitrite NO_2^- (+III), l'acide nitrique HNO_3 (+V) et l'ion nitrate NO_3^- (+V) ;

- Espèces gazeuses : l'ammoniaque NH_3 (-III), le diazote (0), le protoxyde d'azote N_2O (+I), le monoxyde d'azote NO (+II), le dioxyde d'azote NO_2 (+IV) et le peroxyde d'azote N_2O_4 (+IV).

D'autres espèces auraient pu être représentées, mais elles ont été supprimées sur ce diagramme afin d'en faciliter la lecture.

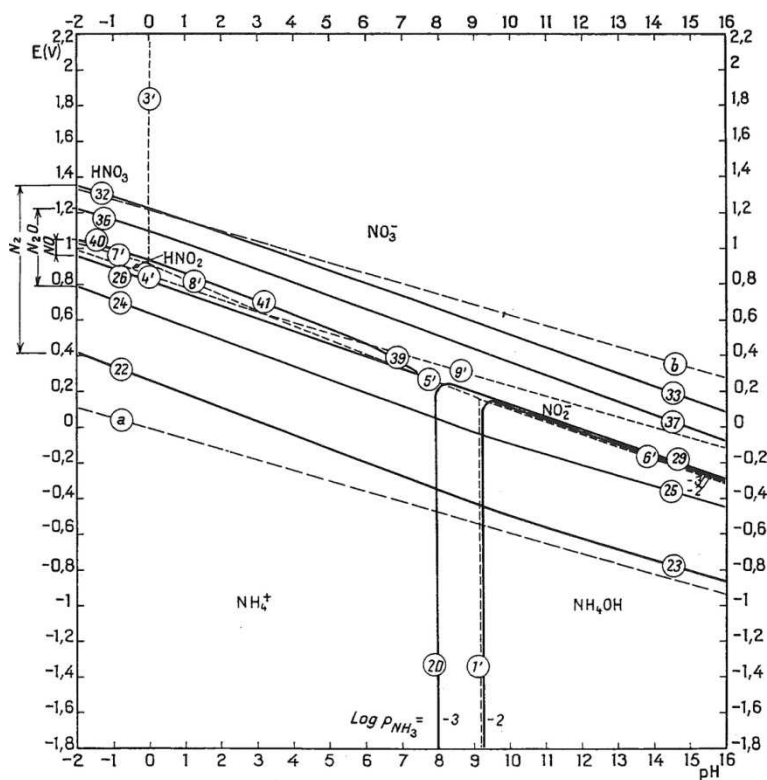


Figure III-5 : Diagramme potentiel-pH à l'équilibre du système azote-eau, à 25°C [119]. Le potentiel est exprimé en V/ENH.

Le diagramme potentiel-pH de l'azote donne de précieuses informations sur les aspects thermodynamiques de cet élément. On voit ainsi que la réduction des nitrates peut se faire selon des mécanismes très variés, avec de nombreux intermédiaires réactionnels envisageables et une quantité importante de sous-produit de degré d'oxydation différents, rendant ce système très complexe à étudier.

Dans cette étude sur l'électrodepôt d'oxydes mixtes de cuivre, indium gallium, le pH initial de l'électrolyte doit être inférieur à 2,2 afin d'éviter la précipitation d'oxyde d'indium et de gallium. Comme ce type de dépôt repose sur l'augmentation locale du pH à la surface de la cathode, par l'intermédiaire de la réduction des nitrates, toutes les réactions de réduction des nitrates à la fois en milieu acide, mais aussi neutre et basique, doivent être envisagées. Les plus vraisemblables d'entre elles sont répertoriées dans le Tableau III-1, avec la valeur de leur potentiel standard et apparent.

Tableau III-1 : Réactions de réduction électrochimique des nitrates et potentiels d'oxydoréduction correspondants.

Réactions	Evolution du degré oxydation	H ⁺ /e ⁻	E° (V/ESM) [94]	E _{app} (V/ESM)	Réaction N°
$NO_3^- + 3 H^+ + 2 e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+V → +III	1,5	0,282	0,282 - 0,0886 pH	(R. III-17)
$NO_3^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$	+V → +III	1	0,186	0,186 - 0,0591 pH	(R. III-3)
$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O$	+V → +II	1,33	0,297	0,297- 0,0788 pH	(R. III-18)
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	+III → +II	1	0,327	0,327- 0,0591 pH	(R. III-19)
$NO_2^- + 2 H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	+III → +II	2	0,519	0,519-0,1182 pH	(R. III-20)
$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- \rightarrow NH_4^+ + 3 H_2O$	+V → -III	1,25	0,222	0,222 - 0,0739 pH	(R. III-21)
$HNO_2 + 7 H^+ + 6 e^- \rightarrow NH_4^+ + 2 H_2O$	+III → -III	1,17	0,202	0,202- 0,0689pH	(R. III-22)
$NO_2^- + 8 H^+ + 6 e^- \rightarrow NH_4^+ + 2 H_2O$	+III → -III	1,33	0,235	0,235- 0,0788 pH	(R. III-23)
$NO + 6 H^+ + 5 e^- \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	+II → -III	1,2	0,178	0,178- 0,0709 pH	(R. III-24)

Electrolyte de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium

Dans un électrolyte de nitrate de sodium, de cuivre, d'indium et de gallium, le cuivre, l'indium et le gallium peuvent se déposer par réduction ou par précipitation consécutive de la réduction des nitrates. Les réactions d'oxydoréduction correspondantes sont répertoriées dans le Tableau III-2, en plus des réactions de réduction des nitrates (et composés dérivés, comme les nitrites et le monoxyde d'azote), déjà présentées dans le Tableau III-1.

La précipitation des oxydes de cuivre, d'indium et de gallium est présentée ici dans le cas de la réduction des nitrates en nitrites. L'ensemble des réactions de réduction des nitrates, des nitrites et du monoxyde d'azote présentées dans le Tableau III-1 peut également être envisagé.

Tableau III-2 : Réactions de réduction électrochimique envisageables dans un électrolyte de nitrate de cuivre, d'indium, et de gallium, et potentiels d'oxydoréduction correspondants.

Réactions	Evolution du degré d'oxydation	E° (V/ESM) [94]	Réaction N°
$Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$	+II \rightarrow 0	-0,318	(R. III-14)
$In^{3+} + 3 e^{-} \rightarrow In$	+III \rightarrow 0	-0,996	(R. III-15)
$Ga^{3+} + 3 e^{-} \rightarrow Ga$	+III \rightarrow 0	-1,207	(R. III-16)
$Cu^{2+} + NO_3^{-} + 2 e^{-} \rightarrow CuO + NO_2^{-}$		-0,008	(R. III-25)
$\frac{2}{3}In^{3+} + NO_3^{-} + H_2O + 2 e^{-} \rightarrow \frac{2}{3}In(OH)_3 + NO_2^{-}$		0,076	(R. III-26)
$\frac{2}{3}Ga^{3+} + NO_3^{-} + \frac{1}{3}H_2O + 2 e^{-} \rightarrow \frac{2}{3}GaOOH + NO_2^{-}$		0,113	(R. III-27)

La Figure III-6 représente les potentiels standards de dépôt du Cu, de l'In, et du Ga sous forme métallique, ou sous forme d'oxydes lors de la réduction des nitrates en nitrites, présentés dans le Tableau III-1. Cette figure souligne la facilité de déposer les trois éléments simultanément sous forme d'oxydes, comparée aux métaux. L'augmentation du pH consécutive à la réduction des nitrates repousse la réduction des nitrates à des potentiels plus négatifs (-0,405 V/ESM), ainsi que celle des protons en H₂.

Finalement, le dépôt d'oxyde peut se faire à des potentiels bien supérieurs à la réduction des protons en dihydrogène.

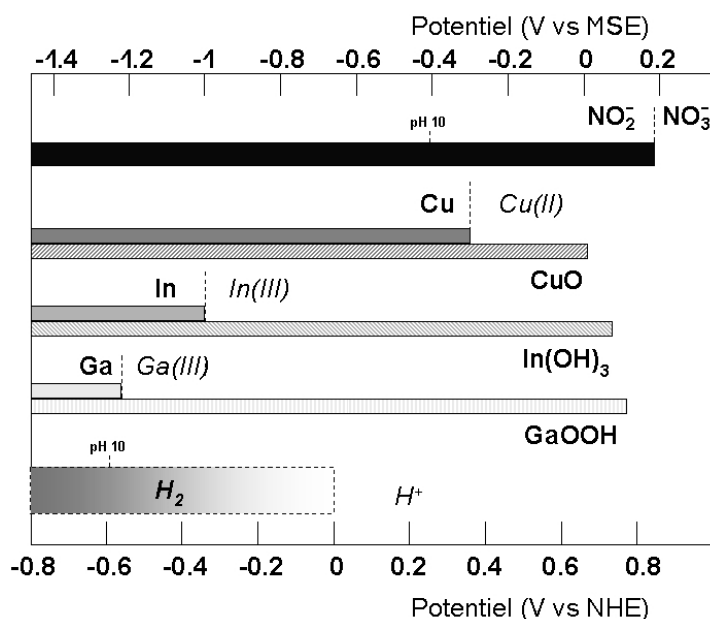
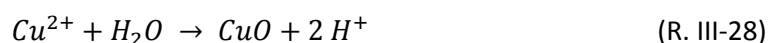


Figure III-6 : Diagramme comparatif des potentiels standards de dépôt du Cu, de l'In, et du Ga sous forme métallique, ou sous forme d'oxydes lors de la réduction des nitrates en nitrites.

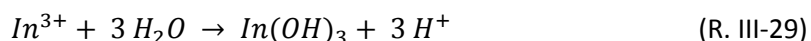
3.2. Chimie des systèmes étudiés

La Figure III-7 présente les diagrammes de spéciation du Cu(II), de l'In(III) et du Ga(III) en fonction du pH, pour une gamme de pH comprise entre 0 et 14 dans un électrolyte contenant 100 mM de nitrate de sodium, à température ambiante.

Dans le cas d'un électrolyte composé de 12 mM de nitrate de cuivre et 100 mM de nitrate de sodium (Figure III-7-a), l'ion Cu^{2+} est majoritaire jusqu'à pH 5 et se trouve partiellement complexé avec les ions nitrates sous la forme de CuNO_3^+ (environ 10 % du Cu(II)). Au delà de pH 5, l'oxyde de cuivre CuO précipite selon la réaction (R. III-34) et devient l'espèce prédominante. Cet oxyde commence à se solubiliser très faiblement sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ à partir de pH 13 (à peine 10% de $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ à pH 14).



Dans le cas d'un électrolyte composé de 15 mM de nitrate d'indium et 100 mM de nitrate de sodium (Figure III-7-b), seul l'ion In^{3+} est présent en dessous de pH 2. Le complexe $\text{In}_3(\text{OH})_4^{5+}$ se forme à partir de pH 2, au détriment de l'ion In^{3+} , avec un maximum de 90% à pH 3. A partir de pH 3, l'hydroxyde d'indium précipite selon la réaction (R. III-35) et devient l'espèce prédominante. Cet hydroxyde commence à se solubiliser très faiblement sous forme de $\text{In}(\text{OH})_4^-$ à partir de pH 13 (à peine 10 % de $\text{In}(\text{OH})_4^-$ à pH 14).



Dans le cas d'un électrolyte composé de 5 mM de nitrate de gallium et 100 mM de nitrate de sodium (Figure III-7-c), seul l'ion Ga^{3+} est présent en dessous de pH 2. A partir de pH 2,2, l'oxyhydroxyde de gallium précipite selon la réaction (R. III-36) et devient l'espèce prédominante. Cet oxyhydroxyde commence à se solubiliser sous forme de $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ à partir de pH 9. Cette espèce devient l'espèce prédominante dès pH 11,3.



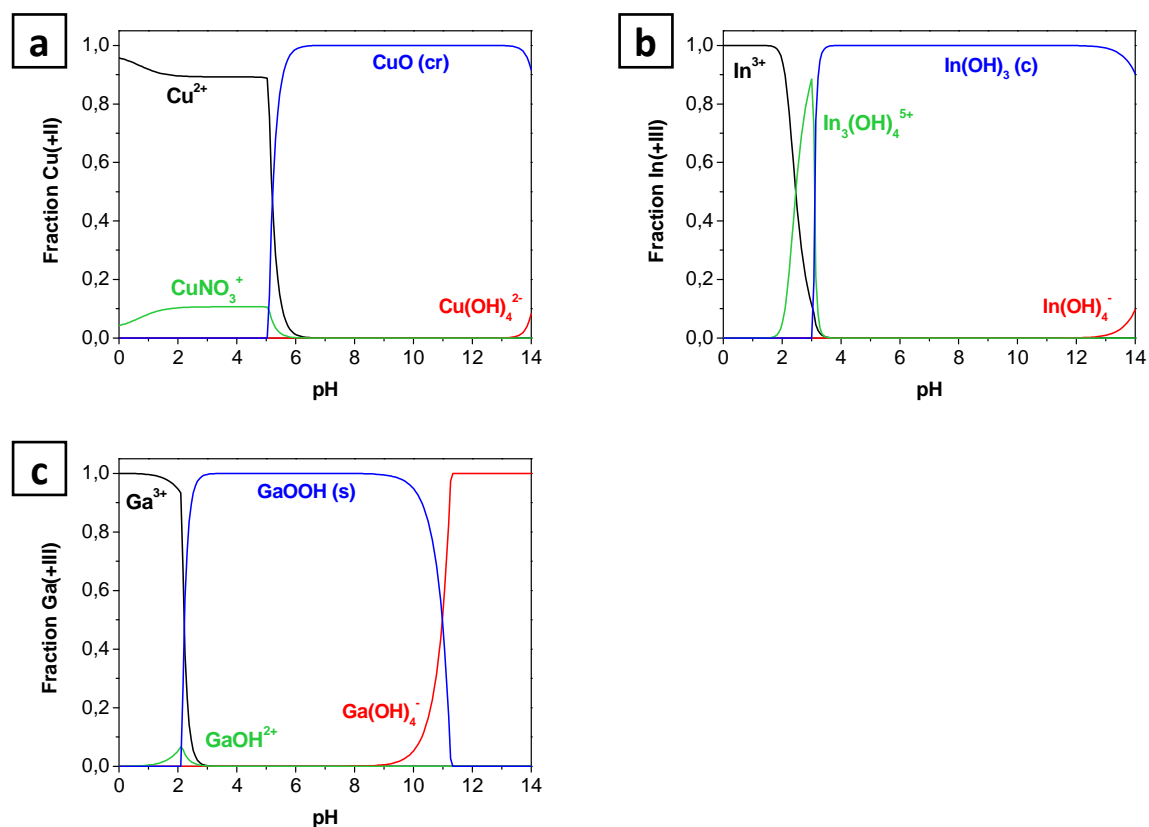


Figure III-7 : Diagrammes de spéciation du cuivre, de l'indium et du gallium pour un électrolyte composé de 100 mM de nitrate de sodium et de 12 mM de nitrate de cuivre (a), 15 mM de nitrate d'indium (b), 5 mM de nitrate de gallium (c), à température ambiante.

Lorsque les trois sels métalliques (nitrates de cuivre, d'indium et de gallium) sont présents simultanément dans l'électrolyte, dans les mêmes proportions que celles étudiées ci-dessus, les diagrammes de spéciation n'évoluent pratiquement pas. De façon générale, les pH de précipitation et de solubilisation des différents oxydes (CuO , In(OH)_3 et GaOOH) sont plus faibles de 0,1 à 0,2 unités de pH. Dans le cas du diagramme de spéciation du Cu(II) en présence du nitrate d'indium et de gallium, représenté sur la Figure III-8, on note une légère augmentation du complexe CuNO_3^+ qui atteint jusqu'à 13 %, et l'apparition du composé mixte nitrate-hydroxyde $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$ à la limite du pH de précipitation de l'oxyde de cuivre. La présence de ce composé dépend de la force ionique de l'électrolyte, plus importante lorsque les trois sels métalliques sont présents en solution. De même, l'augmentation de la concentration en Cu(II) et/ou en ions nitrates augmente la plage de stabilité de ce composé. Dans la gamme de concentration étudiée pour cet électrolyte, le domaine de stabilité de ce composé est très restreint et la quantité maximale pouvant être atteinte reste très faible. Notons que la notation $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$ donnée par le logiciel est ancienne et que la notation $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ est plus généralement utilisée [121]–[123].

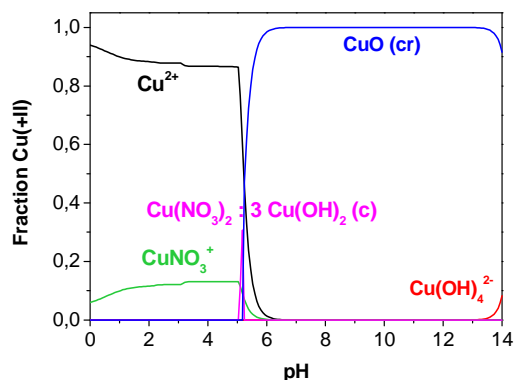


Figure III-8 : Diagramme de spéciation du cuivre dans un électrolyte composé de 12 mM de nitrate de cuivre, 15 mM de nitrate d'indium, 5 mM de nitrate de gallium et 100 mM de nitrate de sodium, à température ambiante.

De cette étude chimique de l'électrolyte de nitrates de cuivre, d'indium, de gallium et de sodium, il ressort que l'électrolyte doit être acidifié à un pH au moins inférieur à 2,2. Au delà, l'oxyhydroxyde de gallium GaOOH risque de précipiter au sein de l'électrolyte. L'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ et l'oxyde de cuivre CuO précipiteront pour un pH supérieur à 3 et 5, respectivement.

La Figure III-9 montre le diagramme de solubilité de l'oxyde de cuivre CuO, d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ et de gallium GaOOH, pour un électrolyte composé de 100 mM de nitrate de sodium, 12 mM de nitrate de cuivre, 15 mM de nitrate d'indium et 5 mM de nitrate de gallium, à température ambiante. Lors de l'électrolyse de cette solution, une augmentation locale de pH devrait donc permettre de déposer GaOOH, $\text{In}(\text{OH})_3$ et le cuivre métallique si le pH atteint est compris entre 2,5 et 5,5 environ. Pour des pH supérieurs, l'oxyde de cuivre CuO pourra se déposer. Si le pH dépasse 10,3, GaOOH ne pourra plus précipiter. S'il est déjà présent dans le dépôt, il risque également de se solubiliser.

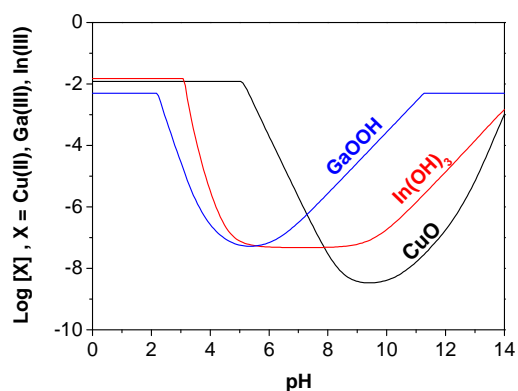


Figure III-9 : Diagramme de solubilité des ions Cu(II), In(III) et Ga(III), pour un électrolyte composé de 100 mM de nitrate de sodium, 12 mM de nitrate de cuivre, 15 mM de nitrate d'indium et 5 mM de nitrate de gallium, à température ambiante.

4. Etude bibliographique

4.1. Réduction des nitrates

La réduction électrochimique des nitrates est un thème largement détaillé dans la littérature. Elle est étudiée dans le cadre de la décontamination des eaux usées et potables, mais également comme moyen de production de composés azotés industriels comme l'ammoniaque, l'hydroxylamine ou le protoxyde d'azote.

Le but des études réalisées est d'identifier les matériaux d'électrode ayant une forte activité pour la réduction des nitrates, et une forte sélectivité pour le produit final recherché (N_2 pour la dénitrification de l'eau, NH_3 pour la production d'ammoniac...).

Réduction catalytique

Les travaux sur la réduction électrochimique des nitrates sont en grande partie inspirés par les travaux sur la catalyse hétérogène, déjà développés dans le cadre de la dénitrification de l'eau [124]–[128]. Ce type de réduction nécessite la présence d'un agent réducteur dans la solution, comme l'hydrogène ou l'acide formique [127], contrairement à la réduction électrochimique où les électrons assurent la réduction. Ainsi, le mécanisme de réduction des nitrates établis par Warna *et al.* [128] est repris dans de nombreuses publications sur sa réduction électrochimique. Le mécanisme général qu'il propose, établis à partir d'une étude sur un catalyseur Pd-Cu supporté sur Al_2O_3 , est représenté sur la Figure III-10.

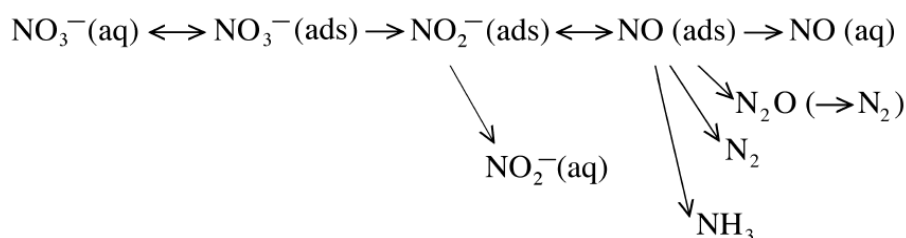


Figure III-10 : Schéma réactionnel de la réduction catalytique des nitrates sur Pd-Cu/ Al_2O_3 [128].

La première étape est l'adsorption rapide et réversible des nitrates. La seconde étape est la réduction des nitrates en nitrites. Les nitrites peuvent alors se désorber ou continuer d'être réduits en NO, puis en d'autres produits comme N_2O , N_2 et NH_3 . Le NO serait l'intermédiaire clé de cette réduction, puisque de lui va dépendre la sélectivité de la réduction des nitrates.

Réduction électrochimique

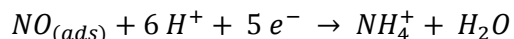
De nombreux matériaux d'électrode monométalliques, comme Al [129], Ni [130], Pt et Pd [131], Cu [129]–[134] etc. ou plurimétalliques, comme Sn/Cu [129], Pd/Cu [135], [136] etc. ont été étudiés pour la réduction électrochimique des nitrates. Chacun de ces matériaux présente une activité et une sélectivité différente pour la réduction des nitrates.

Ainsi, Dima *et al.* [131] ont étudié la réduction des nitrates sur plusieurs métaux de transition et ont établi l'échelle d'activité suivante pour ses éléments :

Rh > Ru > Ir > Pd et Pt

Ils ont confirmé la réduction des nitrates en nitrites comme étant l'étape cinétiquement déterminante, la formation de NO adsorbé, et l'absence significative de désorption de NO₂⁻ et NO. En l'absence de NO en solution, N₂ et N₂O ne peuvent être formés et ne sont pas détectés en solution.

Le NO, fortement adsorbé sur ces métaux, peut alors être réduit en NH₄⁺ selon la réaction (R. III-24) :



En travaillant sur d'autres matériaux d'électrode, comme Cu, Zn, Al, Pb, Sn₈₅Cu₁₅, Polatides et Kyriacou [129] ont pu détecter la présence de NO₂⁻, NH₃, N₂, NO et NO₂ après une durée d'électrolyse prolongée, avec une faible sélectivité pour NO et NO₂.

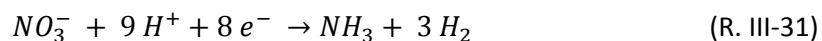
Plus généralement, la réduction électrochimique des nitrates dépend de nombreux paramètres, en plus des matériaux d'électrodes, comme le potentiel de réduction [129], [131], [134], [136], la présence de certains ions dits électro-inactifs en solution comme les ions halogénures [132], [133], [135], [137] ou des oxyanions [133], [135], le pH [133]–[135], [138], la durée d'électrolyse [136].

Le cuivre semble particulièrement présent comme matériaux d'électrode pour la réduction des nitrates [130], [131], [133], [134], [137]–[141]. Faisant partie des espèces déposées lors du procédé étudié, à un degré d'oxydation pouvant aller de 0 à +II, il est particulièrement intéressant d'étudier la réduction des nitrates sur ce matériau.

Réduction électrochimique sur électrode de cuivre :

La réduction des nitrates est fortement dépendante du pH, et la majorité des études réalisées sur électrode de cuivre ont été menées soit en milieu fortement acide [131]–[133], [135], [137], soit fortement basique [130], [134], [139]–[141]. Seuls quelques travaux ont été effectués en milieu neutre [138], [142]. Dans le système que nous allons étudier, la réduction des nitrates est destinée à augmenter le pH à la surface de l'électrode. Aussi, il nous semble nécessaire de présenter les résultats majeurs obtenus en milieu acide et basique.

En milieu acide, les travaux réalisés par Pletcher et Poorabedi [133] ont mis en évidence une forte sélectivité du Cu pour la production d'ammoniac. Des mesures par voltampérométrie cyclique et l'utilisation de l'équation de Levich ont permis de montrer que le processus de réduction était limité par la diffusion. Lorsque la concentration en protons est en large excès, leurs résultats montrent que la réduction des nitrates se fait selon la réaction :



De Vooy *et al.* [135] ont détecté la présence de NO en solution lors de la réduction des nitrates, mais n'ont détecté ni N₂O, ni N₂. Ils proposent alors un mécanisme de réduction en plusieurs étapes, représenté sur la Figure III-10.

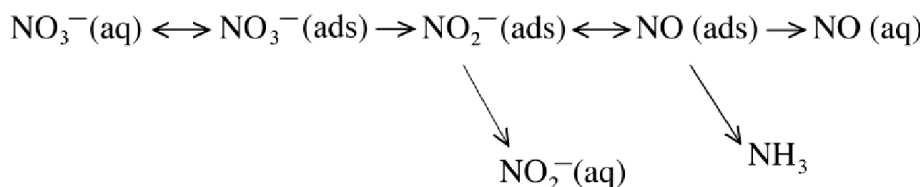
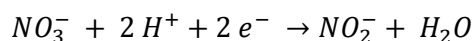


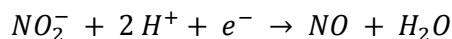
Figure III-11 : Schéma réactionnel de la réduction électrochimique des nitrates sur cuivre en milieu acide selon De Vooy *et al.* [135].

La première étape correspond à un processus rapide et réversible d'adsorption des nitrates à la surface du cuivre. Une fois adsorbé, ils sont réduits en nitrites selon la réaction (R. III-3) :



Cette étape semble être l'étape cinétiquement déterminante du processus de réduction global.

Une partie des nitrites adsorbés peut alors diffuser dans la solution alors que l'autre partie est réduite en monoxyde d'azote selon la réaction (R. III-20) :



A son tour, le monoxyde d'azote peut se désorber dans la solution, ou être réduit en NH₃ si le potentiel de réduction est suffisant.

La désorption du monoxyde d'azote est expliquée par sa faible valeur de chimisorption sur le cuivre, de l'ordre de 80-100 kJ/mol [143].

En faisant la somme de ces équations, on retrouve bien le mécanisme global proposé par Pletcher et Poorabedi [133]. Les expériences réalisées par De Vooy *et al.* [135] permettent de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels. La forte sélectivité pour l'ammoniaque, lors des expériences réalisées par Pletcher et Poorabedi, s'explique par l'application d'un potentiel suffisamment négatif pour favoriser une réduction rapide des nitrites et du monoxyde d'azote.

En milieu basique, Reyter *et al.* [134] ont identifié un mécanisme de réduction des nitrates en trois étapes, et proposent le schéma réactionnel représenté sur la Figure III-12.

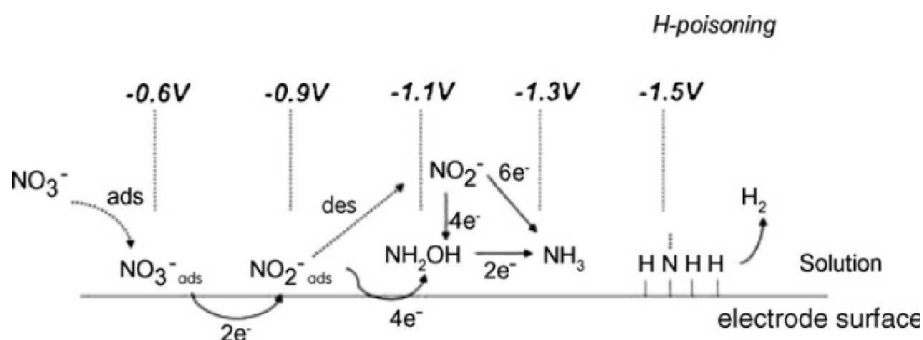
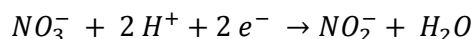


Figure III-12 : Schéma réactionnel de la réduction électrochimique des nitrates sur cuivre en milieu basique [134]. Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode Hg/HgO.

La première réaction est l'adsorption des nitrates, suivie de leur réduction en nitrites selon la réaction (R. III-3) :



Ils identifient cette réaction comme étant l'étape cinétiquement déterminante de la réduction globale des nitrates.

La deuxième étape est la réduction des ions nitrites en hydroxylamines selon la réaction :



Les auteurs n'ont pas pu identifier l'hydroxylamine après des durées d'électrolyse prolongées et l'identifient comme un intermédiaire réactionnel à courte durée de vie. Cette observation avait déjà été suggérée par Cattarin [140].

A des potentiels plus négatifs, les ions nitrites sont finalement réduits en ammoniac selon la réaction :

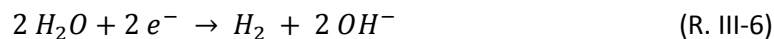


4.2. Electrodépôt d'oxyde d'indium

Dans la littérature, de nombreux articles développent la synthèse en voie humide de l'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$. On retrouve le plus souvent la méthode sol-gel [144]–[146], et seulement quelques articles sur l'électrodépôt [147], [148]. L'oxyde d'indium In_2O_3 est obtenu par calcination de l'hydroxyde d'indium.

Ho *et al.* [148] ont réalisé un dépôt de $\text{In}(\text{OH})_3$ dans un électrolyte 0,01 M de sulfate d'indium $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Ils identifient trois réactions lors de la polarisation cathodique :





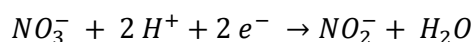
qui permettraient la précipitation de l'hydroxyde d'indium par augmentation locale du pH selon la réaction (4) :



Après calcination à 300°C puis 500°C, ils obtiennent l'oxyhydroxyde d'indium InOOH et l'oxyde d'indium In₂O₃, respectivement.

Un dépôt de 10 minutes, suivi d'une calcination à 550°C leur permet d'obtenir une couche homogène de In₂O₃ de 100 nm d'épaisseur.

Chu *et al.* [147] a démontré la possibilité de déposer de l'oxyde d'indium sous différentes morphologies par simple contrôle des paramètres électrochimiques lors d'un électrodépôt réalisé en milieu nitrate, pour des concentrations en nitrate d'indium In(NO₃)₃ comprises entre 8 et 50 mM. Ils proposent un mécanisme en deux temps, avec tout d'abord la réduction des nitrates selon la réaction (R. III-3) qui engendre une augmentation locale du pH :



suivie de la précipitation de l'hydroxyde d'indium selon la réaction (R. III-35).

En faisant varier la concentration de l'électrolyte, sa température, le potentiel de dépôt et sa durée, ils obtiennent de l'hydroxyde d'indium sous différentes formes nanostructurées (cubes, bâtonnets, sphères creuses, feuillets...).

4.3. Electrodeposition d'oxyde de gallium

Dans la littérature, de nombreux articles développent la synthèse en voie humide de l'oxyhydroxyde de gallium GaOOH. On retrouve majoritairement la méthode sol-gel [149]–[151], mais aucun article sur l'électrodépôt.

Ce sujet a néanmoins été traité dans le cadre d'un stage réalisé au Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (LECA), devenu le Laboratoire d'électrochimie, chimie des interfaces et modélisation pour l'énergie (LECIME) [152]. L'auteur a montré qu'il était possible de déposer de l'oxyde de gallium à partir d'une solution 2 mM en sulfate de gallium saturée en oxygène, à un pH égal à 3. Le dépôt se fait par réduction de l'oxygène selon la réaction (R. III-30), qui permettrait la précipitation d'un oxyde de gallium hydraté (l'hydroxyde Ga(OH)₃ ou l'oxyhydroxyde GaOOH). La nature exacte de l'oxyde n'a pu être identifiée.

5. Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique

Dans cette partie, le comportement électrochimique des différents constituants de l'électrolyte est étudié sur une électrode de molybdène et de cuivre, ainsi que les interactions possibles pouvant se produire lors de l'électrodépôt.

5.1. Etude préliminaire sur la réduction des nitrates en milieu acide sur électrode de molybdène et de cuivre

5.1.1. Conditions expérimentales

Les électrolytes étudiés dans cette partie sont composés d'une solution 0,1 M de perchlorate de sodium acidifié à pH 1,8 avec de l'acide perchlorique concentré (70 %, soit 10 M), seul, ou en mélange avec 0,1 M de nitrate de sodium.

Nous allons étudier par voltampérométrie leur comportement sur une électrode de molybdène et sur une électrode de cuivre. Le perchlorate de sodium étant un sel électro-inactif, son utilisation va permettre de décorrélérer l'oxydoréduction des nitrates de celle de l'eau.

5.1.2. Etude en milieu perchlorate sur une électrode de molybdène ou de cuivre

La Figure III-13 présente des voltampérogrammes enregistrés sur une électrode de molybdène ou de cuivre immergée dans l'électrolyte 0,1 M de NaClO_4 , pour une vitesse de rotation de l'EDT de 0 et 100 rpm.

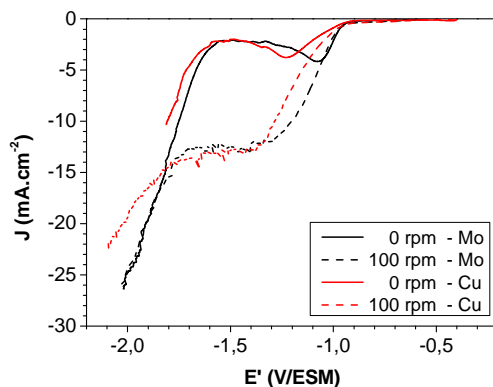


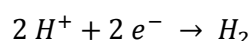
Figure III-13 : Voltampérogrammes obtenus sur une électrode de Mo (en noir) et de cuivre (en rouge) dans l'électrolyte 0,1 M de NaClO_4 , pour une vitesse de rotation de l'EDT de 0 et 100 rpm (trait plein et pointillés, respectivement).

A une vitesse de rotation de l'EDT donnée, les voltampérogrammes ont une allure semblable, qu'ils soient enregistrés sur Mo ou sur Cu. Lors du balayage aller, la densité de courant est très faible, jusqu'à l'apparition d'une première vague de réduction à partir de $-0,9$ V/ESM. Celle-ci est suivie d'un plateau de réduction, puis d'une deuxième vague de réduction à partir de $-1,57$ V/ESM, à 0 rpm, et $-1,73$ V/ESM, à 100 rpm. La densité de courant de plateau est identique sur chaque électrode pour les deux vitesses de rotation, avec une densité de courant comprise entre -4 et $-1,5$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0 rpm

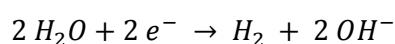
(pseudo-plateau), et de l'ordre de $-12,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 100 rpm. On note l'apparition d'un dégagement gazeux à la surface des deux électrodes dès le plateau de réduction.

La différence entre ces voltampérogrammes est marquée par une cinétique de réduction différente selon le matériau d'électrode. En effet, les vagues de réduction débutent au même potentiel sur Mo et Cu, mais l'augmentation de la densité de courant est plus rapide sur Mo. Ainsi, à 0 rpm, le premier pic de réduction est atteint à $-1,05 \text{ V/ESM}$ sur Mo contre $-1,23 \text{ V/ESM}$ sur Cu. De même, à 100 rpm, le premier pic de réduction est atteint à $-1,28 \text{ V/ESM}$ sur Mo contre $-1,37 \text{ V/ESM}$ sur Cu.

Le perchlorate de sodium est un sel support électro-inactif dans la gamme de potentiel exploré. On peut donc attribuer la première vague à la réduction des protons en dihydrogène selon la réaction (R. III-5) :



et la deuxième vague à la réduction de l'eau selon la réaction (R. III-6) :



D'après les remarques faites d'après la Figure III-1, on s'attendait à une cinétique de réduction des protons plus importante sur Cu que sur Mo. L'observation de cette situation inverse peut être liée à l'état de surface différent des deux matériaux, obtenus par deux méthodes très différentes (l'électrodeposition pour le cuivre, la pulvérisation cathodique pour le Mo).

5.1.3. Etude en milieu perchlorate et nitrate sur une électrode de molybdène

La Figure III-14 présente des voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode de Mo immergée dans l'électrolyte $0,1 \text{ M}$ de NaClO_4 sans NaNO_3 (détaillé dans le paragraphe ci-dessus) ou avec $0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 , pour une vitesse de rotation de l'EDT de 0 et 100 rpm.

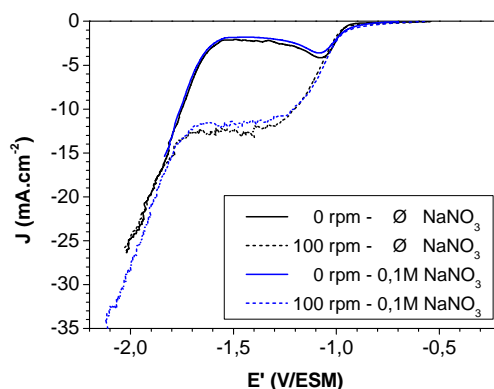


Figure III-14 : Voltampérogrammes obtenus sur une électrode de Mo dans l'électrolyte de NaClO_4 avec (en bleu) et sans (en noir) NaNO_3 , pour une vitesse de rotation de l'EDT de 0 et 100 rpm (traits pleins et pointillés, respectivement).

Les voltampérogrammes se superposent aussi bien à 0 qu'à 100 rpm, en présence et en absence de nitrates. On observe le même dégagement gazeux à la surface du Mo dans les deux cas. Ces observations indiquent que les ions nitrates ne sont pas, ou très peu, réduits sur une électrode de Mo (dans la gamme de potentiel étudié), et les mécanismes de réductions mis en jeu en présence de nitrates sont normalement les mêmes qu'en milieu perchlorate seul.

5.1.4. Etude en milieu perchlorate et nitrate sur une électrode de cuivre

La Figure III-15 présente des voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode de Cu immergée dans l'électrolyte 0,1 M de NaClO_4 sans NaNO_3 (détaillé dans le paragraphe ci-dessus) ou avec 0,1 M de NaNO_3 , pour une vitesse de rotation de l'EDT de 0 et 100 rpm.

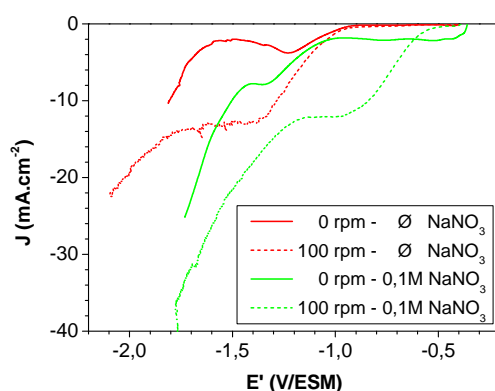


Figure III-15 : Voltampérogrammes obtenus sur une électrode de Cu dans l'électrolyte de NaClO_4 avec (en vert) et sans (en rouge) NaNO_3 , pour une vitesse de rotation de l'EDT de 0 et 100 rpm (trait plein et pointillés, respectivement).

La présence de 0,1 M de nitrates a un effet remarquable sur les voltampérogrammes. Un courant de réduction apparaît dès -0,36 V à 0 rpm et -0,5 V/ESM pour 100 rpm, contre -0,9 V/ESM en milieu perchlorate seul. Cela confirme l'effet catalytique du cuivre sur la réduction des nitrates évoqué dans l'étude bibliographique du paragraphe Chapitre III.4.1.

Les mécanismes mis en jeu seront plus amplement développés par la suite.

5.2. Electrolyte de nitrate de sodium sur électrode de molybdène ou de cuivre

5.2.1. Conditions expérimentales

L'électrolyte étudié dans cette partie est composé d'une solution 0,1 M de nitrate de sodium NaNO_3 acidifiée à pH 1,8 par ajout d'acide nitrique concentré HNO_3 (65 %, soit 14,4 M). Aucun bullage d'Argon n'est effectué en début d'expérience, ce qui implique la présence d'oxygène en solution. A 20 °C et à pression atmosphérique, la concentration en oxygène dans une solution aqueuse saturée en air est de $2,5 \times 10^{-4}$ M (21 % d'oxygène dans l'air) d'après Pletcher *et al.* [153]. On utilisera l'appellation « électrolyte NaNO_3 » par la suite.

Son comportement sur une électrode de molybdène et sur une électrode de cuivre est étudié.

Afin d'éviter toute influence de variation de la composition de l'électrolyte ou de la nature de la surface des électrodes, qui peut se produire durant chaque expérience, l'électrolyte et l'électrode de travail sont renouvelés entre chaque expérience.

5.2.2. Etude sur électrode de molybdène

Description des voltampérogrammes

La Figure III-16 présente des voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode de Mo immergée dans l'électrolyte NaNO_3 pour différentes vitesses de rotation de l'EDT comprises entre 0 et 500 rpm, jusqu'à -1,5 V/ESM. Les voltampérogrammes complets sont représentés à gauche et les courbes aller à droite.

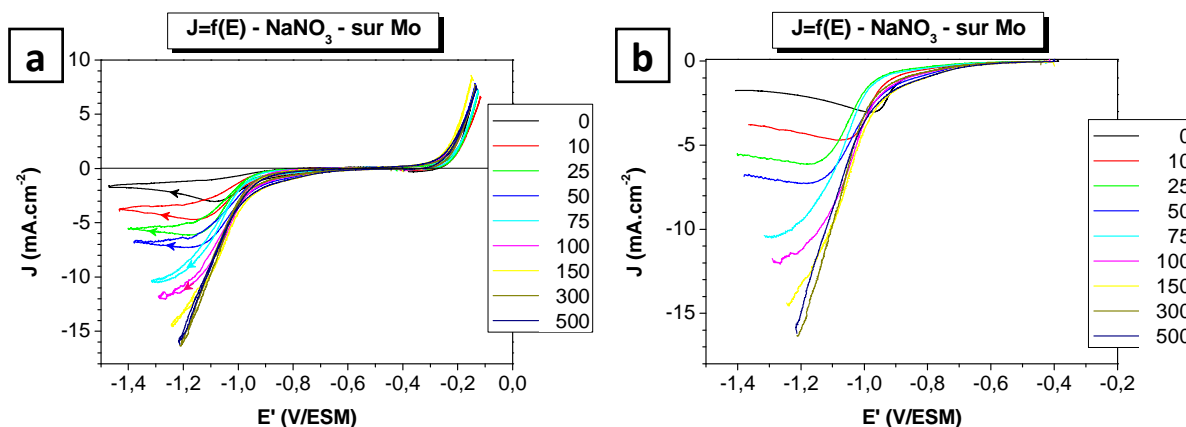


Figure III-16 : Voltampérogrammes obtenus sur une électrode de Mo dans l'électrolyte NaNO_3 pour des vitesses de rotation de l'EDT comprises entre 0 et 500 rpm. (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

Les densités de courant sont faibles entre le potentiel de circuit ouvert (-0,456 V/ESM) et -0,95 V/ESM. Néanmoins, on peut différencier deux zones : entre le potentiel de circuit ouvert et -0,6 V/ESM, les densités de courant sont sensiblement les mêmes, mais divergent de plus en plus quand le potentiel diminue à partir de -0,6 V/ESM jusqu'à -0,95 V/ESM. A partir de ce potentiel, les densités de courant augmentent rapidement avant d'atteindre un pseudo plateau. Celui-ci est défini par un pic de réduction suivi d'une diminution progressive et régulière de la densité de courant lorsque le potentiel diminue (pseudo-plateau). Le potentiel de pic semble diminuer avec l'augmentation de la vitesse de rotation, allant de -1,05 V/ESM pour une vitesse de rotation nulle, à -1,3 V/ESM pour 100 rpm. Au delà de cette vitesse, le domaine de potentiel exploré, et le phénomène de chute ohmique, ne permettent pas d'atteindre ce pic de réduction (cf. Chapitre II.3.3.3).

Afin de préciser l'allure générale de ces voltampérogrammes, une nouvelle acquisition a été réalisée à 100 rpm, jusqu'à -2,5 V/ESM (-2 V/ESM après correction de la chute ohmique). Le voltampérogramme correspondant est représenté sur la Figure III-17.

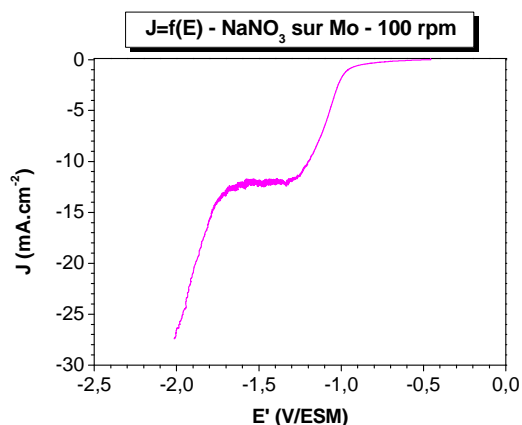


Figure III-17 : Courbe aller d'un voltampérogramme obtenu sur une électrode de Mo dans l'électrolyte NaNO_3 , à 100 rpm, jusqu'à un potentiel de -2,5 V/ESM.

Cette figure permet de confirmer que le voltampérogramme enregistré à 100 rpm atteint un plateau. Celui-ci atteint une valeur de $-12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre -1,3 et -1,6 V/ESM. Durant cette phase, on note l'apparition de bulles à la surface de l'électrode. Au delà de -1,6 V/ESM, le courant réaugmente très fortement.

Sur les courbes retours (entre -1,5 V/ESM et 0 V/ESM), la densité de courant est plus faible que lors du balayage aller, en particulier pour les faibles vitesses de rotation de l'EDT. A partir de -0,3 V/ESM, on note l'apparition d'un courant anodique indépendant de la vitesse de rotation.

Analyse des voltampérogrammes

La Figure III-16 montre que la densité de courant de plateau augmente avec la vitesse de rotation de l'EDT. Sur la Figure III-18, nous avons représenté l'évolution de la densité de courant limite au niveau du plateau de chaque voltampérogramme de la Figure III-16, à -1,3 V/ESM, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de Mo.

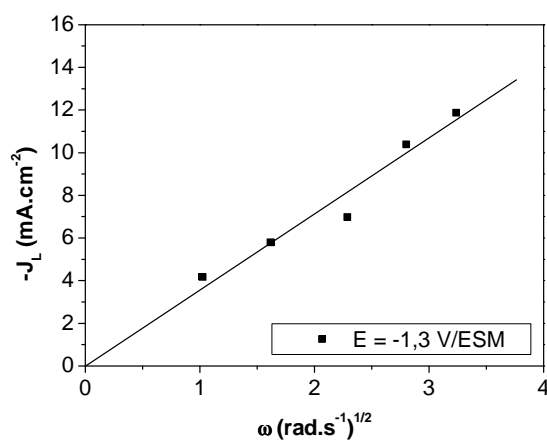


Figure III-18 : Evolution de la densité de courant limite obtenu à -1,3 V/ESM sur les voltampérogrammes de la Figure III-16 en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de Mo.

La densité de courant limite de réduction de l'électrolyte de nitrate de sodium sur Mo augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui montre que le processus de réduction est limité par la diffusion.

Dans l'étude préliminaire sur l'influence des nitrates lors de la voltampérométrie cyclique réalisée sur Mo en présence de perchlorate de sodium, présentée dans le Chapitre III.5.1.3, on a vu que les nitrates ne semblaient pas électro-actif sur électrode de Mo. Les différentes vagues et plateaux avaient été attribués à la réduction des protons et de l'eau selon les réactions (R. III-5) et (R. III-6), respectivement. Dans cette partie, seuls les ions nitrates sont présents, et le voltampérogramme enregistrés à 100 rpm a la même allure que celui enregistré en présence de perchlorate de sodium (Figure III-17 et Figure III-14, respectivement). La première vague de réduction et le plateau devraient donc correspondre à la réduction des protons en dihydrogène selon la réaction (R. III-5).

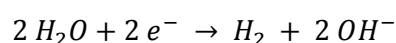
Dans cette hypothèse, on peut calculer le coefficient de diffusion des protons dans un électrolyte 0,1 M de nitrate de sodium acidifié à 0,1 M à l'aide de la Figure III-18 et de l'équation de Levich (Eq. II-23).

Pour la réduction des protons selon la réaction (R. III-5), le nombre d'électron n est égal à 1, la concentration en protons est égale à $10^{-4,8}$ mol.cm⁻³, et la viscosité cinématique est égale à 0,01 cm².s⁻¹ [95]. Avec une pente de $(-3,6 \pm 0,3)$ mA.s^{1/2}.cm⁻² calculée sur la Figure III-7, on trouve un coefficient de diffusion des protons égal à $(7,4 \pm 0,3) \times 10^{-5}$ cm².s⁻¹, ce qui est proche de la valeur de $9,31 \times 10^{-5}$ cm².s⁻¹ trouvée dans la référence [95]. L'écart entre ces deux valeurs peut être lié la différence d'électrolyte utilisé pour ces mesures.

La réduction observée peut donc bien être attribuée majoritairement à la réduction des protons selon la réaction (R. III-5), et le dégagement gazeux observé lors du balayage aller correspond à la formation de dihydrogène.

La différence notable des courants cathodiques entre -0,6 V/ESM et -0,95 V/ESM selon les vitesses de rotation suggèrent la présence d'un autre processus de réduction se déroulant avant et simultanément à la réduction des protons. Il pourrait s'agir de la réduction des nitrates en nitrites (réaction (R. III-3)), dont le potentiel standard apparent à pH 1,8 est égal à 0,079 V/ESM. De même, l'oxygène dissous initialement dans l'électrolyte, en très faible concentration, peut être réduit et être à l'origine du faible courant observé [153].

Au delà du plateau, l'augmentation brutale de la densité de courant traduit la réduction de l'eau selon la réaction (R. III-6) :



Lors du balayage retour, la densité de courant est inférieure à celle observée lors du balayage aller, probablement à cause d'une adsorption passivante des protons ou de l'hydrogène à la surface du Mo. Le pic anodique observé à partir de -0,4 V/ESM correspond à l'oxydation du molybdène.

5.2.3. Etude sur électrode de cuivre

Description des voltampérogrammes

La Figure III-19 montre des voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode de Cu immergée dans l'électrolyte NaNO_3 pour différentes vitesses de rotation de l'EDT comprises entre 0 et 500 rpm, jusqu'à -1,5 V/ESM. Les voltampérogrammes complets sont représentés à gauche et les courbes aller à droite. Afin de faciliter la description des courbes lors du balayage retour, la Figure III-21 présente l'agrandissement d'une sélection de voltampérogrammes de la Figure III-19-a.

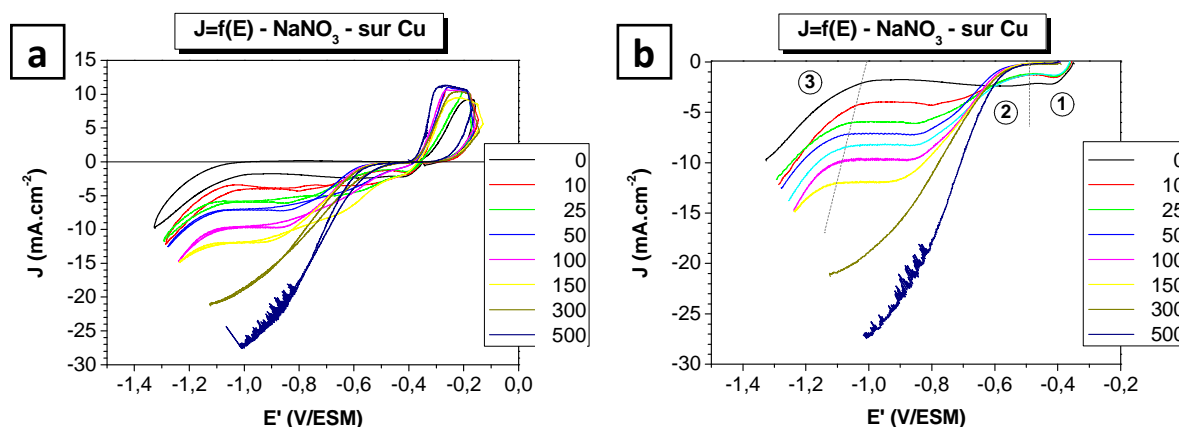


Figure III-19 : Voltampérogrammes obtenus sur une électrode de Cu dans l'électrolyte NaNO_3 pour des vitesses de rotation de l'EDT comprises entre 0 et 500 rpm. (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

Sur ces figures, on peut distinguer deux catégories de voltampérogrammes qui dépendent de la vitesse de rotation de l'EDT, et qui seront regroupés sous la dénomination « faibles » et « fortes » vitesses de rotation, pour 0-10-25 rpm et 50-100-150-300-500 rpm, respectivement. Ces deux catégories diffèrent par la présence d'un pic de réduction à -0,4 V/ESM pour les faibles vitesses de rotation (appelée par la suite première vague de réduction, notée 1), mais également par leur potentiel de circuit ouvert qui est d'environ -0,355 V/ESM et -0,400 V/ESM pour les faibles et les fortes vitesses de rotation, respectivement.

Dans les deux cas, une vague de réduction apparaît à partir de -0,45 V/ESM (appelée par la suite deuxième vague de réduction, notée 2) suivie d'un plateau. Le potentiel de pic correspondant semble diminuer avec l'augmentation de la vitesse de rotation, allant de -0,8 V/ESM pour une vitesse de rotation de 10 rpm, à -0,93 V/ESM pour 150 rpm. Au delà de cette vitesse, le domaine de potentiel exploré ne permet pas d'atteindre ce pic de réduction. Au delà de ce plateau la densité de courant augmente rapidement. Le potentiel de début de cette vague de réduction (appelée par la suite troisième vague de réduction, noté 3) semble diminuer avec l'augmentation de la vitesse de rotation, allant de -1 V/ESM pour une vitesse de rotation de 10 rpm, à -1,15 V/ESM pour 150 rpm.

Afin de préciser l'allure générale de ces voltampérogrammes, de nouvelles acquisitions ont été réalisées à 0 et 100 rpm, jusqu'à -2,5 V/ESM (-2 V/ESM après correction de la chute ohmique). Les voltampérogrammes correspondant sont représentés sur la Figure III-20.

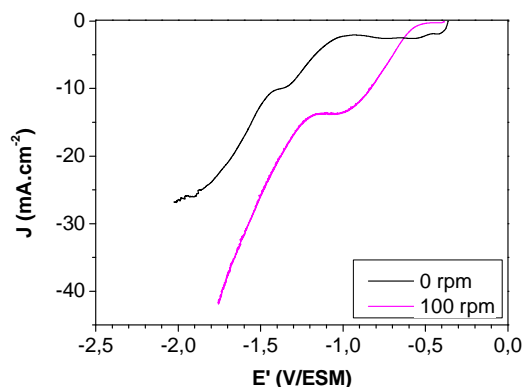


Figure III-20 : Courbes aller de voltampérogrammes obtenus sur une électrode de Cu dans l'électrolyte NaNO_3 , à 0 rpm (en noir) et à 100 rpm (en rose), jusqu'à un potentiel de -2,5 V/ESM.

D'après les observations faites sur la Figure III-19, on s'attendait à une augmentation monotone de la densité de courant avec la diminution de potentiel. C'est ce qui est observé sur la Figure III-20 pour une vitesse de rotation de 100 rpm. En revanche, un plateau apparaît à 0 rpm après la troisième vague de réduction, entre -1,35 et -1,42 V/ESM. Celui-ci disparaît avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'EDT.

Finalement, on retrouve les mêmes voltampérogrammes que ceux enregistrés à 0 et 100 rpm en milieu 0,1 M de perchlorate de sodium et 0,1 M de nitrate de sodium, dans le Chapitre III.5.1.4. L'origine des différentes vagues de réduction avait été attribuée à la présence des ions nitrates, mais les réactions de réductions mises en jeu doivent encore être identifiées.

Lors du balayage retour (Figure III-19-a et Figure III-21), la densité de courant à 0 rpm chute rapidement pour devenir nulle à partir de -1 V/ESM. Lorsque l'électrode tourne, les densités de courant sont très proches de celles mesurées à l'aller au début du balayage retour. Puis, on observe une hystérésis pour des potentiels supérieurs à -0,75 V/ESM environ et les densités de courant se retrouvent supérieures à celles observées à l'aller (Figure III-21). Le potentiel marquant le début d'hystérésis diminue avec la vitesse de rotation, passant de -0,68 V/ESM à 10 rpm, à -0,83 V/ESM à 150 rpm. Notons que ce phénomène est observé en particulier pour des vitesses de rotation intermédiaires, et tend à disparaître au delà de 150 rpm. A partir de -0,4 V/ESM, on observe un pic anodique de forte intensité.

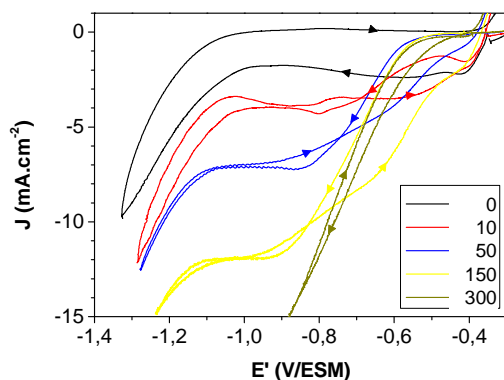
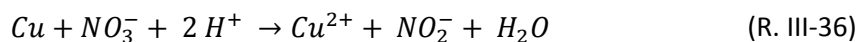


Figure III-21 : Agrandissement local des voltampérogrammes obtenus sur une électrode de Cu dans l'électrolyte NaNO_3 pour des vitesses de rotation de l'EDT de 0, 10, 50 et 150 rpm.

Analyse des voltampérogrammes

- Première vague de réduction : $-0,47 \text{ V/ESM} < E' < -0,35 \text{ V/ESM}$

En milieu acide et en présence de nitrate, il est connu que le cuivre se dissout [154]–[157]. Bae *et al.* [154] identifient les ions nitrites comme l'un des produits de cette réduction. El-Egamy *et al.* [157] ont identifié que la dissolution du cuivre à pH 2 dans une solution de nitrate de sodium passe par la formation de Cu^+ puis de Cu^{2+} . En considérant de ces résultats, on peut envisager la dissolution selon la suivante :



Les potentiels standards apparents des couples $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ et Cu^{2+}/Cu à pH 1,8, égaux à +0,122 et -0,318 V/ESM [94], respectivement, indiquent que cette réaction est thermodynamiquement possible.

En l'absence de rotation de l'EDT, ou pour une faible vitesse de rotation, des ions nitrites peuvent s'accumuler à proximité de la cathode lors de son immersion dans la solution, au tout début de l'expérience. La réduction des nitrites se produisant à un potentiel moins négatif que celle des nitrates [132], [158], la première vague de réduction peut être attribuée à la réduction des ions nitrites.

Lorsqu'on augmente la vitesse de rotation de l'EDT, les ions nitrites produits lors de la dissolution du cuivre sont évacués de la surface de l'électrode et dilués dans le volume de l'électrolyte. Leur concentration décroît donc rapidement avec la rotation de l'EDT. Ceci peut expliquer la différence de potentiel de circuit ouvert entre les « faibles » et « fortes » vitesses de rotation de l'EDT, et l'absence de pic de réduction pour les « fortes » vitesses de rotation.

- Deuxième vague de réduction : $-1 \text{ V/ESM} < E' < -0,47 \text{ V/ESM}$

La Figure III-19 montre que la densité de courant de plateau situé après la deuxième vague de réduction augmente avec la vitesse de rotation de l'EDT. Sur la Figure III-22, nous avons représenté l'évolution de la densité de courant limite au niveau du plateau de chaque voltampérogramme de la Figure III-19, à -1 V/ESM , en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de Cu.

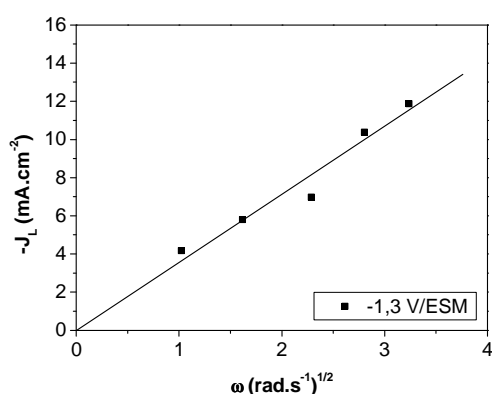


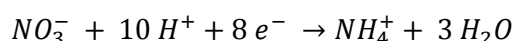
Figure III-22 : Evolution de la densité de courant limite obtenu à -1 V/ESM sur les voltampérogrammes de la Figure III-19 en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de Cu ($\omega = 10\text{-}25\text{-}50\text{-}100\text{-}150 \text{ rpm}$).

La densité de courant limite de réduction de l'électrolyte de nitrate de sodium sur Cu augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui montre que le processus de réduction est limité par la diffusion.

La pente de la droite de Levich est égale à $-3,1 (\pm 0,1) \text{ mA.s}^{1/2}.\text{cm}^{-2}$, au lieu de $-3,6 (\pm 0,3) \text{ mA.s}^{1/2}.\text{cm}^{-2}$ pour la même expérience réalisée sur Mo (Figure III-16), ce qui confirme que le mécanisme de réduction sur l'électrode de Cu diffère bien de celui sur électrode de Mo, attribué à la réduction des protons en dihydrogène (cf. Chapitre III.5.1.2.2). De plus, on n'observe aucun dégagement gazeux à la surface du Cu, contrairement à ce qui avait été vu sur l'électrode de Mo.

Au regard des études déjà réalisées sur la réduction des ions nitrates, en milieu acide, sur une électrode de cuivre [131], [133], [135], [137], [159], on peut majoritairement attribuer la deuxième vague de réduction débutant vers $-0,47 \text{ V/ESM}$ à la réduction des ions nitrates. Quelle que soit la réaction envisagée, celle-ci implique les ions nitrates et des protons (cf. Chapitre III.3.1, Tableau III-1). Le plateau observé entre $-0,85 \text{ V/ESM}$ et $-1,07 \text{ V/ESM}$ indique que cette réaction est limitée par la diffusion de l'un de ces deux éléments.

Le mécanisme de réduction des nitrates, en milieu acide, sur une électrode de cuivre a été identifié par Pletcher et Poorabedi [133] et confirmé dans d'autres études [160]. Lorsque l'apport en protons est suffisant, la réduction a lieu selon la réaction (R. III-31) :



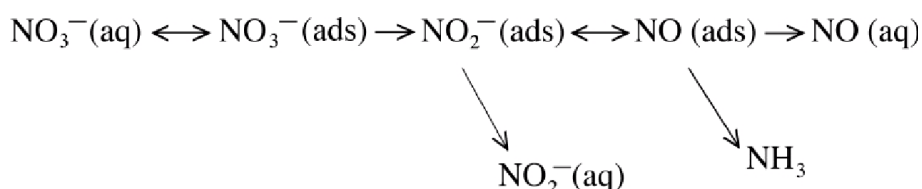
Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse en calculant le nombre d'électrons correspondant à la réaction de réduction se produisant à -1 V/ESM , sur électrode de Cu (Figure III-19), en utilisant le

coefficient directeur de la droite tracée sur la Figure III-22 et la formule de Levich (Eq. II-23). En prenant une concentration en nitrates égale à 0,1 M, un coefficient de diffusion des ions nitrates égal à $1,90 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ [95], et une viscosité cinématique égale à $0,01 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ [95], le nombre d'électron calculé est égal à 0,34.

Carpenter et Pletcher [137] expliquent qu'en l'absence d'un large excès de protons (ou de donneurs de protons), le processus n'est plus limité par la diffusion des nitrates et cette relation de Levich ne peut plus être utilisée. La réduction des nitrates est alors contrôlée par la diffusion des protons, et le nombre d'électrons impliqués dans cette réduction est directement lié aux concentrations relatives des protons (ou donneurs de protons) et des nitrates. Pour que cette réaction soit bien limitée par la diffusion des nitrates, on doit avoir un rapport $\text{H}^+:\text{NO}_3^-$ en solution supérieur ou égal à 10. Dans notre cas, la concentration en nitrates est 0,1 M, contre 0,015 M pour les protons ($10^{-1,8} \text{ M}$). Avec un coefficient de diffusion de $9,31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les protons, contre $1,90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les nitrates, le rapport $\text{H}^+:\text{NO}_3^-$ à la surface de la cathode reste largement inférieure à 10, ce qui nous place dans les mêmes conditions que Carpenter et Pletcher.

La réaction (R. III-31) proposée par Pletcher et Poorabedi [133] est vraie dans un milieu où l'apport en protons est suffisant, c'est-à-dire dans lequel la réaction sera limitée par la diffusion des nitrates exclusivement. Dans le cas contraire, comme dans notre étude, le mécanisme peut s'avérer beaucoup plus complexe.

Dans le Chapitre III.4.1 nous avons vu que la réduction des nitrates sur Cu en milieu acide se faisait selon le mécanisme suivant [135] :



avec comme étape cinétiquement limitante la réduction des nitrites en NO.

En l'absence d'un apport suffisant de protons, la réaction peut s'interrompre à n'importe quel intermédiaire de ce mécanisme réactionnel. Ainsi, la réduction des nitrates sous contrôle diffusionnel des protons peut être une combinaison de un ou plusieurs mécanismes simultanés pouvant conduire à la formation de NO_2^- , NO, et NH_3 (ou de tout autre intermédiaire réactionnel, ou produit de réduction, ignorés dans ce mécanisme).

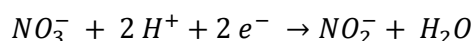
Finalement, quelque soit la réaction envisagée au niveau du plateau, celle-ci est limitée par la diffusion des protons. On a donc une augmentation locale du pH à la surface de l'électrode de cuivre lors de la réduction des nitrates, dans un électrolyte 0,1 M en nitrate de sodium à pH 1,8.

Ne pouvant pas déterminer avec exactitude à quel produit s'arrête la réduction des nitrates, nous parlerons plus généralement de réduction des nitrates, sans préciser sous quel état il se retrouve après la réduction.

- Troisième vague de réduction : $E' < -1$ V/ESM

Dans sa Thèse, L. Ribeaucourt [10] avait observé la réduction de l'eau à partir de -1,6 V/ESM sur ses voltampérogrammes enregistrés en milieu acide de sulfate de cuivre, c'est-à-dire à un potentiel largement inférieur. Ce potentiel semble donc trop peu négatif pour que cette réduction corresponde à celle de l'eau, selon la réaction (R. III-6). De plus, on ne remarque aucun dégagement gazeux à partir de ce potentiel lors du balayage aller.

La réduction des nitrates étant limitée par la diffusion des protons, celle-ci pourrait se poursuivre à un potentiel plus négatif avec l'eau. Prenons l'exemple de la réduction des nitrates en nitrites selon la réaction (R. III-3) :



Le potentiel standard apparent de cette réaction est : $E_{app} = 0,186 - 0,0591 \text{ pH}$

Il est donc égal à 0,069 V/ESM à pH 1,8. Une fois la réduction des nitrates limitée par la diffusion des protons, le pH a augmenté et est devenu basique [117]. Le potentiel standard apparent, calculé par exemple à pH 12, est alors de -0,533 V/ESM, soit un écart de 0,6 V environ avec celui de la réduction des nitrates avec les protons. Cet écart est du même ordre que celui qui sépare la deuxième vague, attribuée à la réduction des nitrates avec les protons, de la troisième vague de réduction.

- Plateau à 0 rpm : $-1,42 \text{ V/ESM} < E' < -1,35 \text{ V/ESM}$

Ce plateau n'est observé qu'à 0 rpm (Figure III-20). Si la troisième vague de réduction est effectivement liée à la réduction des nitrates avec l'eau, la diffusion des nitrates peut alors devenir limitante, et être à l'origine de ce palier.

- Balayage retour :

Lors du balayage retour, la densité de courant à 0 rpm devient rapidement nulle, suggérant un phénomène d'inhibition de la réduction observée à l'aller uniquement en l'absence de rotation. Pour les vitesses de rotation comprises entre 10 et 150 rpm, l'hystérésis observée a déjà été remarquée par certains auteurs. Bae *et al.* [154] l'ont attribué à la réduction des nitrites accumulés aux abords de la cathode lors du balayage aux potentiels plus négatifs. En augmentant suffisamment la vitesse de rotation de l'électrode, ces ions nitrites sont dilués dans le volume de la solution et leur réduction ne peut plus être observée. Cela pourrait expliquer l'origine de cette hystérésis et son atténuation au delà de 150 rpm.

Le pic d'oxydation observé à partir de -0,4 V/ESM correspond à l'oxydation du Cu.

5.3. Electrolytes de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium sur une électrode de molybdène

5.3.1. Conditions expérimentales

Les électrolytes étudiés dans cette partie sont composés d'un sel métallique dissous dans une solution de nitrate de sodium (0,1 M), acidifiée à pH 1,8. L'appellation des solutions correspondra au nom du sel métallique utilisé. Les sels métalliques (et leur concentration) sont :

- Le nitrate de cuivre (10 mM)
- Le nitrate d'indium (10 mM)
- Le nitrate de gallium (10 mM)

Aucun bullage d'Argon n'est effectué en début d'expérience, ce qui implique la présence d'oxygène en solution (de l'ordre de 0,3 mM à 20 °C et pression atmosphérique).

Leur comportement est étudié par voltampérométrie sur une électrode de molybdène.

Remarque : tous les voltampérogrammes n'ont pas été enregistrés à la même vitesse de balayage et sur la même surface de disque. Celle-ci sera précisée pour les vitesses de balayage différentes de $10 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ et rayon différent de 0,4 cm.

5.3.2. Oxydoréduction d'un électrolyte de nitrate de cuivre sur Mo

A 100 rpm :

La Figure III-23 montre un voltampérogramme enregistré à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de cuivre. Pour comparaison, nous avons représenté les voltampérogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de Mo ou de Cu immergée dans l'électrolyte support.

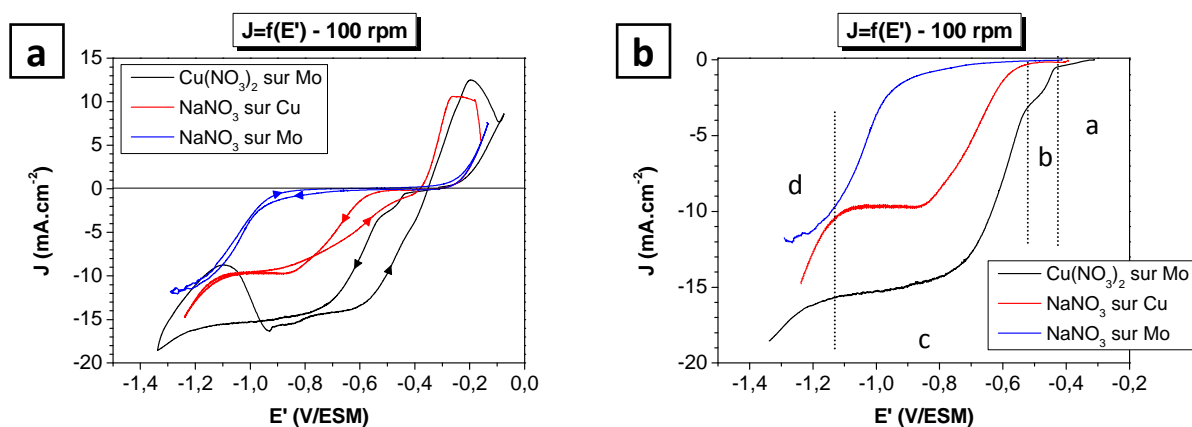


Figure III-23 : Voltampérogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de sodium (courbe bleue) et dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, et sur une électrode de Cu immergée dans l'électrolyte de nitrate de sodium (courbe rouge). (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

Chapitre III. Electrodeposition d'oxydes de Cu-In-Ga

Le voltampérogramme enregistré dans l'électrolyte de nitrate de cuivre (courbe noire) est séparé en quatre domaines de potentiels (exprimés en V/ESM) a, b, c et d, tels que $E_{co} = -0,311 < a < -0,44 < b < -0,53 < c < -1,15 < d$.

Lors du balayage aller, la densité de courant dans la zone a est faible, de l'ordre de $-0,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, mais laisse supposer une première vague de réduction. Au delà de cette zone, on observe deux vagues de réduction successives à $-0,44 \text{ V/ESM}$ (zone b), puis $-0,53 \text{ V/ESM}$ (zone c) suivie d'un pseudo-plateau pour lequel la densité de courant diminue lorsque le potentiel diminue (zone c). A partir de $-1,15 \text{ V/ESM}$, la densité de courant augmente rapidement (zone d).

Lors du balayage retour, la courbe ne se superpose pas à celle du balayage aller. Après une baisse importante de la densité de courant jusqu'à $-1,1 \text{ V/ESM}$ environ, celle-ci réaugmente puis devient supérieure à celle obtenue lors du balayage aller (hystérésis), en particulier dans les zones a et b. A partir de $-0,35 \text{ V/ESM}$, on observe un pic anodique de forte intensité. Les analyses EDX montrent la présence de Cu, et de traces d'oxygène.

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre III.5.2.2), aucun courant n'est observé sur Mo avant $-0,6 \text{ V/ESM}$ dans une solution de NaNO_3 ($0,1 \text{ M}$) acidifiée à pH 1,8. Dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, la zone b coïncide avec l'apparition de Cu à la surface du Mo. Les vagues observées en zone a et b pourraient correspondre à un mécanisme de dépôt en deux temps du Cu : $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ pour la zone a, puis $\text{Cu(II)} \text{ et } \text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ pour la zone b.

La vague de réduction marquant le début du domaine c, à partir de $-0,53 \text{ V/ESM}$, correspond à la réduction des nitrates. A ce potentiel, le cuivre a déjà commencé à se déposer (à partir de $-0,44 \text{ V/ESM}$) et rend ainsi la réduction des nitrates possible. Sur une électrode de cuivre, celle-ci débute en effet vers $-0,45 \text{ V/ESM}$ et devient importante à partir de $-0,55 \text{ V/ESM}$ environ, comme on l'a vu dans le Chapitre III.5.2.3.

Dans la zone c, si la réduction du Cu(II) en Cu et la réduction des nitrates sur Cu sont deux phénomènes indépendants, la densité de courant de réduction de l'électrolyte de nitrate de cuivre sur une électrode de Mo doit être égale à la somme des densités de courant de réduction de Cu(II) en Cu et des ions nitrates sur Cu. Sur cet intervalle, les ions Cu(II) sont réduits sous contrôle diffusionnel et la densité de courant limite correspondant à leur réduction en Cu doit être constante et peut être calculée à partir de l'équation de Levich (Eq. II-23). En prenant un coefficient de diffusion des ions Cu(II) égal à $7,14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [95], une concentration en Cu(II) égale à 10 mM et une viscosité cinématique égale à $0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [95], la densité de courant limite $J_{\text{Cu}}^{\text{Lim}}$ est égal à $3,1 \text{ mA.cm}^{-2}$. Cette valeur est en bonne accord avec la densité de courant de $3,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ observée au niveau du pseudo plateau de la zone b (vers $-0,52 \text{ V/ESM}$) et qui correspond à la réduction des ions Cu(II) en Cu.

La courbe du voltampérogramme enregistrée en milieu nitrate de cuivre sur l'électrode Mo devrait être parallèle à celle du voltampérogramme enregistré en milieu nitrate sur Cu, et sa densité de courant devrait être supérieure de $3,1 \text{ mA.cm}^{-2}$. Or, la différence de densité de courant augmente lors du balayage aller. Pour expliquer cette différence, quelques hypothèses peuvent être émises.

La première est que le mécanisme de réduction des nitrates peut différer dans les deux situations. Dans le premier cas, la réduction a lieu sur une électrode de cuivre, alors que dans le second cas, elle

a lieu au cours de la réduction de Cu(II) et de la formation du dépôt de Cu. De plus, l'influence des ions Cu^{2+} dans l'électrolyte sur la réduction des nitrates a été identifiée par certains auteurs [132], [161]. Une évolution du mécanisme de dépôt lors du balayé aller peut résulter en un changement du rapport H^+/e^- lors de la réduction des nitrates avec les protons (Tableau III-1). Une diminution du rapport H^+/e^- conduira à une augmentation du courant limite de réduction des nitrates, et inversement.

La deuxième hypothèse concerne la différence de surface développée par l'électrode de cuivre dans les deux situations. Lors de la réduction de l'électrolyte de nitrate de sodium sur Cu, la surface développée par l'électrode de cuivre est constante au cours du voltampérogramme. La Figure III-24 montre une micrographie MEB de cette électrode, réalisée à -0,7 V/ESM dans une solution acide de sulfate de cuivre.

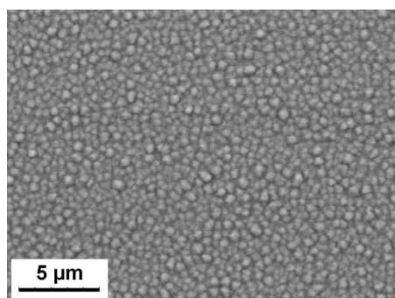


Figure III-24 : Micrographie MEB d'un dépôts réalisés à -0,7 V/ESM dans une solution 10 mM de sulfate de cuivre + 0,1 M de sulfate de sodium acidifiée à pH 1,8, pendant 5 minutes et une vitesse de rotation de l'EDT de 100 rpm.

Lors de la réduction de l'électrolyte de nitrate de cuivre, le potentiel de dépôt du cuivre varie et sa surface peut augmenter lorsque le potentiel diminue. La Figure III-25 montre des micrographies MEB de dépôts de Cu réalisées à différents potentiels, pendant 5 minutes, en milieu acide de nitrate de cuivre. Lorsque le potentiel diminue, on voit que le dépôt devient dendritique, augmentant ainsi considérablement la surface développée par le cuivre. Ces images correspondent à des dépôts de 5 minutes, mais une tendance identique quant à la surface de développée par le cuivre sera observée lors d'un voltampérogramme, dans une moindre mesure.

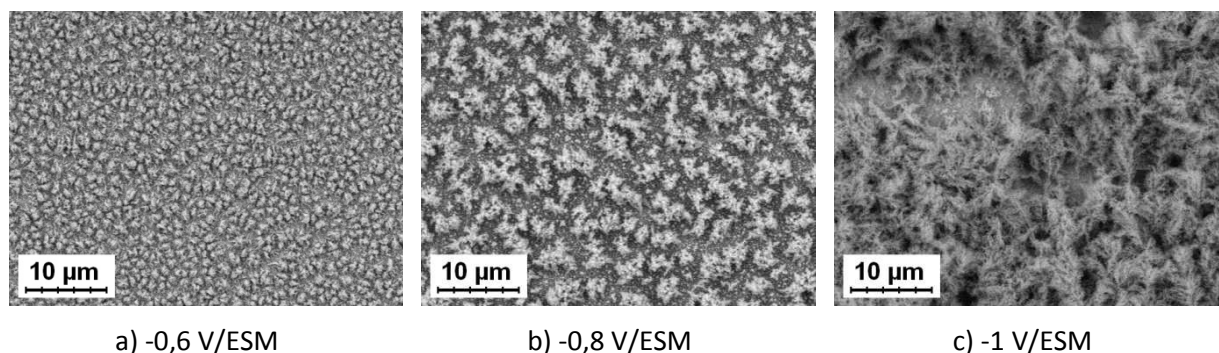


Figure III-25 : Micrographies MEB de dépôts réalisés à différents potentiels dans une solution 10 mM de nitrate de cuivre + 0,1 M de nitrate de sodium acidifiée à pH 1,8, pendant 5 minutes et une vitesse de rotation de l'EDT de 100 rpm. Potentiel de dépôt : -0,6 V/ESM (a), -0,8 V/ESM (b), -1 V/ESM (c).

Cette augmentation de la surface peut conduire à l'augmentation de l'activité de l'électrode de cuivre vis-à-vis de la réduction des nitrates. De même, si la rugosité du dépôt de Cu est de l'ordre de l'épaisseur de la couche de diffusion, le calcul de la densité de courant devra prendre en compte l'augmentation de la surface de l'électrode. Habituellement, la surface considérée est la surface géométrique du disque. Lors de la voltampérométrie, la surface réelle développée par le cuivre augmente lors du balayage en potentiel dans le sens aller. Pour une vitesse de 100 rpm, l'épaisseur de la couche de diffusion pour les protons, calculée à partir de (Eq. II-22), atteint 14 μm .

La vague de réduction de la zone d, à partir de -1,15 V/ESM, pourrait provenir de la réduction des nitrates avec l'eau, comme suggéré dans le Chapitre III.5.2.3.

Le balayage retour sera détaillé dans la partie ci-dessous.

Influence de la vitesse de rotation de l'EDT

La Figure III-26 montre des voltampérogrammes enregistrés pour différentes vitesses de rotation de l'EDT sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de cuivre.

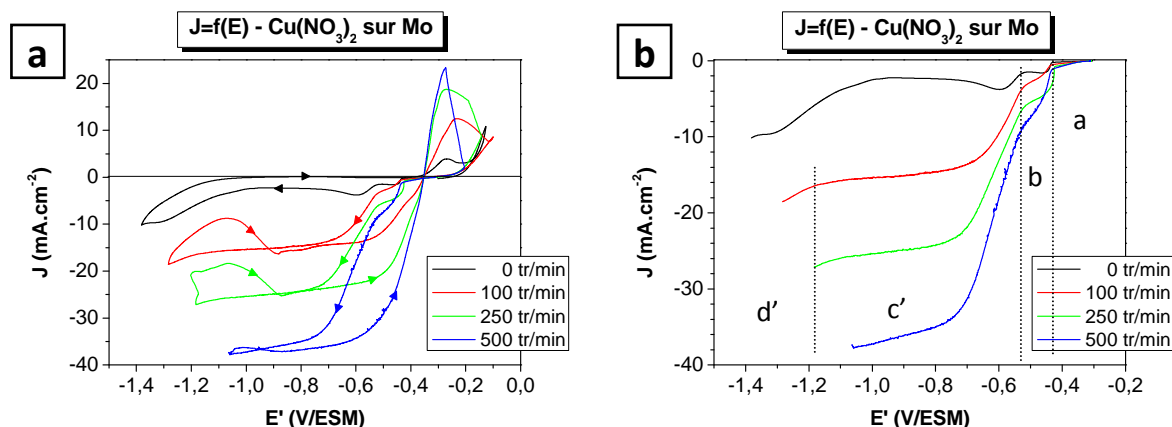


Figure III-26 : Voltampérogrammes enregistrés sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de cuivre pour différentes vitesses de rotation de l'EDT entre 0 et 500 rpm. Vitesse de balayage = 5 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, rayon = 0,3 cm. (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

Comme à 100 rpm, ces voltampérogrammes peuvent être séparés en quatre domaines de potentiels. Les bornes de ces domaines sont identiques à celles définies pour le voltampérogramme enregistré à 0 rpm, hormis le potentiel séparant c et d. Ces domaines seront donc appelés a, b, c' et d', tels que $E_{oc} = -0,316 < a < -0,44 < b < -0,53 < c' < -1,2 < d'$.

Lors du balayage aller, on remarque trois vagues de réduction successives dans les domaines a, b et c', puis un début de vague de réduction à partir de -1,2 V/ESM dans le domaine d'. Le courant de réduction augmente avec la vitesse de rotation de l'EDT.

Lors du balayage retour, la densité de courant du voltampérogramme enregistré à 0 rpm est inférieure à celle du balayage aller, et elle diminue rapidement jusqu'à devenir nulle à partir de -1 V/ESM. Avec la rotation de l'électrode, on observe la même tendance, mais seulement jusqu'à -1,1 V/ESM. Au delà, la densité de courant ré-augmente pour venir se superposer à celle de la courbe aller au niveau du plateau de la zone c'. Puis, on observe une hystérésis pour des potentiels supérieurs à -0,75 V/ESM environ et les densités de courant se retrouvent supérieures à celles observées à l'aller. A partir de -0,35 V/ESM, on observe un pic anodique.

Lors du balayage aller, et pour chaque domaine, on peut attribuer le même type de réactions que pour le voltampérogramme enregistré à 100 rpm. Les deux premières vagues de réduction des domaines a et b correspondent à la réduction du Cu(II). La réduction des nitrates s'ajoute à celle du Cu(II) dès l'apparition de Cu sur l'électrode de Mo (zone b), et devient importante à partir de la zone c'. La vague de réduction de la zone d' reste incertaine et pourrait être attribuée à la réduction des nitrates avec l'eau. Dans les quatre domaines de potentiel étudiés, les densités de courant augmentent avec la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

Lors du balayage retour, la densité de courant devient rapidement nulle à 0 rpm, suggérant un phénomène d'inhibition de la réduction observée à l'aller uniquement en l'absence de rotation. Ce phénomène avait déjà été observé lors de la réduction de l'électrolyte de nitrate de sodium sur Cu (Chapitre III.5.2.3). Il est certainement dû à un blocage de la cathode par adsorption de produits de la réduction des nitrates. La rotation de l'électrode doit faciliter leur désorption et la réactivation de la cathode.

Lorsque l'électrode tourne, l'hystérésis observée pourrait correspondre à la réduction des ions nitrites accumulés aux abords de la cathode lors du balayage aux potentiels plus négatifs, ou à la réduction du Cu(II) en Cu, qui se déposerait avec une surtension plus faible sur le Cu fraîchement déposé que sur Mo.

Le pic d'oxydation observé à partir de -0,35 V/ESM correspond à l'oxydation du Cu.

5.3.3. Oxydoréduction d'un électrolyte de nitrate d'indium ou de gallium

Influence de la vitesse de rotation de l'EDT

La Figure III-27 montre des voltampérogrammes enregistrés pour différentes vitesses de rotation de l'EDT sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de sodium (a), nitrate d'indium (b) et nitrate de gallium (c). Les voltampérogrammes enregistrés dans l'électrolyte de nitrate de sodium ont déjà été présentés, mais servent d'élément de comparaison pour les deux autres électrolytes.

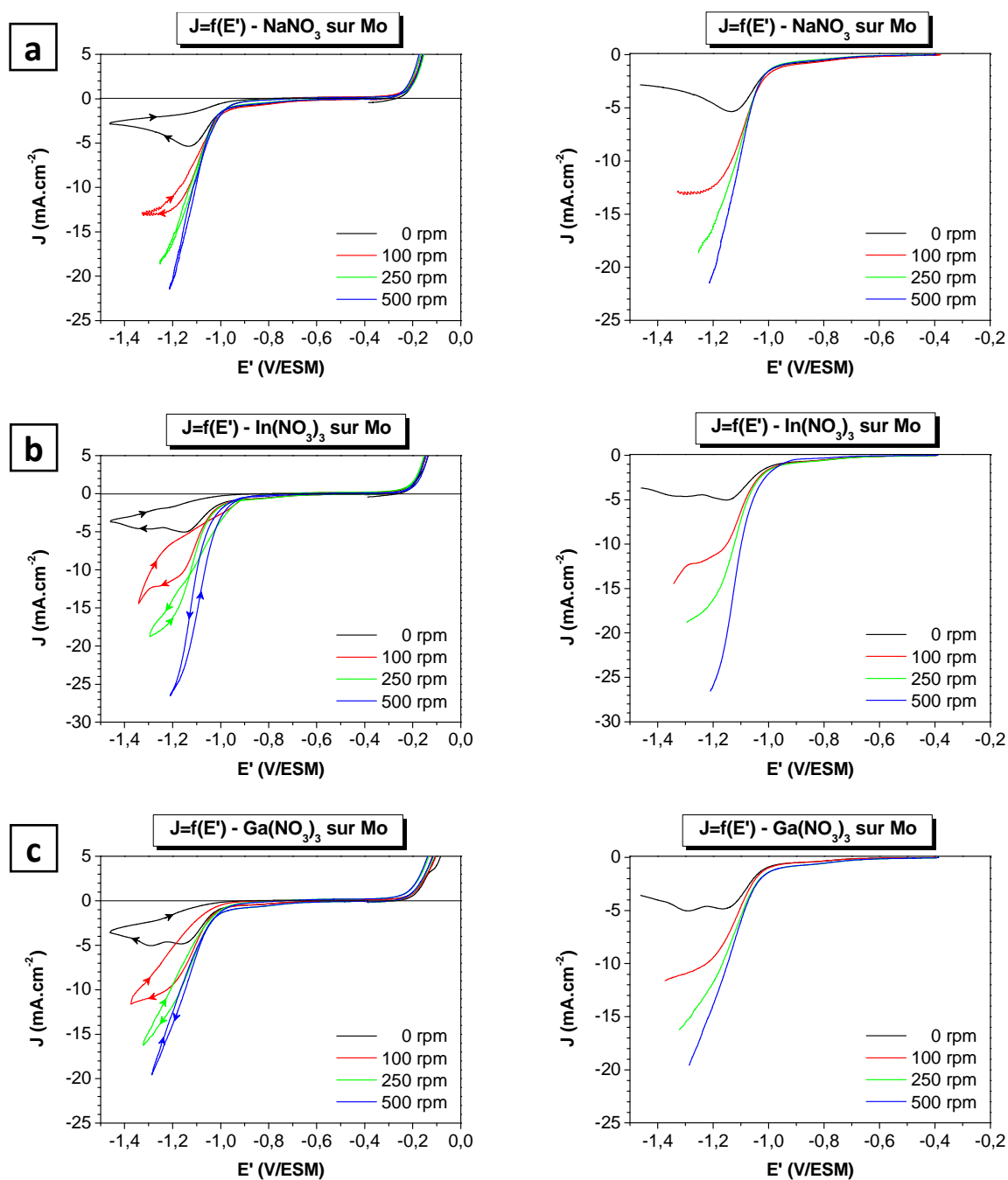


Figure III-27 : Voltampérométries enregistreés sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de sodium (a), nitrate d'indium (b), nitrate de gallium (c), pour différentes vitesses de rotation de l'EDT entre 0 et 500 rpm. Vitesse de balayage = 20 mV.s⁻¹, rayon = 0,3 cm. (à gauche) Voltampérométries complètes ; (à droite) courbes allers uniquement.

Les électrolytes de nitrate d'indium et de nitrate de gallium ont une allure générale semblable pour chacune des vitesses de rotation présentées. Dans les trois cas, on observe un faible courant de réduction à partir de -0,6 V/ESM, puis l'apparition d'une vague de réduction à partir de -1 V/ESM.

A 0 rpm, cette vague de réduction est suivie d'un pseudo plateau entre -1,2 V/ESM et -1,5 V/ESM, pour les trois solutions étudiées. Sur ce pseudo-plateau, on remarque la présence d'une petite vague

de réduction pour les électrolytes de nitrate d'indium (Figure III-27-b) et de gallium (Figure III-27-c), absent pour l'électrolyte de nitrate de sodium (Figure III-27-a).

A 100 rpm, la vague de réduction est suivie d'un pseudo-plateau à partir de -1,4 V/ESM environ. Pour 250 et 500 rpm, aucun plateau n'est observé.

Pour un potentiel donné inférieur à -1 V/ESM, la densité de courant augmente avec la rotation de l'EDT pour chaque électrolyte étudié. On peut noter une légère différence entre les densités de courant limites des trois électrolytes, en particulier à 500 rpm.

Lors du balayage retour, entre -1,5 V/ESM et -1 V/ESM, la densité de courant est inférieure à celle observée à l'aller, en particulier à 0 rpm. Lorsqu'on augmente la vitesse de rotation de l'EDT, celle-ci tend à se superposer à la courbe aller. A partir de -0,3 V/ESM, on observe la présence d'un pic anodique.

La ressemblance des courbes aller pour les trois électrolytes suggère que le mécanisme de réduction est analogue dans les trois cas. La seule différence se manifeste par l'apparition d'une vague de réduction supplémentaire pour les électrolytes de nitrate d'indium et de gallium identifiée sur les voltampérogrammes enregistrés à 0 rpm. Ces voltampérogrammes seront détaillés plus amplement par la suite.

Le pic anodique observé à partir de -0,3 V/ESM lors du balayage retour correspond à l'oxydation du Mo.

A 0 rpm :

La Figure III-28 montre les voltampérogrammes enregistrés à 0 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de sodium (en noir), nitrate d'indium (en rouge) et nitrate de gallium (en vert).

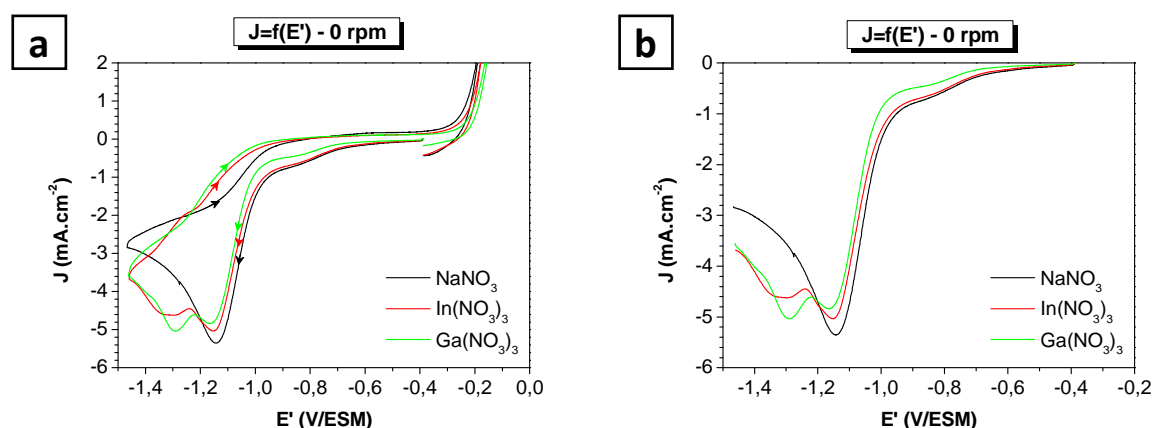


Figure III-28 : Voltampérogrammes enregistrés à 0 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte support (courbe noire), dans l'électrolyte de nitrate d'indium (courbe rouge) et dans l'électrolyte de nitrate de gallium (courbe verte). Vitesse de balayage = 20 mV.s⁻¹, rayon = 0,3 cm. (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

Lors du balayage aller, à 0 rpm (Figure III-28), ces trois voltampérogrammes peuvent être séparés en quatre domaines de potentiel (exprimés en V/ESM) a, b, c et d, tels que $E_{oc} \sim -0,39 < a < -0,6 < b < -0,95 < c < 1,2 < d$. Dans la zone a, la densité de courant est faible indiquant l'absence de réduction dans cette gamme de potentiel. Un faible courant apparaît ensuite dans la zone b, légèrement plus faible pour les électrolytes de nitrate d'indium et de gallium comparé à l'électrolyte support. Puis, on observe un pic de réduction important à -1,2 V/ESM dans la zone c qui atteint dans les trois cas une densité de courant proche de -5 mA.cm^{-2} . Dans la zone d, la densité de courant évolue différemment selon l'électrolyte étudié. Pour l'électrolyte support, la densité de courant diminue rapidement pour atteindre $-2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ à -1,5 V/ESM. Dans le cas de l'électrolyte de nitrate d'indium et de gallium, on observe la même tendance, mais une vague de réduction vient s'ajouter sur chaque voltampérogramme vers -1,23 V/ESM.

Lors du balayage retour, la densité de courant est moins importante qu'à l'aller, et elle diminue rapidement pour devenir nulle à partir de -0,9 V/ESM. Un courant anodique apparaît à partir de -0,36 V/ESM environ.

Comme on l'a vu précédemment (cf. Chapitre III.5.2.2), lors du balayage aller, le pic à -1,2 V/ESM et le pseudo plateau peuvent être attribués à la réduction des protons en dihydrogène selon la réaction (R. III-5). Le courant cathodique entre -0,6 V/ESM et -0,95 V/ESM suggère la présence d'un autre processus de réduction se déroulant avant et simultanément à la réduction des protons. Il pourrait s'agir d'une faible réduction des nitrates, ou de l'oxygène dissous dans l'électrolyte, comme suggéré dans le Chapitre III.5.2.2.

Dans la zone b, la densité de courant semble légèrement plus importante en l'absence d'In(III) et de Ga(III). Ces deux cations peuvent interférer avec la réduction qui se produit dans cette gamme de potentiel en s'adsorbant à la surface du Mo.

Le pic de réduction situé à -1,35 V/ESM pour les électrolytes de nitrates d'indium et de gallium pourrait être due à la réduction de l'In(III) et du Ga(III) en indium et gallium métalliques. Cependant, la vague de réduction débute au même potentiel dans les deux cas, alors qu'on s'attend à une différence de potentiel de réduction de près de 0,2 V entre ces deux espèces (les potentiels standards d'oxydoréduction des couples In^{3+}/In et Ga^{3+}/Ga sont -0,996 et -1,207 V/ESM respectivement).

Dans leur étude sur l'électrodepôt de ZnO en milieu nitrate, Yoshida *et al.* ont mis en évidence que la réduction des nitrates était catalysée par l'adsorption des ions Zn^{2+} à la surface de la cathode [113]. Un effet similaire est envisageable avec la présence des ions In (III) et Ga (III), qui seraient alors à l'origine des pics de réduction observés à -1,35 V/ESM.

5.4. Electrolytes mixtes de nitrates de cuivre-indium et nitrates de cuivre-gallium sur une électrode de molybdène

5.4.1. Conditions expérimentales

Les électrolytes étudiés ici sont composés de nitrate de cuivre et nitrate d'indium ou de gallium, dissous dans une solution de nitrate de sodium (0,1 M), acidifiée à pH 1,8. La concentration du nitrate de cuivre est 10 mM et celles du nitrate d'indium ou de gallium sont 5 - 10 - 15 - 20 mM.

On utilise l'appellation « électrolyte In(III)/Cu(II) (=x) » et « électrolyte Ga(III)/Cu(II) (=x) » pour ces deux électrolytes, avec x le rapport de concentration entre le nitrate d'indium ou de gallium avec le nitrate de cuivre.

Dans cette partie, leur comportement est étudié par voltampérométrie sur une électrode de molybdène, et l'influence des proportions de chaque élément en solution sur le co-dépôt de cuivre-indium et de cuivre-gallium est étudié par chronoampérométrie.

Remarque :

L'appellation oxyde fera indifféremment référence aux oxydes sous toutes leurs formes (oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes).

5.4.2. Oxydoréduction d'un électrolyte de nitrate de cuivre et d'indium sur Mo

A 100 rpm :

La Figure III-29 montre des voltampérogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de cuivre et d'indium en différentes proportions en solution.

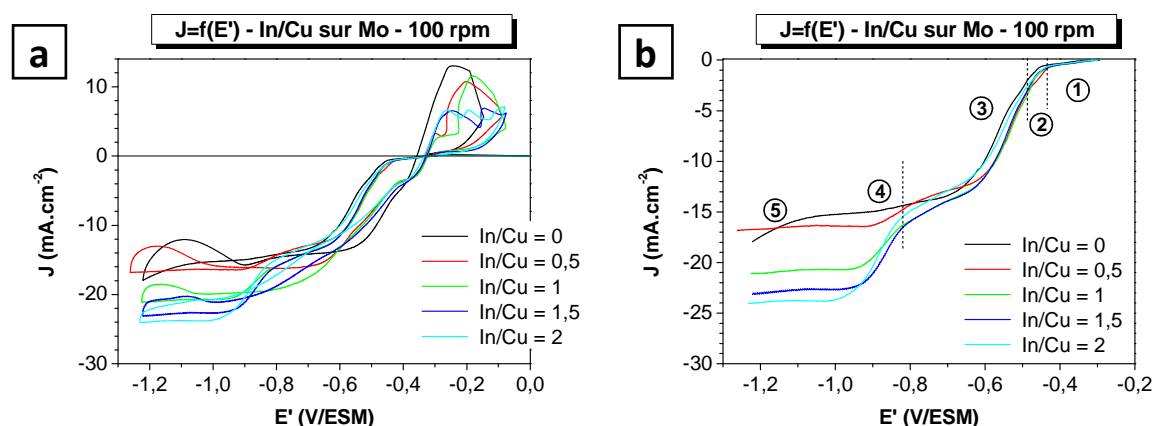


Figure III-29 : Voltampérogrammes obtenus à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans les électrolytes de nitrate de cuivre et d'indium en différentes proportions. In(III)/Cu(II) = 0 (en noir), 0,5 (en rouge), 1 (en vert), 1,5 (en bleu), 2 (en bleu ciel). (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

Les voltampérogrammes enregistrés en présence de nitrate d'indium ont la même allure qu'en l'absence de nitrate d'indium, déjà décrite dans le Chapitre III.5.3.2, jusqu'à -0,8 V/ESM environ. On reconnaît la première et deuxième vague de réduction, attribuées à la réduction des ions Cu(II) en Cu(I) puis Cu, respectivement. La troisième vague correspond à la réduction des nitrates sur le cuivre fraîchement déposé, limitée par la diffusion des protons au niveau du plateau.

Avec l'ajout de nitrate d'indium dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, une vague de réduction, notée (4), apparaît au milieu du plateau de diffusion des protons, vers -0,8 V/ESM, suivie d'un nouveau plateau de diffusion lorsque le potentiel diminue. L'évolution de la densité de courant limite au niveau du plateau, à -1 V/ESM, est représentée sur la Figure III-30. Celle-ci augmente linéairement avec la concentration en In(III), à une vitesse de 0,46 A.cm.mol⁻¹.

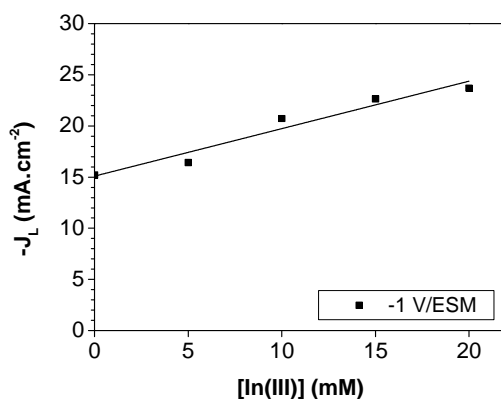


Figure III-30 : Evolution du courant limite de réduction à -1 V/ESM en fonction de la concentration en In(III) dans l'électrolyte.

La cinquième vague de réduction (Figure III-29) n'est pas visible en présence de nitrate d'indium. Celle-ci apparaît certainement pour des potentiels plus négatifs qu'en présence du nitrate de cuivre seul, et n'est alors pas atteinte lors de la réalisation de ces voltampérogrammes.

Lors du balayage retour, on observe la même évolution de la densité de courant en présence ou l'absence de nitrate d'indium. On retrouve notamment le phénomène de blocage de l'électrode pour les potentiels les plus négatifs, et le phénomène d'hystérésis pour des potentiels supérieurs à -1 V/ESM, déjà décrits dans le Chapitre III.5.3.2. Le pic anodique simple observé à partir de -0,4 V/ESM dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, et attribué à l'oxydation du cuivre, se dédouble en présence de nitrate d'indium.

La Figure III-31-a montre l'évolution de la composition du dépôt en fonction du potentiel, pour des dépôts réalisés en 5 minutes, à température ambiante, pour différents rapports [In(III)]/[Cu(II)] dans l'électrolyte. L'incorporation d'indium dans le dépôt coïncide avec l'apparition de la quatrième vague de réduction sur les voltampérogrammes de la Figure III-29. La teneur en indium des dépôts augmente rapidement entre -0,8 et -0,9 V/ESM, et se stabilise à partir de -1 V/ESM. Le rapport (In/Cu) dans le dépôt augmente dans l'ensemble linéairement avec le rapport [In(III)]/[Cu(II)] en solution (Figure III-31-b). Ainsi, à partir de -1 V/ESM, la teneur de la solution en nitrate d'indium

devra être 1,5 fois plus grande que celle en nitrate de cuivre pour obtenir une composition égale en indium et en cuivre dans le dépôt.

Notons que l'indium se dépose ici à un potentiel nettement inférieur à son potentiel d'oxydoréduction ($E^\circ(\text{In}^{3+}/\text{In}) = -0,996 \text{ V/ESM}$). Les analyses EDX des dépôts indiquent la présence d'oxygène en grande quantité, lorsque l'indium est présent, indiquant qu'il se dépose bien sous forme d'oxyde par précipitation, conformément aux prévisions thermodynamiques du Chapitre III.3.1.

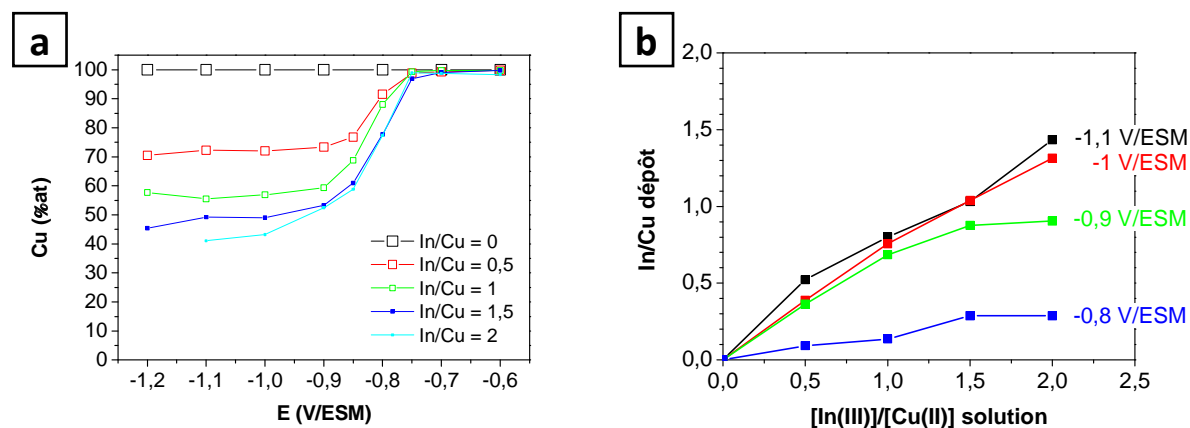
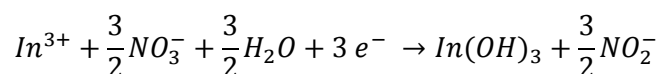


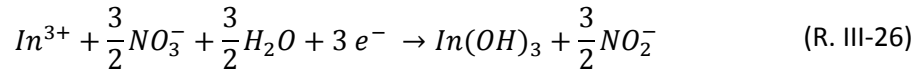
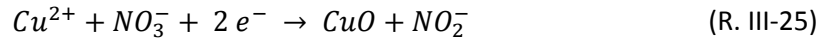
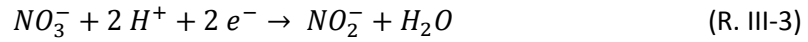
Figure III-31 : (a) Composition des dépôts réalisés en 5 minutes à 100 rpm en fonction du potentiel de dépôt pour différents rapports [In(III)]/[Cu(II)] en solution. (b) Rapport (In/Cu) dans le dépôt en fonction du rapport [In(III)]/[Cu(II)] en solution, pour plusieurs potentiels de dépôts.

La précipitation de l'oxyde d'indium est un processus chimique et, à priori, ne devrait donc pas impliquer une évolution de la densité de courant, contrairement à ce qui est observé sur la Figure III-29. En prenant pour hypothèse que la réduction des nitrates conduit à la formation de nitrites selon la réaction (R. III-3), l'apparition de la quatrième vague de réduction, consécutive de la précipitation de l'oxyde d'indium, peut être expliquée par l'apparition de la réaction (R. III-26) :



Cette réaction est une combinaison de la réduction des nitrates en nitrites (R. III-3) et de la précipitation de l'hydroxyde d'indium (R. III-29). A la différence de la réduction des nitrates (R. III-3), limitée par la diffusion des protons, cette réduction (R. III-26) est limitée par la diffusion des ions In(III). Celle-ci n'a lieu que lorsque la réduction des nitrates avec les protons se fait et elle est limitée par la diffusion des protons.

Finalement, toujours dans l'hypothèse où les nitrates sont réduits en nitrites, un modèle simple peut être proposé, dans lequel la densité de courant est principalement due aux réactions suivantes :



La densité de courant totale peut ainsi s'exprimer de la façon suivante :

$$J_{Totale}^{Lim} = J_{NO_3^-}^{Lim} + J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim} + J_{In(OH)_3}^{Lim} \quad (Eq. III-1)$$

Avec : $J_{NO_3^-}^{Lim}$, J_{Cu}^{Lim} , J_{CuO}^{Lim} et $J_{In(OH)_3}^{Lim}$ les densités de courant issues des réductions (R. III-3), (R. III-14), (R. III-25) et (R. III-26).

Lorsque le potentiel est suffisamment négatif et que la réduction des nitrates est limitée par la diffusion des protons H^+ , des ions $Cu(II)$ et des ions $In(III)$, les densités de courant limites calculées à partir de l'équation de Levich (Eq. II-23) s'expriment de la façon suivante :

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

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

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

L'évolution de la densité de courant limite totale J_{Totale}^{Lim} en fonction de la concentration en ions $In(III)$, calculée à partir de l'équation (Eq. III-1), est représentée sur la Figure III-32. La contribution de chaque courant est détaillée, et les densités de courant expérimentales déjà représentées sur la Figure III-30 sont rappelées. La densité de courant limite théorique suit une évolution semblable à la densité de courant limite expérimentale, validant ainsi le modèle proposé. D'autres réactions minoritaires peuvent également avoir lieu, et les nitrates ne sont pas nécessairement réduits en nitrites, ce qui peut être à l'origine d'un décalage entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. A ce stade, on ne peut déterminer si le dépôt de cuivre se fait par réduction des ions $Cu(II)$ en Cu ou par précipitation de CuO consécutive de la réduction des nitrates en nitrites.

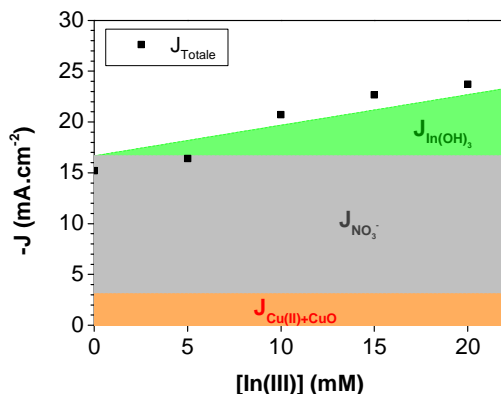


Figure III-32 : Evolution de la densité de courant limite totale théorique J_{Totale} et de ses différentes composantes $J_{NO_3^-}^{Lim}$, $J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim}$ et $J_{In(OH)_3}^{Lim}$ en fonction de la concentration en nitrate d'indium, et rappel des densités de courant limite totale expérimentales de la Figure III-30. Coefficients de diffusion (en $cm^2 \cdot sec^{-1}$): $D_{H^+} = 9,35 \cdot 10^{-5}$ [95], $D_{Cu^{2+}} = 7,14 \cdot 10^{-6}$ [95], $D_{In^{3+}} = 3,72 \cdot 10^{-6}$ [162].

Le dépôt du cuivre, sous forme de Cu ou de CuO, et celui de l'indium, sous forme de $In(OH)_3$ se faisant en contrôle diffusionnel, le rapport (In/Cu) dans le dépôt peut être calculé à l'aide de l'équation (Eq. II-24) :

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

Une comparaison des valeurs expérimentales du rapport (In/Cu) dans les dépôts réalisés à -1 V/ESM et du rapport (In/Cu) calculé à partir de l'équation (Eq. II-24) est effectuée sur la Figure III-33. Les deux séries de données sont très proches, confirmant que les deux éléments sont déposés sous contrôle diffusionnel.

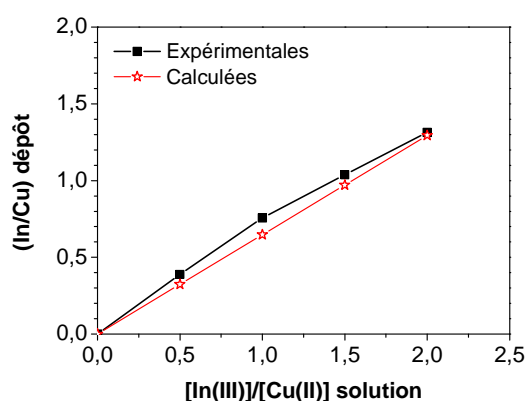


Figure III-33 : Rapport (In/Cu) dans le dépôt en fonction du rapport $[In(III)]/[Cu(II)]$ en solution pour des dépôts réalisés à -1 V/ESM. Carré noire : valeurs expérimentales ; étoiles rouges : valeurs calculées. Coefficients de diffusion (en $cm^2 \cdot sec^{-1}$) : $D_{Cu^{2+}} = 7,14 \cdot 10^{-6}$ [95], $D_{In^{3+}} = 3,72 \cdot 10^{-6}$ [162].

Lors du balayage retour, le dédoublement du pic d'oxydation vers -0,25 V/ESM peut être attribué à la présence d'oxyde de cuivre (au degré d'oxydation +I), absent lors du dépôt réalisé dans l'électrolyte

de nitrate de cuivre (Chapitre III.5.3.2). La nature exacte de l'oxyde reste à déterminer, il peut également s'agir d'un oxyde mixte formé avec l'oxyde d'indium.

A 0 rpm :

La Figure III-34 montre des voltampérogrammes enregistrés à 0 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de cuivre et d'indium en différentes proportions en solution.

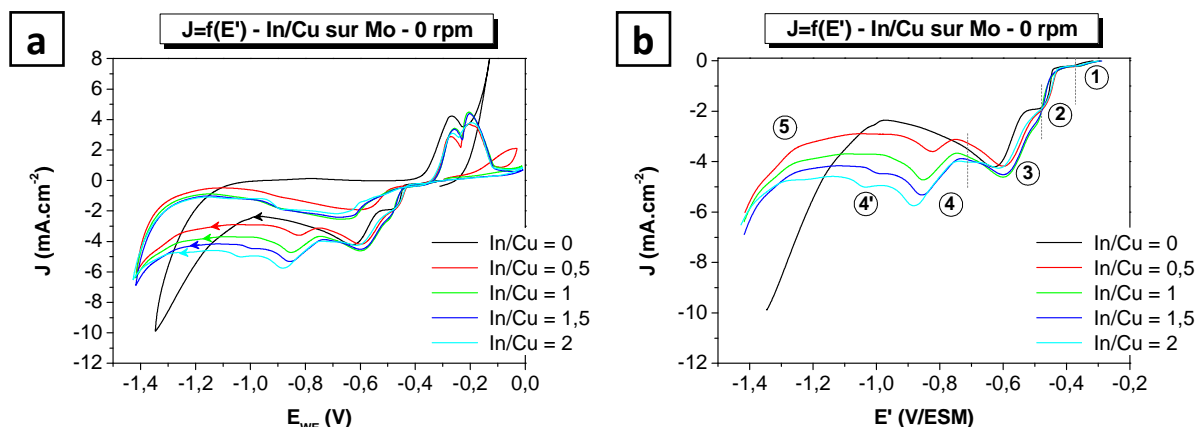


Figure III-34 : Voltampérogrammes enregistrés à 0 rpm sur une électrode de Mo immergée dans les électrolytes de nitrate de cuivre et d'indium en différentes proportions. In/Cu = 0 (en noir), 0,5 (en rouge), 1 (en vert), 1,5 (en bleu), 2 (en bleu ciel). (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

Ces voltampérogrammes, enregistrés à 0 rpm, viennent compléter les observations faites précédemment à 100 rpm. Les différentes vagues de réduction sont mieux définies et laissent apparaître de nouvelles informations.

On remarque notamment l'apparition d'un nouveau pic de réduction, noté (4') vers -1 V/ESM, dont l'intensité augmente avec la concentration en nitrate d'indium en solution. Lors du balayage retour, on remarque un pic d'oxydation vers -1 V/ESM, d'intensité comparable au pic de réduction (4'). Le potentiel d'oxydoréduction du couple (In^{3+}/In) étant égal à -0,996 V/ESM (Tableau III-2), le pic de réduction (4') pourrait correspondre à l'électrodépôt d'indium, et le pic observé lors du balayage retour à son oxydation.

La cinquième vague de réduction, qui débute à partir de -1 V/ESM en l'absence de nitrate d'indium, débute à partir de -1,2 V/ESM. Ce décalage vers les potentiels plus bas en présence de nitrate d'indium peut s'expliquer par une modification de la nature du dépôt et donc de la surtension nécessaire pour cette réduction.

Lors du balayage retour, le phénomène de blocage observé dans l'électrolyte de nitrate de cuivre (cf. Chapitre III.5.3.2) est beaucoup moins important en présence de nitrate d'indium. Ce phénomène est là encore probablement dû à la modification de la nature du dépôt.

5.4.3. Oxydoréduction d'un électrolyte de nitrate de cuivre et de gallium sur Mo

A 100 rpm :

La Figure III-35 montre des voltampérogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de cuivre et de gallium en différentes proportions en solution.

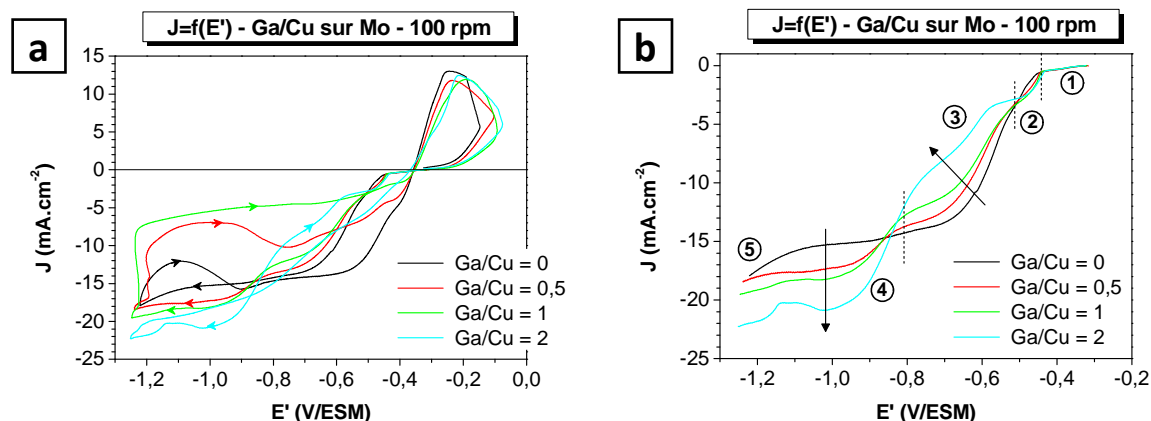


Figure III-35 : Voltampérogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans un électrolyte de nitrate de cuivre et d'indium en différentes proportions. Ga/Cu = 0 (en noir), 0,5 (en rouge), 1 (en vert), 2 (en bleu ciel). (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

On retrouve des similitudes entre les voltampérogrammes enregistrés en présence de nitrate de gallium et celui enregistré en présence de nitrate de cuivre seul. On reconnaît les première et deuxième vagues de réduction, attribuées à la réduction des ions Cu(II) en Cu(I) puis Cu, respectivement (cf. Chapitre III.5.3.2). La troisième vague de réduction, correspondant à la réduction des nitrates, est également présente, mais la cinétique de réduction diminue avec l'augmentation de la concentration en nitrate de gallium. Sur la Figure III-35-b, on remarque effectivement que la vague de réduction est moins abrupte, et que la densité de courant au niveau de la vague de réduction diminue.

Avec l'ajout de nitrate de gallium dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, une vague de réduction notée (4) apparaît au milieu du plateau de diffusion des protons, vers -0,8 V/ESM, suivie d'un nouveau plateau de diffusion lorsque le potentiel diminue. L'évolution de la densité de courant limite au niveau du plateau, à -1 V/ESM, est représentée sur la Figure III-36. Elle semble augmenter linéairement avec la concentration en Ga(III) dans l'électrolyte, à une vitesse de 0,27 A.cm.mol⁻¹.

Sur les voltampérogrammes, on remarque une diminution de la densité de courant sur un intervalle de 100 mV environ, autour de -1 V/ESM, pour les concentrations les plus importantes en nitrates de gallium. Ce phénomène n'est pas expliqué.

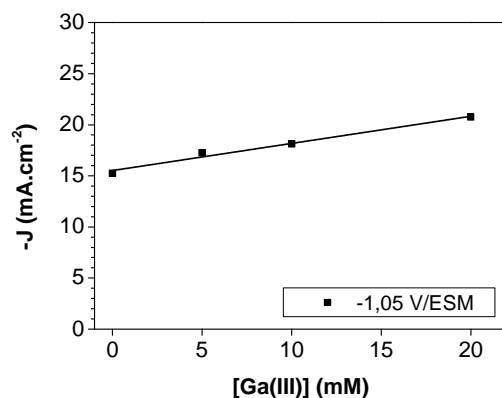


Figure III-36 : Evolution du courant limite de réduction à -1,05 V/ESM en fonction de la concentration en Ga(III) dans l'électrolyte.

La cinquième vague de réduction, visible dès -1,1 V/ESM dans l'électrolyte de nitrate de cuivre seul, commence à apparaître à partir de -1,2 V/ESM.

Lors du balayage retour, il semble que le phénomène de blocage de l'électrode observé dans l'électrolyte de nitrate de cuivre seul soit exalté en présence de 5 à 10 mM de nitrate de gallium dans l'électrolyte, mais disparaît pour 20 mM. Cette tendance n'est pour l'heure pas expliquée. Le pic anodique simple observé à partir de -0,4 V/ESM dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, et attribué à l'oxydation du cuivre, est dissymétrique en présence de nitrate de gallium.

La Figure III-37-a montre l'évolution de la composition du dépôt en fonction du potentiel, pour des dépôts réalisés en 5 minutes, à température ambiante, pour différents rapports [Ga(III)]/[Cu(II)] dans l'électrolyte. Le potentiel à partir duquel le gallium commence à se déposer n'est pas clairement défini, et semble s'étendre de -0,65 à -0,75 V/ESM selon la concentration en nitrate de gallium. La teneur en gallium des dépôts augmente alors rapidement jusqu'à -0,8 V/ESM. A partir de ce potentiel, celle-ci augmente faiblement jusqu'à -1V/ESM. Le rapport (Ga/Cu) dans le dépôt augmente dans l'ensemble linéairement avec le rapport [Ga(III)]/[Cu(II)] en solution (Figure III-37-b). Ainsi, à partir de -1 V/ESM, la teneur de la solution en nitrate de gallium devra être environ 1,5 fois plus grande que celle en nitrate de cuivre pour obtenir une composition égale en gallium et en cuivre dans le dépôt.

Notons que le gallium se dépose ici à un potentiel nettement inférieur à son potentiel d'oxydoréduction ($E^\circ(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}) = -1,207 \text{ V/ESM}$, Tableau III-2). Les analyses EDX des dépôts indiquent la présence d'oxygène en grande quantité, lorsque le gallium est présent, indiquant qu'il se dépose bien sous forme d'oxyde, conformément aux prévisions thermodynamiques du Chapitre III.3.1.

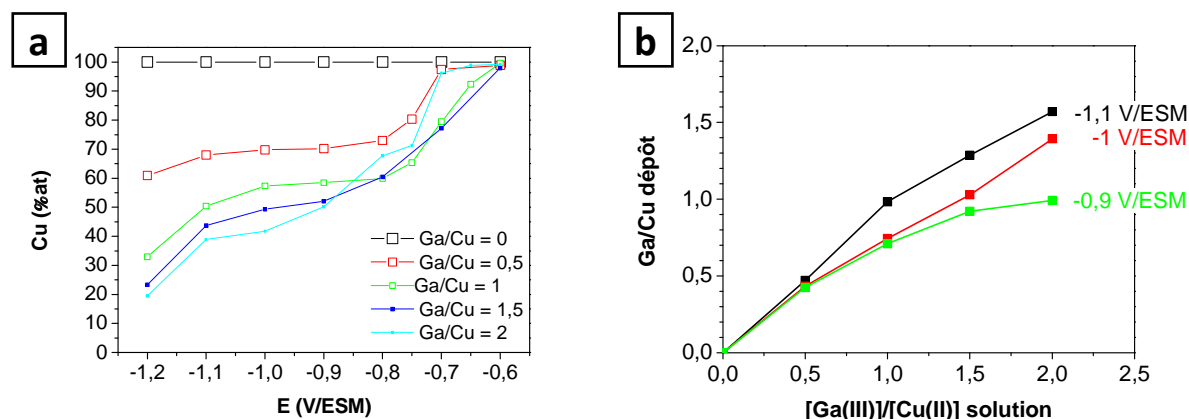
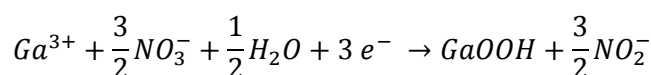


Figure III-37 : (a) Composition des dépôts réalisés en 5 minutes à 100 rpm en fonction du potentiel de dépôt pour différents rapports $[Ga(III)]/[Cu(II)]$ en solution. (b) Rapport (Ga/Cu) dans le dépôt en fonction du rapport $[Ga(III)]/[Cu(II)]$ en solution, pour plusieurs potentiels de dépôts.

On peut expliquer l'apparition de la quatrième vague de réduction sur les voltampérogrammes par un processus analogue que celui présenté pour l'électrolyte de nitrate de cuivre et d'indium (Chapitre III.5.4.2). En prenant pour hypothèse que la réduction des nitrates conduit à la formation de nitrites selon la réaction (R. III-3), l'apparition de la quatrième vague de réduction, consécutive de la précipitation de l'oxyde de gallium, peut être expliquée par l'apparition de la réaction (R. III-27) :



La densité de courant totale peut ainsi s'exprimer de la façon suivante :

$$J_{Totale}^{Lim} = J_{NO_3^-}^{Lim} + J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim} + J_{GaOOH}^{Lim} \quad (\text{Eq. III-5})$$

Avec : $J_{NO_3^-}^{Lim}$, J_{Cu}^{Lim} , J_{CuO}^{Lim} et J_{GaOOH}^{Lim} les densités de courant issues des réductions (R. III-3), (R. III-14), (R. III-25) et (R. III-27).

Lorsque le potentiel est suffisamment négatif et que la réduction des nitrates est limitée par la diffusion des protons H^+ , des ions $Cu(II)$ et des ions $Ga(III)$, les densités de courant limites $J_{Lim}^{NO_3^-}$ et $J_{Lim}^{Cu} + J_{Lim}^{CuO}$ s'expriment selon les équations (Eq. III-1) et (Eq. III-2), et J_{Lim}^{GaOOH} s'exprime selon l'équation suivante :

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

L'évolution de la densité de courant limite totale J_{Totale}^{Lim} en fonction de la concentration en ions $Ga(III)$, calculée à partir de l'équation (Eq. III-5), est représentée sur la Figure III-38. La contribution de chaque courant est détaillée, et les densités de courant expérimentales déjà représentées sur la Figure III-36 sont rappelées. La densité de courant limite théorique suit une évolution semblable à la densité de courant limite expérimentale, validant ainsi le modèle proposé. Comme dans le cas de l'électrolyte de nitrate de cuivre et d'indium, le décalage entre les valeurs théoriques et les valeurs

expérimentales peut s'expliquer par la présence simultanée d'autres réactions minoritaires et d'un processus de réduction des nitrates différent de celui proposé.

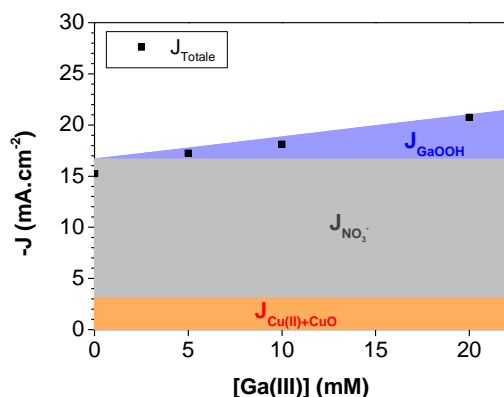


Figure III-38 : Evolution de la densité de courant limite totale théorique et de ses différentes composantes $J_{NO_3^-}^{Lim}$, $J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim}$ et J_{GaOOH}^{Lim} en fonction de la concentration en nitrate de gallium, et rappel des densités de courant limite totale expérimentales de la Figure III-36. Coefficients de diffusion (en $cm^2 \cdot sec^{-1}$) : $D_{H^+} = 9,35 \cdot 10^{-5}$ [95], $D_{Cu^{2+}} = 7,14 \cdot 10^{-6}$ [95], $D_{Ga^{3+}} = 2,27 \cdot 10^{-6}$ [163].

Le dépôt du cuivre, sous forme de Cu ou de CuO, et celui du gallium, sous forme de GaOOH se faisant sous contrôle diffusionnel, le rapport (Ga/Cu) dans le dépôt peut être calculé à l'aide de l'équation (Eq. II-24) :

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

Une comparaison des valeurs expérimentales du rapport (Ga/Cu) dans les dépôts réalisés à -1 V/ESM et du rapport (Ga/Cu) calculé à partir de l'équation Figure III-9 est effectuée sur la Figure III-39. Les valeurs expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques. Cette différence peut être expliquée par une surestimation de 25 % de la teneur en gallium estimée par XRF, démontrée dans le Chapitre III.7.4.

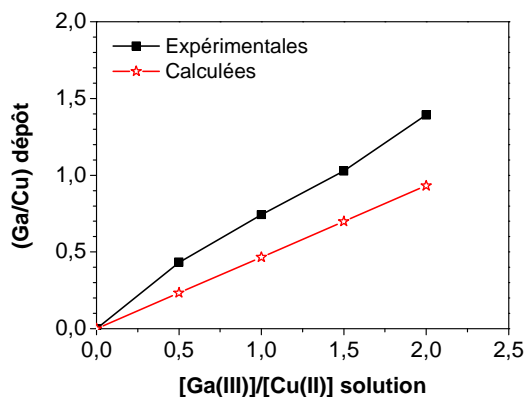


Figure III-39 : Rapport (Ga/Cu) dans le dépôt en fonction du rapport $[Ga(III)]/[Cu(II)]$ en solution pour des dépôts réalisés à -1 V/ESM. Carré noire : valeurs expérimentales ; étoiles rouges : valeurs calculées. Coefficients de diffusion (en $cm^2 \cdot sec^{-1}$) : $D_{Cu^{2+}} = 7,14 \cdot 10^{-6}$ [95], $D_{Ga^{3+}} = 2,27 \cdot 10^{-6}$ [163].

Lors du balayage retour, la dissymétrie du pic d'oxydation peut être attribuée à la présence d'oxyde de cuivre, absent lors du dépôt réalisé dans l'électrolyte de nitrate de cuivre (Chapitre III.5.3.2). La nature exacte de l'oxyde reste à déterminer, il peut également s'agir d'un oxyde mixte formé avec l'oxyde de gallium.

A 0 rpm :

La Figure III-40 montre des voltampérogrammes enregistrés à 0 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de cuivre et de gallium en différentes proportions en solution.

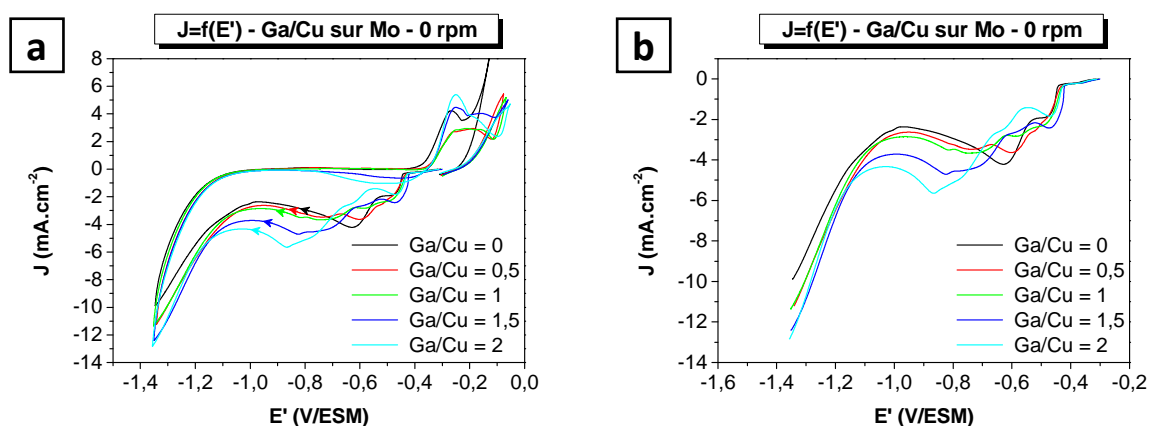


Figure III-40 : Voltampérogrammes enregistrés à 0 rpm sur une électrode de Mo immergée dans un électrolyte de nitrate de cuivre et d'indium en différentes proportions. Ga/Cu = 0 (en noir), 0,5 (en rouge), 1 (en vert), 1,5 (en bleu), 2 (en bleu ciel). (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

5.5. Electrolyte de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium sur électrode de molybdène

5.5.1. Conditions expérimentales

L'électrolyte étudié ici est composé de nitrate de cuivre (12 mM), d'indium (15 mM) et de gallium (5 mM), dissous dans une solution de nitrate de sodium (0,1 M), acidifiée à pH 1,8, appelé électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium (noté Cu/In/Ga).

Son comportement est étudié par voltampérométrie sur une électrode de molybdène, puis comparé à celui des électrolytes de nitrate de cuivre, nitrates de cuivre-indium (In/Cu=1,5) et nitrate de cuivre-gallium (Ga/Cu=0,5), étudiés précédemment.

5.5.2. Oxydoréduction d'un électrolyte de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium

A 100 rpm :

La Figure III-41 montre un voltampérogramme enregistrés à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de Cu-In-Ga. Celui-ci est comparé aux voltampérogrammes enregistrés dans les électrolytes de nitrate de cuivre (10 mM), nitrates de cuivre-indium (In/Cu=1,5) et nitrate de cuivre-gallium (Ga/Cu=0,5).

L'allure des voltampérogrammes est semblable pour les potentiels supérieurs à -0,8 V/ESM, avec les vagues de réduction du Cu(II) en Cu(I) puis Cu, et celle des nitrates. Quand le potentiel diminue, on retrouve sur le voltampérogramme enregistré pour l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium la quatrième vague de réduction présente pour les électrolytes de nitrate de cuivre-indium et nitrates de cuivre-gallium.

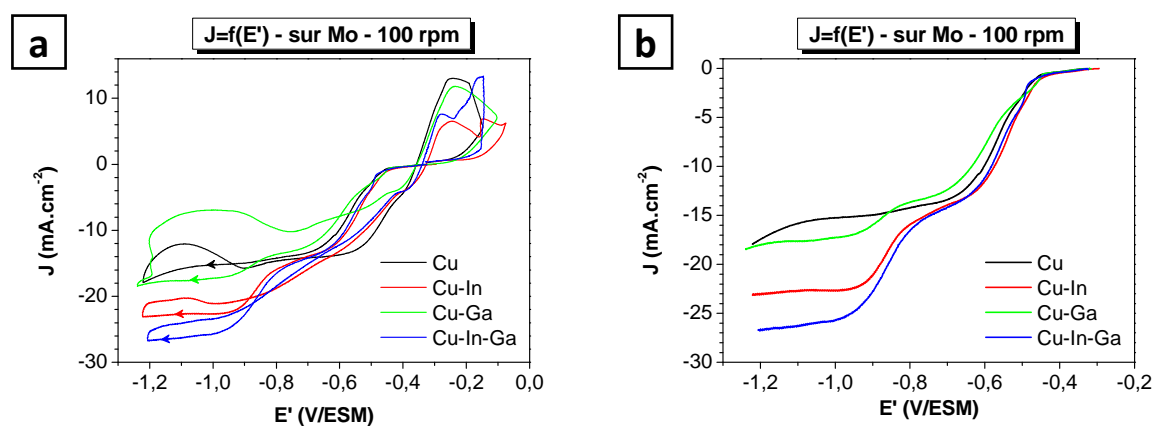


Figure III-41 : Comparaison entre des voltampérogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans un électrolyte 0,1 M de nitrate de sodium acidifié à pH 1,8. En noir, électrolyte de nitrate de cuivre ; en rouge, électrolyte de nitrate de cuivre-indium ; en vert, électrolyte de nitrate de cuivre-gallium ; en bleu, électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium. (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

La Figure III-42 montre l'évolution de la composition du dépôt en fonction du potentiel, pour des dépôts réalisés en 5 minutes, à température ambiante, dans l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium. L'indium et le gallium sont présents dans les dépôts à partir de -0,8 V/ESM, ce qui coïncide avec la quatrième vague de réduction observée sur le voltampérogramme.

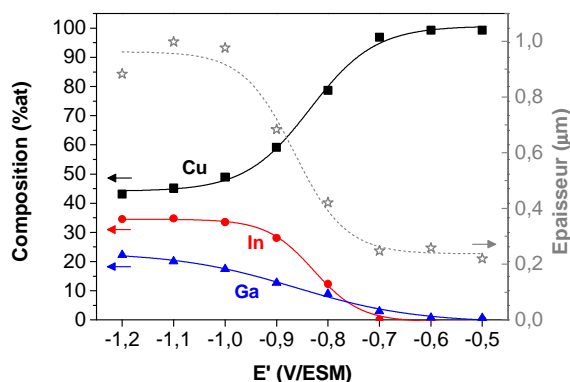


Figure III-42 : Evolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction du potentiel de dépôt. Dépôt de 5 minutes, à température ambiante.

D'après le Chapitre III.5.4, l'augmentation de la densité de courant lors de l'apparition de la quatrième vague de réduction peut être attribuée à la réduction des nitrates avec les ions In(III) et Ga(III). La densité de courant totale peut ainsi s'exprimer de la façon suivante :

$$J_{Totale}^{Lim} = J_{NO_3^-}^{Lim} + J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim} + J_{In(OH)_3}^{Lim} + J_{GaOOH}^{Lim} \quad (\text{Eq. III-7})$$

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-3), (R. III-14), (R. III-25), (R. III-26) et (R. III-27).

Le dépôt du cuivre, sous forme de Cu ou de CuO, du gallium, sous forme de GaOOH et de l'indium, sous forme de In(OH)₃ se faisant en contrôle diffusionnel, les rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) dans le dépôt peuvent être calculés à partir des équations (Eq. III-8) et (Eq. III-9), respectivement :

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

$$\left(\frac{Ga}{In + Ga}\right)_{dépôt} = \left(\frac{D_{Ga^{3+}}^{2/3} \times [Ga(III)]}{D_{In^{3+}}^{2/3} \times [In(III)] + D_{Ga^{3+}}^{2/3} \times [Ga(III)]}\right)_{solution} \quad (\text{Eq. III-9})$$

D'après la Figure III-41, le pseudo-plateau de diffusion débute vers -1 V/ESM. A ce potentiel, le rapport Cu/(In+Ga) expérimental est égal à 0,96, contre 1,08 d'après l'équation (Eq. III-8), et le rapport Ga/(In+Ga) expérimental est égal 0,19, contre 0,34 d'après l'équation (Eq. III-9). En tenant compte de la surestimation de la teneur en Ga mesurée par XRF, les résultats expérimentaux ont bien le même ordre de grandeur que les résultats théoriques.

Ainsi, il est théoriquement possible de déterminer par le calcul les concentrations de chaque élément en solution nécessaires pour l'obtention d'un dépôt de composition fixée.

A 0 rpm

La Figure III-43 montre un voltampérogramme enregistrés à 0 rpm sur une électrode de Mo immergée dans l'électrolyte de nitrate de Cu-In-Ga. Celui-ci est comparé aux voltampérogrammes enregistrés dans les électrolytes de nitrate de cuivre (10 mM), nitrates de cuivre-indium (In/Cu=1,5) et nitrate de cuivre-gallium (Ga/Cu=0,5).

Les observations sont les mêmes qu'à 100 rpm. Sur le voltampérogramme enregistré dans l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium, on retrouve également le pic vers -1 V/ESM, attribué dans le Chapitre III.5.4.2 à la réduction de l'In(III) en In. De plus, la quatrième vague de réduction, qui débute, à 0 rpm, à -0,67 V/ESM pour l'électrolyte de nitrate de cuivre-gallium et à -0,75 V/ESM pour l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium, se répercute bien aux mêmes potentiels sur l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium. Le pic d'oxydation vers -0,2 V/ESM est composé d'au moins trois pics, montrant la présence d'un dépôt complexe, dont la composition sera déterminée dans le Chapitre III.7.3.

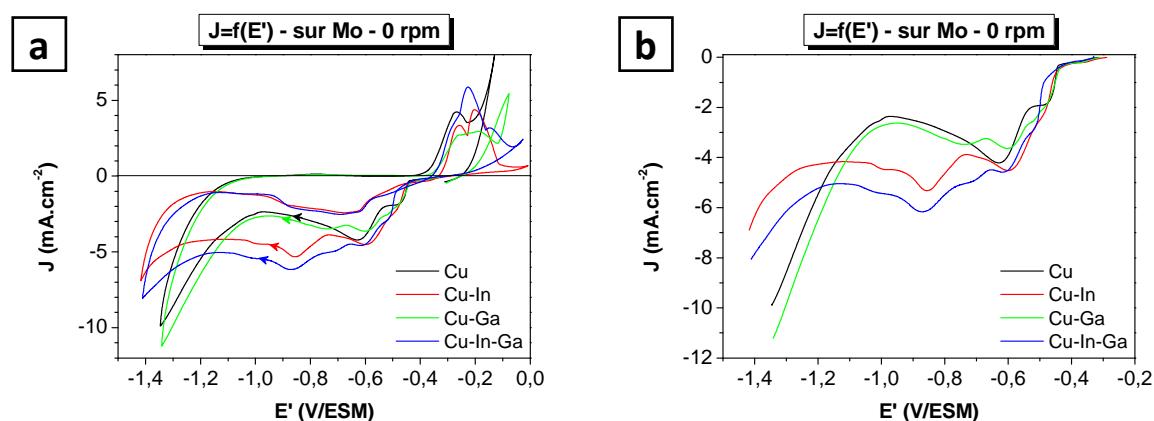


Figure III-43 : Comparaison entre des voltampérogrammes enregistrés à 100 rpm sur une électrode de Mo immergée dans un électrolyte 0,1 M de nitrate de sodium acidifié à pH 1,8. En noir, électrolyte de nitrate de cuivre ; en rouge, électrolyte de nitrate de cuivre-indium ; en vert, électrolyte de nitrate de cuivre-gallium ; en bleu, électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium. (a) Voltampérogrammes complets ; (b) courbes allers uniquement.

6. Optimisation des conditions d'électrodeposition d'oxyde de cuivre-indium-gallium

Dans cette partie, l'influence de divers paramètres électrochimiques sur l'obtention des dépôts de précurseurs d'oxydes de cuivre-indium-gallium est étudiée. Le but est d'ajuster ces paramètres de façon à obtenir un dépôt reproductible et de composition contrôlée.

Jackson *et al.* [55] ont montré qu'il est possible d'obtenir des cellules de rendement de conversion de l'ordre de 19 % dans une gamme de composition de l'absorbeur assez large, avec un taux de cuivre Cu/(In+Ga) compris entre 0,69 et 0,98 et un taux de gallium compris entre 0,21 et 0,38. Dans cette étude, on cherchera à atteindre un taux de cuivre Cu/(In+Ga) égal à 0,85 et un taux de gallium

Ga/(In+Ga) égal à 0,33. L'épaisseur du dépôt d'oxyde de Cu-In-Ga devra être telle que, après réduction, l'épaisseur du précurseur métallique soit proche de 700 nm. Cette épaisseur doit permettre l'obtention de couches de CIGS de 2 μm d'épaisseur.

L'électrolyte de base étudié par la suite est composé d'une solution 0,1 M de nitrate de sodium NaNO_3 acidifiée à pH 1,8 par ajout d'acide nitrique concentré, dans laquelle ont été dissous 12 mM de nitrate de cuivre, 15 mM de nitrate d'indium, et 5 mM de nitrate de gallium. Notons que les solutions sont obtenues par pesées des différents composés.

Dans toute cette partie, les dépôts sont réalisés à température ambiante, sans agitation forcée, sur des échantillons de (2,5x2,5) cm^2 placés verticalement dans l'électrolyte.

6.1. Influence du potentiel de dépôt

Dans cette étude, des dépôts sont effectués en faisant varier le potentiel de -0,6 à -1,2 V/ESM, par incrément de 0,1 V. Les dépôts ont été réalisés en 15 minutes, à température ambiante.

La Figure III-44 représente l'évolution des densités de courant lors des dépôts en fonction du potentiel, avec d'une part les transitoires de courant (évolution de la densité de courant en fonction du temps, pour chaque potentiel de dépôt) (Figure III-44-a), et d'autre part l'évolution des densités de courant finales en fonction du potentiel de dépôt (Figure III-44-b).

Les transitoires de courant ont une allure semblable à chaque potentiel (hormis à -1,1 et -1,2 V/ESM, qui seront expliquées par la suite). Dès l'application d'un potentiel, la densité de courant chute rapidement pour atteindre un minimum au bout de 30 à 40 secondes, puis réaugmente légèrement et régulièrement jusqu'à la fin du dépôt. Sur toute la durée du dépôt, la densité de courant augmente avec le potentiel appliqué. Cette tendance est représentée sur la Figure III-44-b, où l'évolution de la densité de courant finale a été représentée en fonction du potentiel de dépôt.

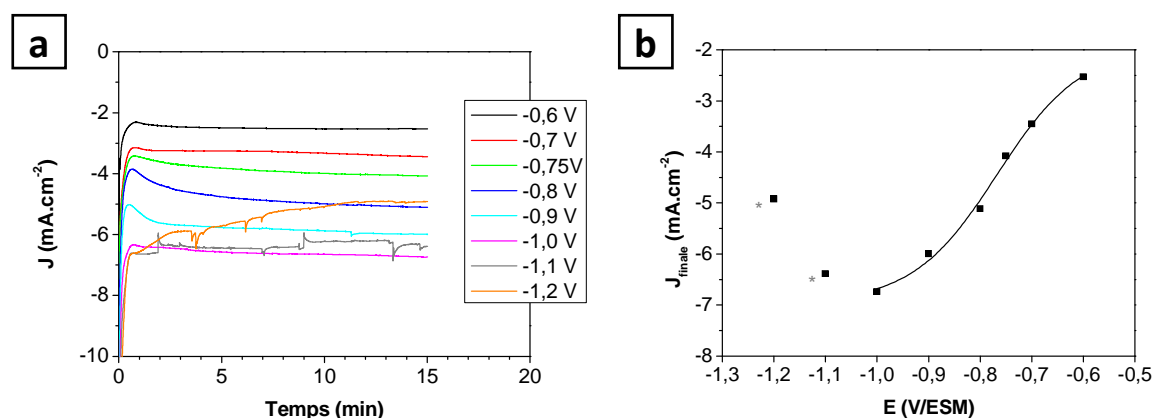


Figure III-44 : (a) Transitoires de courant des dépôts réalisés entre -0,6 et -1,2 V/ESM. (b) Evolution de la densité de courant finale des dépôts en fonction du potentiel (les * signalent que les dépôts non couvrants pour lesquels la densité de courant est erronée).

La Figure III-45 montre les photographies de dépôts réalisés à quatre potentiels différents. Pour un potentiel de dépôts supérieur ou égal à -1 V/ESM, les dépôts sont couvrants (Figure III-45-a et b). Au delà de -1 V/ESM, on constate la formation d'une pellicule blanche passivante sur la partie supérieure de l'échantillon (Figure III-45-c et d). Celle-ci se désagrège lors du rinçage de l'échantillon.

Cette pellicule occupe une part croissante de l'échantillon quand le potentiel diminue et semble se propager vers la partie inférieure du dépôt au cours de sa réalisation, ce qui diminue la surface effective de dépôt. La surface réelle de dépôt n'occupe ainsi que trois quarts de la surface, pour l'échantillon déposé à -1,1 V/ESM (Figure III-45-c), et un quart pour celui déposé à -1,2 V/ESM (Figure III-45-d). Par conséquent, pour ces deux potentiels, la densité de courant calculée à partir de la surface réelle de l'échantillon ((2,5x2,5) cm²) décroît au fur et à mesure du dépôt (Figure III-44-a) et devient inférieure à celle des dépôts réalisés à un potentiel inférieur à -1 V/ESM.

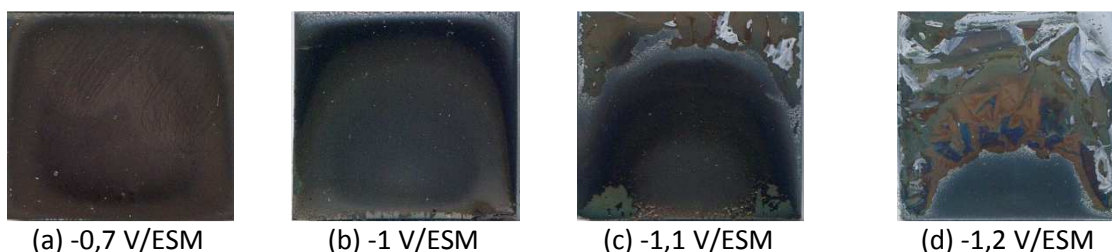


Figure III-45 : Photographie de dépôts élaborés à l'ambiante, pendant 15 minutes au potentiels de (en V/ESM) : -0,7 (a)-1 (b), -1,1 (c), -1,2 (d). Surface réelle : 2,5x2,5 cm².

La Figure III-46 présente l'évolution de la composition et de l'épaisseur du dépôt d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction du potentiel de dépôt. Seul le cuivre se dépose pour un potentiel de -0,6 V/ESM. À partir de -0,7 V/ESM, l'indium et le gallium commencent à se déposer et leur teneur augmente de façon importante jusqu'à -0,9 V/ESM. On note une stabilité remarquable de la composition du dépôt entre -1 et -1,2 V/ESM, comparée aux dépôts réalisés à 100 rpm sur une électrode tournante (Figure III-42). L'épaisseur du dépôt croît parallèlement à l'incorporation d'indium et de gallium dans le dépôt, avec une augmentation importante à partir de -0,8 V/ESM et une stabilisation entre -1 et -1,2 V/ESM.

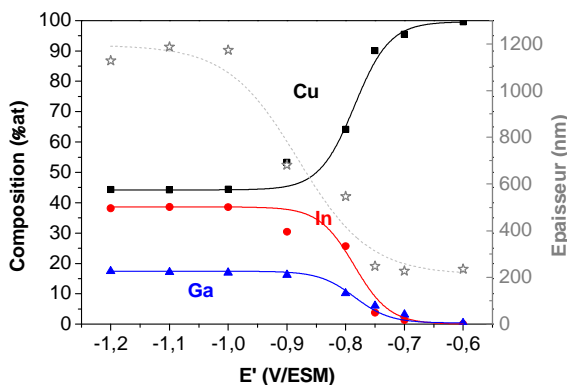


Figure III-46 : Evolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction du potentiel de dépôt. Dépôt de 15 minutes, à température ambiante.

Dans la suite de cette étude, les dépôts devront être réalisés dans une gamme de potentiel où leur composition ne varie pas, et à un potentiel où les dépôts sont couvrants. Ces deux conditions sont remplies pour un potentiel de -1 V/ESM.

6.2. Influence de la durée de dépôt

La Figure III-47 présente l'évolution de la composition et de l'épaisseur de la couche d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction de la durée de dépôt. Pour cette étude, nous avons effectué des dépôts à un potentiel -1,0 V/ESM, en faisant varier la durée de dépôt entre 1 et 20 minutes.

Cette figure montre que le taux de cuivre est très important pour les faibles durées de dépôt. Sa teneur diminue avec l'allongement de la durée des dépôts et la composition globale du dépôt devient à peu près constante au delà de 5 minutes. Ceci suggère que l'incorporation du cuivre se fait plus rapidement au début du dépôt. L'épaisseur du dépôt croît linéairement avec la durée du dépôt, à une vitesse de 50 nm.min⁻¹. Notons que les valeurs d'épaisseur sont celles indiquées par l'appareil XRF. L'épaisseur réelle, et donc la vitesse de croissance, sont obtenues en multipliant les résultats par un facteur 10 environ (cf. Chapitre II.6.1.2).

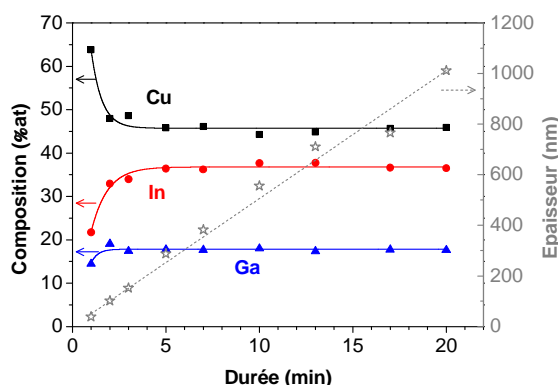


Figure III-47 : Evolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction de la durée de dépôt. Dépôt à -1 V/ESM, à température ambiante.

La Figure III-48 montre l'évolution de la composition théorique moyenne d'un dépôt d'oxyde de Cu-In-Ga en fonction du temps pour un dépôt initié par une couche de Cu pendant 0,25 minute, suivi d'un dépôt de composition instantanée constante telle que Cu : In : Ga = 45,2 : 36,9 : 17,9 %at. Sur cette figure, les résultats expérimentaux présentés sur la Figure III-47 sont rappelés.

La composition des dépôts expérimentaux suit la même évolution que celle du dépôt théorique. La composition finale est identique dans les deux cas, avec un taux de cuivre Cu/(In+Ga) égal à 0,85 et un taux de gallium Ga/(In+Ga) égal à 0,33. Selon ce modèle, le dépôt de la couche d'oxyde de Cu-In-Ga semble bien initié par une sous-couche de cuivre. Le déroulement réel du dépôt suit probablement une évolution intermédiaire, avec une sous-couche de Cu suivie d'un dépôt dont la composition instantanée s'enrichit très rapidement en indium et en gallium avant de se stabiliser à une valeur constante.

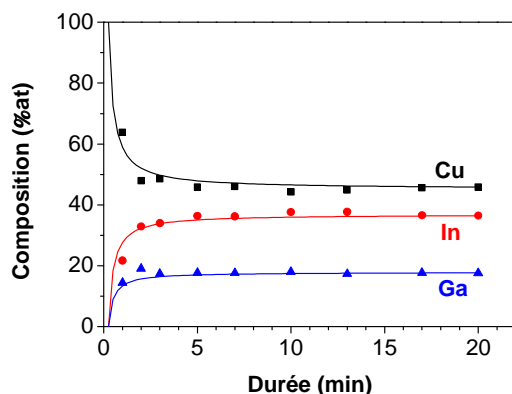


Figure III-48 : Comparaison entre l'évolution expérimentale de la composition du précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga en fonction de la durée de dépôt pour un dépôt réalisé à -1 V/ESM, à température ambiante (carrés), avec un dépôt théorique initié par une couche de Cu pendant 0,25 minutes suivi d'un dépôt de composition instantanée constante (Cu : In : Ga = 45,2 : 36,9 : 17,9 %at) (traits pleins).

Lorsque la durée de dépôt dépasse 13 minutes, on observe l'apparition de décollements dans la partie inférieure de l'échantillon. Ceux-ci sont d'autant plus importants que la durée de dépôt augmente. La Figure III-49 présente la morphologie des dépôts réalisés en 5 (a), 10 (b) et 17 minutes (c). Des fissures apparaissent avec l'augmentation de la durée de dépôt, et donc de son épaisseur. Ses fissures sont à l'origine des décollements observés et doivent provenir de contraintes internes du dépôt, dont l'intensité augmente avec l'épaisseur des dépôts.

On constate que ces fissures s'espacent de plus en plus avec la durée des dépôts, deviennent moins nombreuses et s'élargissent. Ceci suggère que ces fissures n'apparaissent pas pendant, mais après le dépôt, probablement lors du séchage.

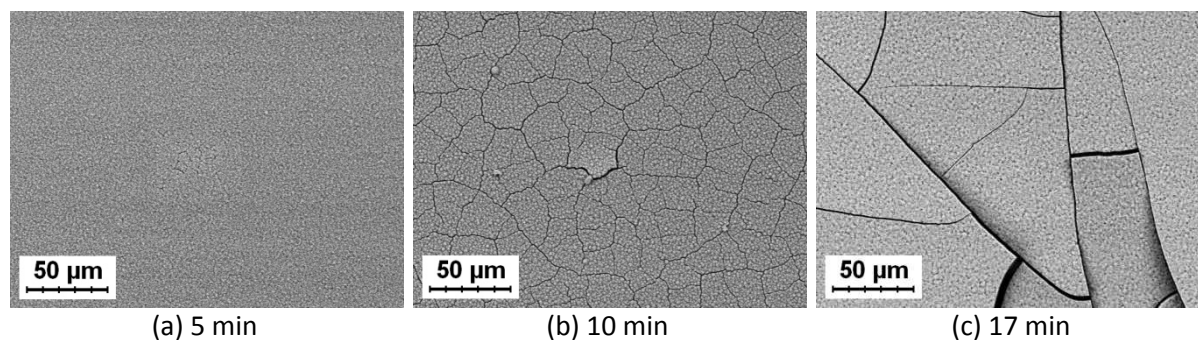


Figure III-49 : Micrographies MEB de dépôts réalisés à -1 V/ESM, à température ambiante, pendant une durée (en min) : (a) 5, (b) 10 et (c) 17.

6.3. Influence de la température de dépôt

La Figure III-50 présente l'évolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction de la durée de dépôt. Pour cette étude, nous avons effectué des dépôts au

potentiel de -1,0 V/ESM, en faisant varier la durée de dépôt entre 1 et 20 minutes. A la différence du Chapitre III.6.2, les dépôts ont été effectués à 80°C.

La composition suit la même évolution que pour les dépôts effectués à l'ambiante, c'est-à-dire une incorporation plus importante du cuivre en début de dépôt, puis une stabilisation de la composition du dépôt au delà de 5 minutes de dépôt. Néanmoins, il semble que l'incorporation du cuivre en début de dépôt soit plus importante à 80°C qu'à l'ambiante.

La différence principale vient de la vitesse de croissance des dépôts, qui est d'environ 140 nm.min⁻¹ à 80°C, contre 50 nm.min⁻¹ à température ambiante. En parallèle, on note une augmentation importante de la densité de courant. Notons que les valeurs d'épaisseur sont celles indiquées par l'appareil XRF. L'épaisseur réelle, et donc la vitesse de croissance, sont obtenues en multipliant les résultats par un facteur 10 environ (cf. Chapitre II.6.1.2).

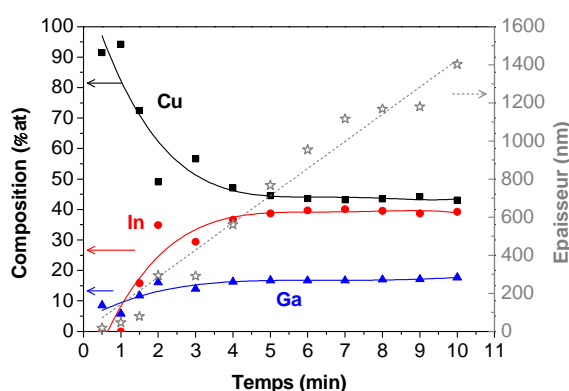


Figure III-50 : Evolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction de la durée de dépôt. Dépôt à -1 V/ESM, à 80°C.

La Figure III-51 représente l'évolution de l'épaisseur des dépôts réalisés à l'ambiante et à 80°C en fonction de la quantité d'électricité utilisée. L'évolution des courbes est identique dans les deux cas, ce qui suppose que seule la cinétique de dépôt change avec la température et que le rendement faradique reste le même.

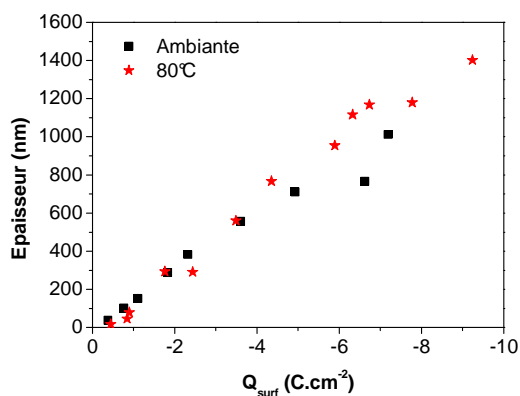


Figure III-51 : Evolution de l'épaisseur du dépôt d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction de la quantité d'électricité pour les dépôts réalisés à l'ambiante (carrés noirs) et à 80°C (étoiles rouges).

Cette étude montre que la cinétique de dépôt augmente avec la température. Les dépôts croissent ainsi plus rapidement, mais la quantité d'électricité nécessaire pour l'obtention d'une épaisseur donnée ne change pas. Comme à l'ambiante, le dépôt semble être initié par une sous-couche de cuivre.

Le taux de croissance des dépôts a été déterminé à température ambiante et à 80°C. L'épaisseur, et donc la durée des dépôts d'oxydes, pour l'obtention d'une couche métallique de Cu-In-Ga de 700 nm d'épaisseur, peut être déterminée expérimentalement en mesurant l'épaisseur de la couche réduite.

6.4. Influence de la concentration en nitrate de cuivre

La Figure III-52-a présente l'évolution de la composition du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga en fonction de la concentration en nitrate de cuivre dans l'électrolyte. Pour cette étude, nous avons fait varier la concentration en nitrate de cuivre entre 10 mM et 17 mM. Les dépôts ont été réalisés en 20 minutes, au potentiel -1,0 V/ESM. L'évolution des taux de cuivre et de gallium sont représentés sur la Figure III-52-b.

On constate que la teneur en cuivre dans le dépôt croît linéairement avec la concentration en nitrate de cuivre dans la solution, tandis que celles en indium et en gallium décroissent. Cette évolution se traduit par une augmentation du taux de cuivre, mais une stagnation du taux de gallium.

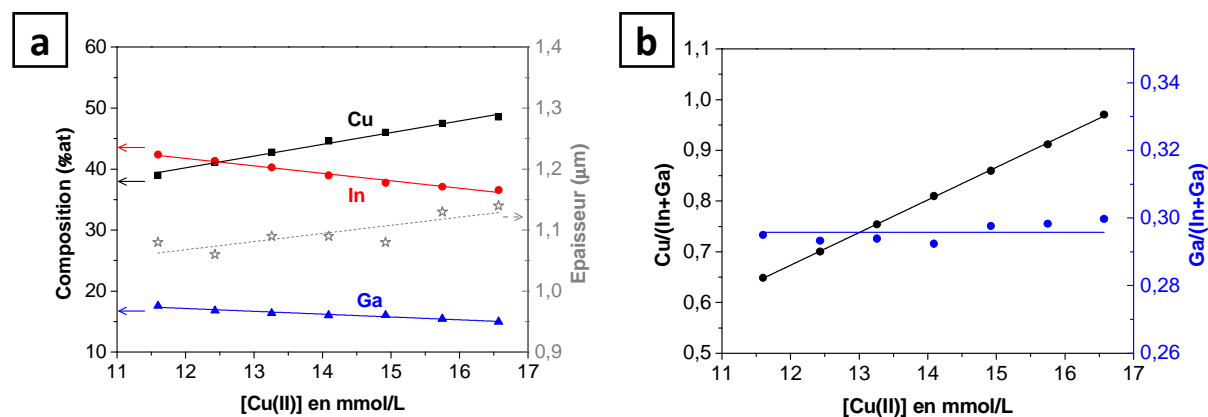


Figure III-52 : (a) Evolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga, et (b) Evolution des rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) en fonction de la concentration en nitrate de cuivre dans l'électrolyte. Dépôt de 20 minutes, à -1V/ESM, à température ambiante.

Finalement, pour un dépôt de 20 minutes, un taux de cuivre égale à 0,85 sera obtenu pour une concentration en nitrate de cuivre proche de 14,8 mM.

L'évolution linéaire du taux de cuivre confirme que le dépôt de cuivre se fait sous contrôle diffusionnel. Ces résultats ne présument pas du mécanisme de dépôt (selon la réaction (R. III-14) ou (R. III-25), par exemple) et de la forme du cuivre dans le dépôt (métallique ou oxydée).

6.5. Influence du pH initial de la solution

Le pH initial de l'électrolyte de nitrate de cuivre, d'indium, de gallium et de sodium avant acidification est proche de 3. D'après le diagramme de spéciation du gallium (partie Chapitre III.3.2), l'oxyde de gallium devrait précipiter pour un pH supérieur à 2,2 environ, ce qui n'est pas observé. Afin d'éviter tout problème de stabilité dans le temps de l'électrolyte utilisé pour réaliser les dépôts, ce dernier est systématiquement acidifié à pH 1,8 à l'aide d'acide nitrique.

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence du pH de l'électrolyte sur la formation du dépôt. Pour cela, des dépôts sont effectués à partir d'un électrolyte initialement non acidifié, dont le pH est diminué de 0,2 unités de pH entre chaque dépôt. Les dépôts ont été réalisés en 10 minutes, au potentiel de -1,0 V/ESM, à température ambiante.

La Figure III-53-a montre l'évolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga en fonction du pH initial de l'électrolyte. L'évolution des rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) est représentée sur la Figure III-53-b. Sur ces deux figures, on constate que la composition du dépôt s'enrichit en cuivre et s'appauvrit en gallium lorsque le pH initial de la solution augmente. En parallèle, l'épaisseur du dépôt semble diminuer très légèrement.

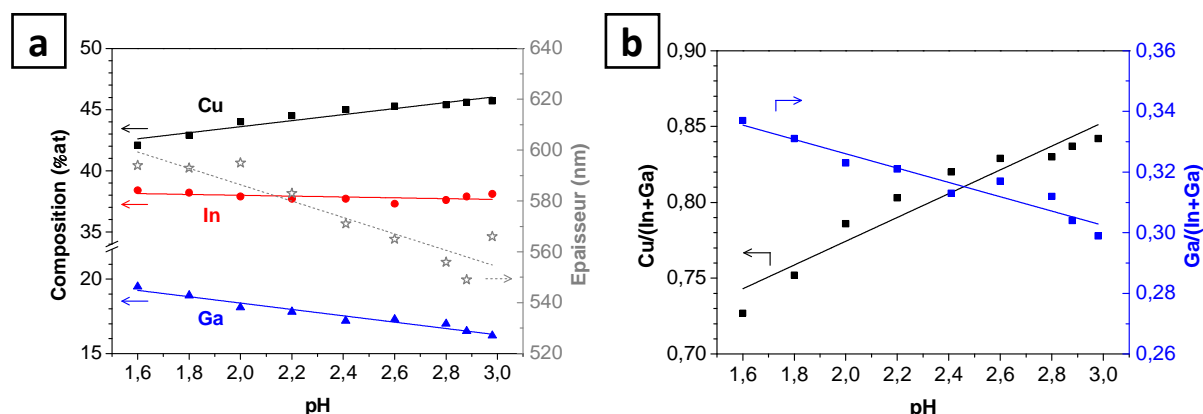


Figure III-53 : (a) Evolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga, et (b) Evolution des rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) en fonction du pH initial de l'électrolyte. Dépôt de 10 minutes, à -1 V/ESM, à température ambiante.

Cette évolution est difficile à interpréter. Pour l'expliquer, le scénario suivant peut être proposé. Il est représenté schématiquement sur la Figure III-54. Lorsque la réduction des nitrates est contrôlée par la diffusion des protons, le pH de l'électrolyte dans la couche de diffusion augmente jusqu'à un pH maximal, noté « pH max ». Selon le pH initial de l'électrolyte, le profil de pH dans la couche de diffusion est différent. Ainsi, pour une distance « d » inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion, le pH sera supérieur pour l'électrolyte dont le pH initial est le plus élevé. Si un ion métallique est présent dans la couche de diffusion, il commencera à précipiter sous la forme d'oxyde ou d'hydroxyde, noté Ox, à une distance de l'électrode (notée d_{Ox}) supérieure dans l'électrolyte dont le pH initial est le plus faible. L'augmentation de la distance à l'électrode pour laquelle la précipitation de cet oxyde se produit peut diminuer sa probabilité d'adhérer à la surface de

l'électrode, et ainsi diminuer sa teneur dans le dépôt. Ce phénomène est d'autant plus accentué que le pH de précipitation de l'oxyde est faible. En parallèle, l'épaisseur du dépôt va diminuer.

En appliquant ce scénario à l'électrolyte de nitrate de Cu-In-Ga, et si le dépôt se fait par précipitation des oxydes CuO, In(OH)₃ et GaOOH, le taux de cuivre dans le dépôt va augmenter, tandis que le taux de Ga et l'épaisseur vont diminuer. Si le dépôt de cuivre se fait par réduction des ions Cu(II) en Cu métallique, et non par précipitation, les évolutions décrites ci-dessus restent les mêmes.

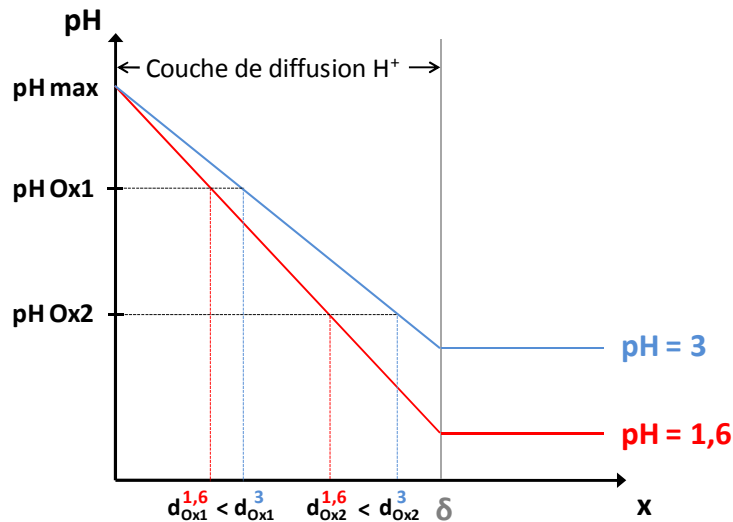


Figure III-54 : Représentation schématique du pH de l'électrolyte dans la couche de diffusion, et de la distance à l'électrode pour laquelle la précipitation d'oxydes a lieu. Deux éléments sont dans l'électrolyte et conduisent à la formation de Ox1 et Ox2 après précipitation. Le pH de précipitation de Ox1 est supérieure à celui de Ox2.

La Figure III-55 montre l'évolution de l'épaisseur du dépôt pour une quantité d'électricité constante en fonction du pH initial de l'électrolyte. Celle-ci augmente linéairement avec le pH initial, et double lorsqu'on passe d'un pH initial de 1,8 à 3. Cette tendance témoigne de l'augmentation du rendement faradique lorsque le pH initial de l'électrolyte augmente.

En effet, le rendement faradique est défini par :

$$R_f(\%) = \frac{J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim} + J_{In(OH)_3}^{Lim} + J_{GaOOH}^{Lim}}{J_{NO_3^-}^{Lim} + J_{Cu}^{Lim} + J_{CuO}^{Lim} + J_{In(OH)_3}^{Lim} + J_{GaOOH}^{Lim}} \quad (\text{Eq. III-10})$$

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-3), (R. III-14), (R. III-25), (R. III-26) et (R. III-27).

Quand le pH initial de l'électrolyte augmente, la densité de courant limite de la réduction des nitrates augmente, diminuant ainsi le rendement faradique.

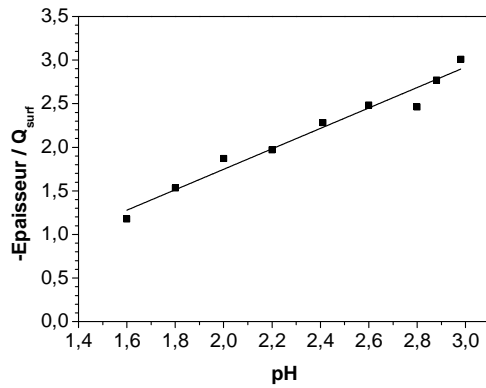


Figure III-55 : Evolution du rapport entre l'épaisseur et la quantité d'électricité utilisée en fonction du pH initial de l'électrolyte. Dépôt de 10 minutes, à -1 V/ESM, à température ambiante.

6.6. Influence de la concentration en nitrate de sodium

Pour cette expérience, des dépôts ont été effectués à partir d'un électrolyte composé de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium acidifié à pH 1,8, en l'absence de nitrate de sodium. Puis, une quantité contrôlée de nitrate de sodium a été ajoutée de façon à augmenter sa concentration par incrément de 25 mM, jusqu'à 200 mM. Les dépôts ont été réalisés en 15 minutes, au potentiel de -1,0 V/ESM.

La Figure III-56-a montre l'évolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga en fonction de la concentration initiale de l'électrolyte en nitrate de sodium. L'évolution des rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) est représentée sur la Figure III-56-b. Ces deux figures montrent que le dépôt est plus riche en cuivre et en indium en l'absence de nitrate de sodium. Avec l'ajout de nitrate de sodium, le taux de cuivre diminue et le taux de gallium augmente, avant de se stabiliser au-delà de 50 mM de nitrate de sodium. En parallèle, l'épaisseur du dépôt est plus faible en l'absence de nitrate de sodium, mais augmente et se stabilise dès que sa concentration dépasse 25 mM.

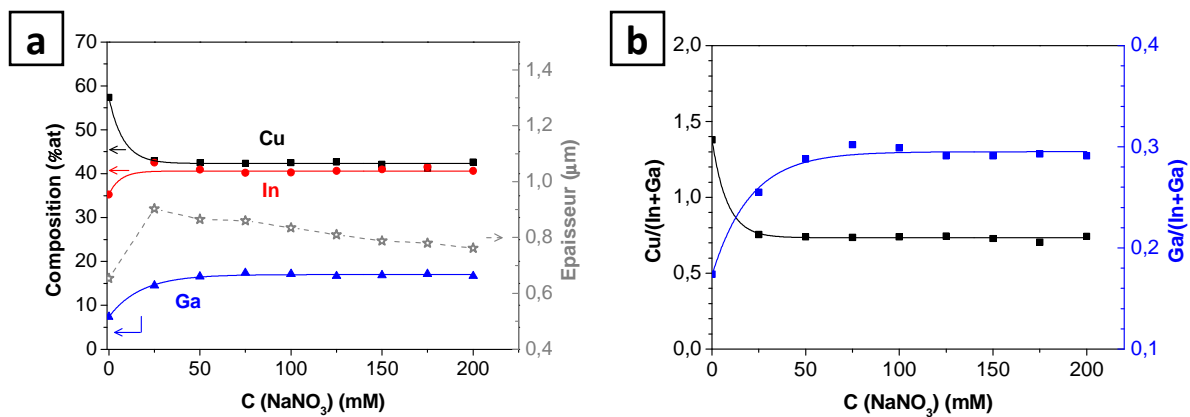


Figure III-56 : (a) Evolution de la composition et de l'épaisseur du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga, et (b) Evolution des rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) en fonction de la concentration initiale de l'électrolyte en nitrate de sodium. Dépôt de 10 minutes, à -1 V/ESM, à température ambiante.

Lorsque la concentration en NaNO_3 diminue, la conductivité de l'électrolyte diminue, passant de $4,07 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour une concentration en NaNO_3 égale à 0,2 M, à $1,64 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ en l'absence de NaNO_3 . Ainsi, la chute ohmique augmente et le potentiel réel E' peut être supérieure, de quelques centaines de mV, au potentiel de -1 V/ESM appliqué. D'après la Figure III-46, montrant l'évolution de la composition en fonction du potentiel réel E' , cette chute ohmique conduit à une augmentation de la teneur du dépôt en Cu, et une diminution de celle en In et Ga.

Remarque : Les valeurs de chutes ohmiques n'ont pu être déterminées précisément, probablement à cause d'une incertitude trop grande sur la valeur de résistance de l'électrolyte calculée. Le potentiel réel E' n'a donc pas pu être calculé.

La concentration en nitrate de sodium a donc un impact sur la composition des dépôts. Afin d'avoir une composition de dépôt stable et conductivité suffisante dans l'électrolyte, la quantité de nitrate de sodium à ajouter dans l'électrolyte doit être supérieure à 50 mM, ou un électrolyte support inerte vis-à-vis de la réduction des nitrates et de la précipitation doit être introduit.

7. Caractérisation de l'électrodeposition d'oxydes de cuivre-indium-gallium

Dans cette partie, les électrodépôts sont caractérisés par diverses techniques d'analyses. L'aspect et la composition microscopique et macroscopique des dépôts sont présentés, et la nature des phases déposées est recherchée.

Les dépôts sont nommés de la façon suivante :

- Cu-O, pour les dépôts réalisés dans l'électrolyte de nitrate de cuivre ;
- Cu-In-O, pour les dépôts réalisés dans l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium ;
- Cu-Ga-O, pour les dépôts réalisés dans l'électrolyte de nitrate de cuivre-gallium ;
- Cu-In-Ga-O, pour les dépôts réalisés dans l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium.

7.1. Morphologie et répartition des espèces

La Figure III-57 présente deux micrographies MEB en tranche de l'électrodépôt de Cu-In-Ga-O. La couche est homogène et très poreuse. L'agrandissement de droite montre que le dépôt est constitué de petits grains agglomérés, de l'ordre de 50 nm de diamètre. L'épaisseur du dépôt est égale à 2 μm dans cet exemple, mais l'épaisseur nécessaire pour atteindre une épaisseur de CIGS de 2 μm environ (après réduction et sélénisation), est de l'ordre de 6 μm .

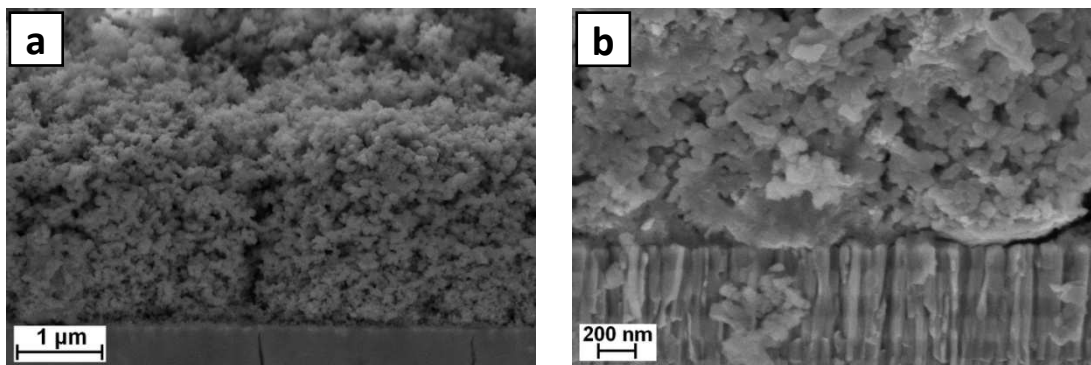


Figure III-57 : Micrographie MEB de la tranche d'un électrodépôt de Cu-In-Ga-O réalisé dans l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium à température ambiante. Durée de dépôt : 4 minutes.

Une analyse cartographique des éléments Cu, In, Ga et O a été réalisée sur un dépôt de 4-5 µm d'épaisseur. Celle-ci est représentée sur la Figure III-58. Tous les éléments sont présents dans l'épaisseur du dépôt, mais des inclusions plus riches en Cu sont présentes à la surface du Mo et au sein de la couche.

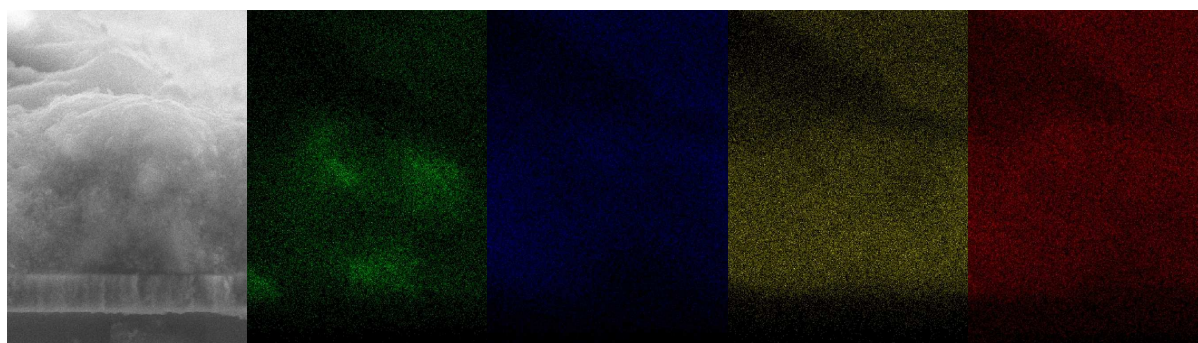


Figure III-58 : Micrographie MEB de la tranche d'un électrodépôt de Cu-In-Ga-O (en gris), et analyse par EDX de la répartition du cuivre (en vert), de l'indium (en bleu), du gallium (en jaune) et de l'oxygène (en rouge).

La présence de ces inclusions riche en Cu à la surface du Mo confirme les observations faites à partir de la Figure III-47 quant à l'initiation de l'électrodépôt par une sous-couche riche en Cu. Des îlots riches en Cu se formeraient initialement lors de l'étape de germination du dépôt, rendraient la réduction des nitrates possible, et donc la croissance de la couche d'oxyde autour de ces îlots.

Les inclusions riches en Cu au sein de la couche ne sont pour l'heure pas expliquées. Elles ont été observées sur d'autres échantillons notamment lors d'analyse EDX en ligne (de la surface du dépôt à la couche de Mo). Ces inclusions devraient théoriquement conduire à une variation de la composition en fonction de la durée de dépôt, ce qui n'a pas été observé sur la Figure III-47. L'analyse SIMS d'un dépôt de Cu-In-Ga-O, présentée sur la Figure III-59, semble confirmer que la teneur en Cu est plus importante à proximité du Mo, et à peu près constante dans le reste du dépôt. Ces résultats suggèrent que les inclusions riches en Cu au sein du dépôt sont présentes aléatoirement dans toute l'épaisseur. On note également la présence d'espèces de type N-O, suggérant la présence de nitrate (ou espèce dérivée des nitrates).

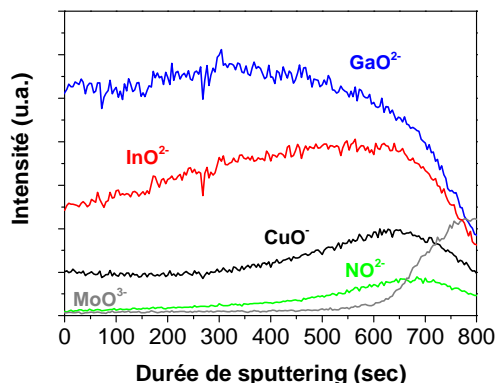


Figure III-59 : Analyse SIMS d'un électrodépôt de Cu-In-Ga-O.

7.2. Composition des dépôts et répartition macroscopique des espèces

La Figure III-60-a,b,c montre des photographies de dépôts réalisés à température ambiante, à -1 V/ESM, pendant 1, 3 et 10 minutes. L'aspect des dépôts est inhomogène et on remarque un motif en forme d'arcade, représenté sur la Figure III-60-d.

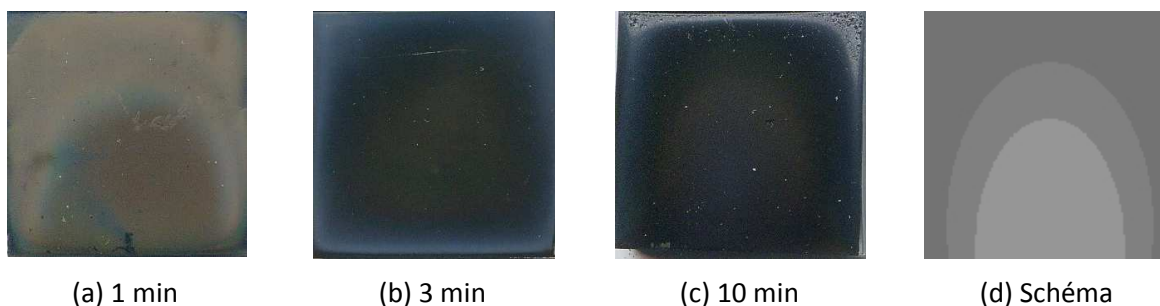


Figure III-60 : Photographies d'électrodépôts réalisés à température ambiante, à -1 V/ESM, pendant différentes durées (a, b, c), et représentation schématique des inhomogénéités d'aspect (d). Taille réelle : (2,5x2,5) cm².

La composition et l'épaisseur de ces trois dépôts ont été mesurées en 9 points répartis sur la surface, comme défini dans le Chapitre II.6.1.2. L'évolution de ces paramètres en fonction du point de mesure est représentée sur la Figure III-61. Le taux de cuivre et l'épaisseur augmentent du haut (mesures 1-2-3) vers le bas (mesures 7-8-9) de l'échantillon. Dans une moindre mesure, le taux de cuivre est plus important dans la partie centrale (mesures 2-5-8), que sur les bords de gauche (mesures 3-6-9) et de droite (mesures 1-4-7). Les hétérogénéités de composition s'atténuent très fortement avec la durée de dépôt, mais celles en épaisseur augmentent. Ainsi, pour un dépôt de 10 minutes, le taux de cuivre est de 0,77 en haut de l'échantillon contre 0,82 en bas, et l'épaisseur est égale à 0,50 contre 0,64 μm . Ce phénomène pourrait être lié à un effet cumulé de gravito-convection, et des lignes de champ concentrées sur les bords de l'échantillon.

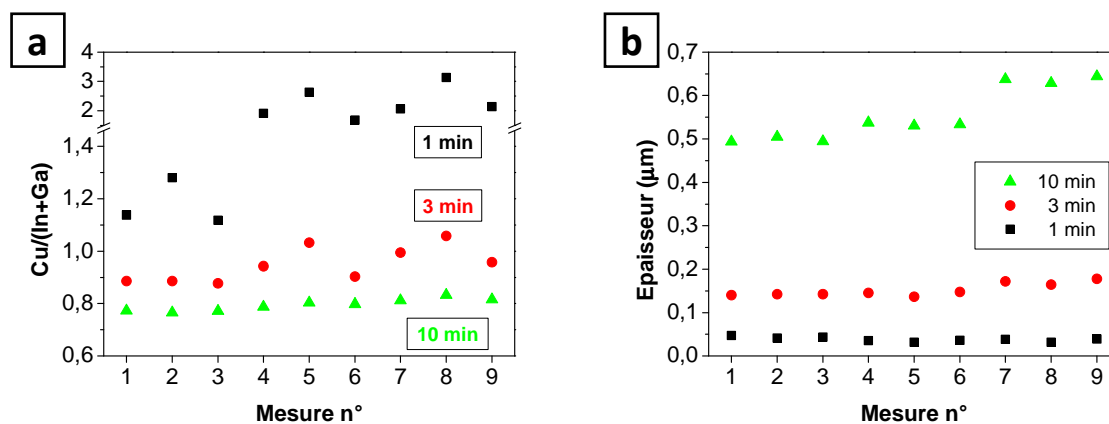


Figure III-61 : Taux de cuivre Cu/(In+Ga) (à gauche) et épaisseur (à droite) en fonction de la position de mesure sur les électrodépôts de la Figure III-60 réalisés à température ambiante, à -1 V/ESM, pendant 1, 3 et 10 minutes.

7.3. Identification des phases

Afin d'identifier la nature exacte des phases présentes dans l'électrodépôt de Cu-In-Ga-O, nous avons fait appel à la spectroscopie photoélectronique X (XPS), la diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge.

7.3.1. Analyse des degrés d'oxydation par XPS

Les degrés d'oxydation du cuivre, de l'indium et du gallium ont été évalués par XPS. La Figure III-62 montre les spectres obtenus à partir d'un électrodépôt de Cu-In-Ga-O.

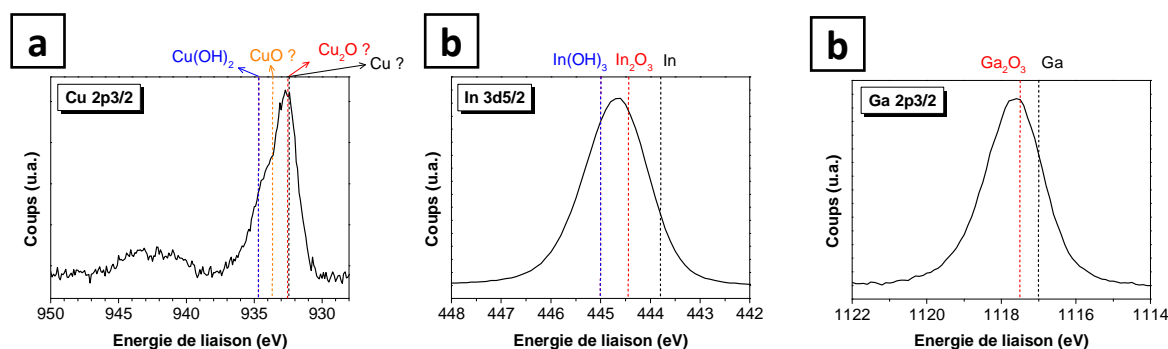


Figure III-62 : Identification par XPS du degré d'oxydation du cuivre (a), de l'indium (b) et du gallium (c) à la surface d'un électrodépôt de Cu-In-Ga-O.

Le pic Cu 2p_{3/2} entre 931 et 937 eV est dissymétrique, indiquant que le cuivre est présent à différents états d'oxydation. L'énergie de ce pic est maximale vers 932,5 eV, ce qui peut correspondre à Cu ou à Cu₂O. L'épaule vers 934,7 eV correspond à l'oxyde de cuivre (I), mais il est difficile de déterminer s'il s'agit de CuO ou Cu(OH)₂, dont les énergies de liaison sont proches. Le pic satellite entre 940 et 945 eV confirme la présence d'oxyde de cuivre (+I et/ou +II).

Le pic In $3d_{5/2}$ est décalé vers les plus hautes énergies par rapport à la position attendue pour l'indium métallique. Son intensité est maximale à 444,7 eV, c'est-à-dire une position intermédiaire entre In_2O_3 et $\text{In}(\text{OH})_3$, confirmant la présence de In sous forme d'oxyde au degré +III dans le dépôt. On ne peut conclure directement sur la nature exacte de l'oxyde d'indium dans le dépôt.

Le pic Ga $2p_{3/2}$ est décalé vers les plus hautes énergies par rapport à la position attendue pour le gallium métallique. Son intensité est maximale à 1117,5 eV, ce qui correspond au Ga_2O_3 . Le Ga est donc bien sous forme d'oxyde au degré +III dans le dépôt. Aucune référence n'a été trouvée sur GaOOH , qui est la forme attendue lors du dépôt. Comme pour l'indium, on ne peut conclure directement sur la nature exacte de l'oxyde de gallium dans le dépôt.

Une acquisition plus longue de ces pics et de leurs pics satellites devrait permettre une analyse plus fine des états d'oxydation de ces éléments et de leur environnement, notamment par des déconvolution de pics. Notons que cette mesure ne correspond qu'à la surface du dépôt, et peut différer au sein de la couche.

7.3.2. Analyse structurale par DRX

La Figure III-63 présente les diffractogrammes de poudres obtenues par grattage d'électrodépôts réalisés dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, nitrate de cuivre-indium, nitrate de cuivre-gallium et nitrate de cuivre-indium-gallium.

Le dépôt issu de l'électrolyte de nitrate de cuivre est composé majoritairement de Cu, ou les réflexions (110) et (200) sont très intenses, mais des traces de Cu_2O sont également présentes.

Lorsque le nitrate de cuivre est en mélange avec le nitrate d'indium et/ou de gallium, l'intensité des pics de Cu diminue drastiquement dans les dépôts. Pour l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium, on distingue la réflexion (110) du Cu et (111) du Cu_2O . Pour l'électrolyte de nitrate de cuivre-gallium, les pics caractéristiques du Cu et Cu_2O sont présents, et un pic vers $12,5^\circ$ peut être attribué à la réflexion (001) du $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$, ce qui justifie l'observation d'espèce de type N-O lors de l'analyse SIMS (Figure III-59). Pour l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium-gallium, on détecte les phases Cu, Cu_2O et $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$. Le cuivre est donc présent sous trois degrés d'oxydation différents : 0, +I et +II. L'intensité très faible de ces pics montrent que leurs quantités respectives sont infimes, et que les dépôts sont majoritairement amorphes.

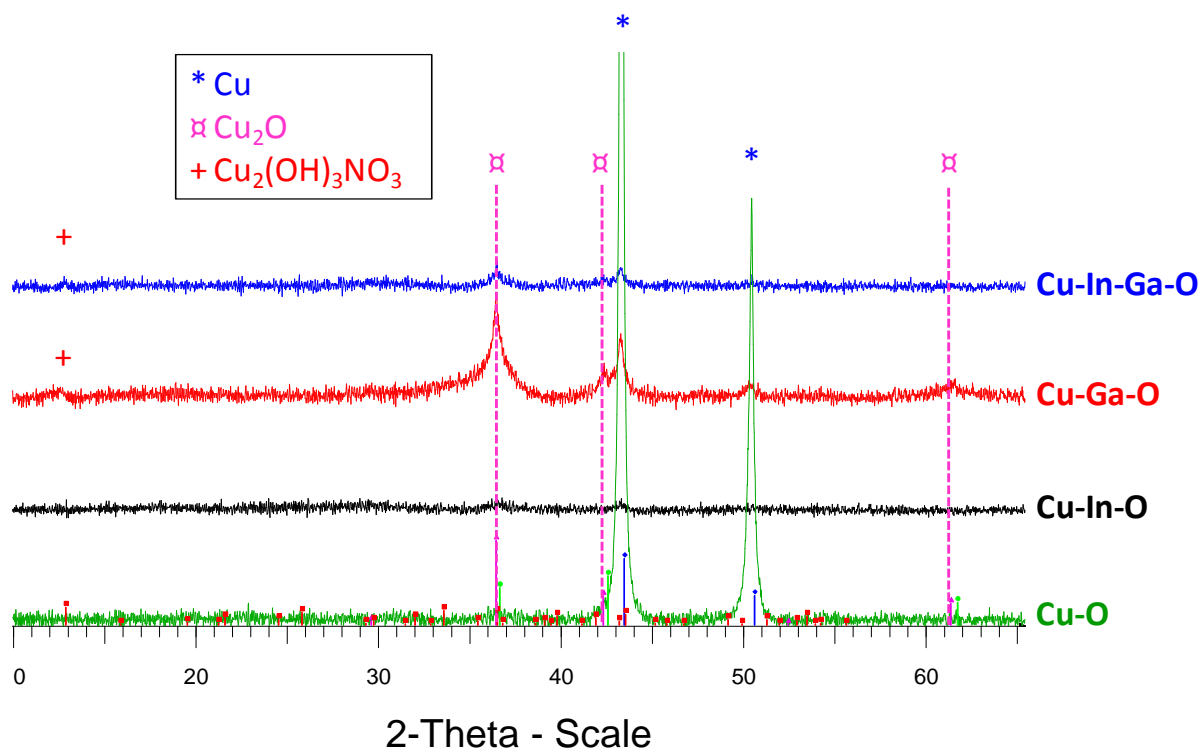


Figure III-63 : Diffractogrammes de poudres issues d'électrodépôts réalisés dans l'électrolyte de nitrate de cuivre (en vert), nitrate de cuivre-indium (noir), nitrate de cuivre-gallium (rouge) et nitrate de cuivre-indium-gallium (bleu).

7.3.3. Spectroscopie infrarouge

La Figure III-64 présente les spectres infrarouges de poudres obtenues par grattage d'électrodépôts réalisés dans l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium, nitrate de cuivre-gallium et nitrate de cuivre-indium-gallium.

Les modes de vibrations compris entre 1090 et 250 cm^{-1} sont généralement associés à la fréquence de vibration des liaisons métal-oxygène [164]. On retrouve des bandes similaires sur les spectres de Cu-Ga-O et Cu-In-Ga-O vers 1080 cm^{-1} et 610 cm^{-1} , et une bande vers 820 cm^{-1} sur les spectres de Cu-In-O et Cu-In-Ga-O. Les deux premières (1080 cm^{-1} et 610 cm^{-1}) semblent donc liées à l'oxyde de gallium, et la dernière (820 cm^{-1}) à l'oxyde d'indium. Pourtant, celles-ci ne correspondent pas aux modes de vibration de l'oxyhydroxyde de gallium GaOOH [165]–[168] et à l'hydroxyde d'indium In(OH)₃ [148], [169], attendus d'après l'étude des diagrammes de spéciations de le Chapitre III.3.2. La bande vers 610 cm^{-1} pourrait éventuellement être attribuée au Cu₂O [170], mais aucune autre bande caractéristique du CuO ou Cu(OH)₂ n'est clairement identifiée [170], [171].

Les trois spectres montrent une large bande entre 3600 et 3000 cm^{-1} environ correspondant aux vibrations d'élongation de -OH incluant les liaisons d'hydrogène [172], et une bande vers 1630 cm^{-1} correspondant au mode de cisaillement de l'eau résiduelle présente dans le dépôt [173]. Le doublet présent à 1395 et 1340 cm^{-1} peut être attribué à la présence de nitrate dans le dépôt [174]. Ces deux bandes ont été retrouvées lors de la synthèse de Cu₂(NO₃)(OH)₃ [175], [176].

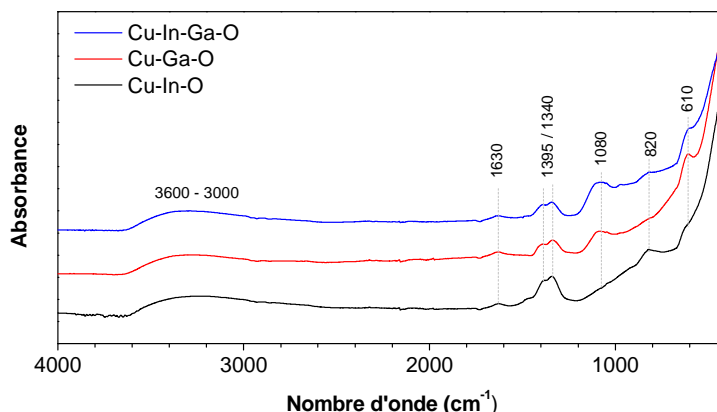


Figure III-64 : Spectre infrarouge de poudres issues d'électrodépôts réalisés dans l'électrolyte de nitrate de cuivre-indium (noir), nitrate de cuivre-gallium (rouge) et nitrate de cuivre-indium-gallium (bleu).

7.3.4. Conclusion intermédiaire

Les analyses DRX indiquent que le dépôt en milieu nitrate de cuivre est essentiellement constitué de Cu, mais contient des traces de Cu₂O. Lorsque le nitrate d'indium et/ou de gallium sont présents dans l'électrolyte, le dépôt devient majoritairement amorphe. Il contient des traces de Cu, de Cu₂O et de Cu₂(OH)₃NO₃. Le cuivre est donc présent dans trois états d'oxydation différents, ce qui avait été suggéré en XPS. D'autres oxydes de cuivre, amorphes, peuvent également être présents. Aucune phase cristalline contenant de l'indium ou du gallium n'est détectée. Ces deux éléments sont sous forme d'oxydes, d'après les analyses XPS, probablement au degré d'oxydation +III. La nature exacte de l'oxyde n'est pas confirmée, et les bandes d'absorption en IR ne correspondent pas aux composés In(OH)₃ et GaOOH attendus d'après les diagrammes de spéciation (Figure III-15). Leur précipitation peut se faire sous la forme d'un oxyde mixte.

7.4. Rendement faradique

Le rendement faradique de l'électrodépôt d'un métal est le rapport entre la quantité d'électricité théorique nécessaire pour déposer une quantité donnée de ce métal, et la quantité d'électricité effectivement utilisée.

Dans cette étude, le cuivre, l'indium et le gallium sont déposés sous forme d'oxyde, par précipitation induite par électrolyse. On définit le rendement faradique de précipitation, R_f^P , comme étant le rapport entre la quantité d'électricité théorique nécessaire pour déposer la même quantité de cuivre, d'indium et de gallium sous forme de métaux, que sous forme d'oxydes, et la quantité d'électricité effectivement utilisée. On obtient la formule suivante :

$$R_f^P(\%) = \frac{2 \mathcal{F} n_{Cu} + 3 \mathcal{F} n_{In} + 3 \mathcal{F} n_{Ga}}{Q_{exp}} \quad (\text{Eq. III-11})$$

Avec n_{Cu} , n_{In} , n_{Ga} , le nombre de moles de Cu, In, Ga dans l'électrodépôt d'oxydes (en mol), \mathcal{F} , le nombre de Faraday (96485 C.mol⁻¹), et Q_{exp} , la quantité d'électricité utilisée pour l'électrodépôt des n moles de Cu, In et Ga sous forme d'oxydes (en C).

La composition exacte d'un électrodépôt de (2,55x2,4) cm² a été obtenue par dissolution et dosage par ICP des ions Cu(II), In(III) et Ga(III). La composition de l'électrodépôt est indiquée dans le Tableau III-3. Le pourcentage atomique de chaque élément y est indiqué, ainsi que celui mesuré en fluorescence X. La comparaison des compositions (pourcentages atomiques) obtenues par les deux méthodes met en évidence une surestimation importante (environ 30 %) de la teneur de l'électrodépôt en gallium mesurée par XRF. Ce résultat doit être confirmé par un plus grand nombre de mesure par dissolution et dosage.

Tableau III-3 : Composition d'un électrodépôt mesurée par dissolution et dosage, et par fluorescence X.

	Cu (mol)	In (mol)	Ga (mol)	Cu (%at)	In (%at)	Ga (%at)
Dissolution et dosage	23,62.10 ⁻⁶	20,94.10 ⁻⁶	8,04.10 ⁻⁶	44,90	39,82	15,28
Fluorescence X	-	-	-	45,50	34,63	19,87

La quantité d'électricité nécessaire pour ce dépôt étant égale à 25,82 C, on obtient un rendement faradique de précipitation égal à 50 %.

La mesure de composition par dissolution et dosage n'ayant été réalisée que pour un échantillon, cette valeur doit être vérifiée par de nouvelles mesures. La valeur obtenue donne néanmoins un bon ordre de grandeur sur le rendement faradique de cet électrodépôt.

7.5. Porosité

L'observation de l'électrodépôt d'oxyde Cu-In-Ga-O montre un aspect très poreux (Figure III-57). Sa porosité peut être évaluée à l'aide de la formule suivante :

$$P (\%) = 1 - \frac{e_p^{Thq}}{e_p^{Exp}} \quad (\text{Eq. III-12})$$

Avec e_p^{Thq} , l'épaisseur théorique, et e_p^{Exp} l'épaisseur expérimentale de l'électrodépôt.

L'épaisseur théorique peut être calculée si l'on connaît la nature exacte des oxydes présents dans le dépôt, leurs quantités respectives, et leur structure cristalline (volume de la maille élémentaire, et nombre de motifs par maille). En supposant que l'électrodépôt est constitué uniquement de Cu(OH)₂, In(OH)₃ et GaOOH, l'épaisseur théorique du dépôt s'exprime de la manière suivante :

$$e_p^{Thq} = \frac{\left(n_{Cu} \times \frac{V_{Cu(OH)_2}}{Z_{Cu(OH)_2}} + n_{In} \times \frac{V_{In(OH)_3}}{Z_{In(OH)_3}} + n_{Ga} \times \frac{V_{GaOOH}}{Z_{GaOOH}} \right) \times N_A}{S} \quad (\text{Eq. III-13})$$

Avec : S, la surface du dépôt (en Å²), n, le nombre de mole de Cu, In, Ga (en mol), V, le volume élémentaire de la maille de Cu(OH)₂, In(OH)₃, GaOOH (en Å³), Z, le nombre de motif d'oxyde par maille, et N_A, le nombre d'Avogadro (6,022 mol⁻¹). Les données de V et Z sont tirées des fiches PDF des composés (cf. Chapitre II.6.3.3, Tableau II-1).

Pour l'électrodeposition de Cu-In-Ga-O, dont la composition a été déterminée dans le Tableau III-3, et l'épaisseur mesurée à l'aide d'un profilomètre (en trois endroits différents) est égale à 6000 ± 600 nm, on trouve une porosité égale à 57 %.

Comme pour le rendement faradique, cette valeur doit être confirmée par un plus grand nombre de mesures. La nature exacte des oxydes doit également être déterminée. Celle-ci donne néanmoins un bon ordre de grandeur sur la porosité effective des dépôts. En ne tenant compte que de l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur, l'incertitude sur la porosité est estimée à 4 %.

8. Conclusion

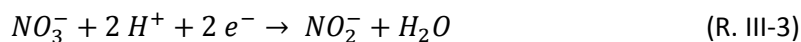
Le dépôt d'oxydes mixte Cu-In-Ga-O a été réalisé dans un électrolyte acide à base de nitrate de cuivre, d'indium, de gallium et de sodium. Les différentes étapes du dépôt ont été identifiées par voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie.

Les principales étapes sont les suivantes :

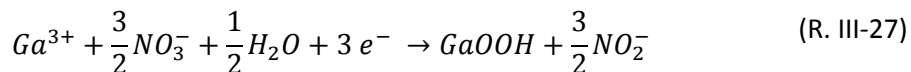
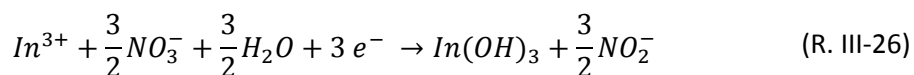
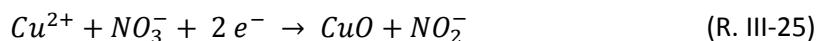
- 1) Les ions Cu(II) sont réduits en Cu métallique à la surface de l'électrode de molybdène selon la réaction (R. III-14). Cette réaction peut éventuellement se poursuivre dans la suite du dépôt.



- 2) La réduction des nitrates n'a pas lieu sur Mo. Sur Cu, elle est catalysée et démarre donc instantanément après le début du dépôt de Cu métallique. Une des réactions possible est la réduction des nitrates en nitrites (R. III-3).



- 3) La réduction des nitrates consomme des protons. La concentration des nitrates étant en large excès par rapport à celle des protons, leur réduction est limitée par la diffusion des protons. Le pH à la surface de l'électrode Mo augmente alors, rendant possible la précipitation de l'hydroxyde d'indium In(OH)₃, de l'oxyhydroxyde de gallium GaOOH, et éventuellement de l'oxyde de cuivre CuO. La réduction des nitrates, limitée dans un premier temps par la diffusion des protons, redémarre alors lors de la précipitation des différents oxydes. Les réactions correspondantes, écrites ci-dessous, sont limitées par la diffusion des ions Cu(II), In(III) et Ga(III) :



Dans ce scénario général, certains points doivent encore être approfondis.

- Le mécanisme de réduction des nitrates est largement étudié dans la littérature, notamment sur électrode de cuivre. Dans cette étude, l'évolution du pH et de la nature de l'électrode en cours de dépôt rendent l'identification du mécanisme de réduction des nitrates très difficile.
- D'après l'étude thermodynamique du système, les oxydes majoritairement formés sont CuO, In(OH)₃ et GaOOH. La caractérisation de l'électrodépôt a permis d'identifier des traces de Cu, Cu₂O et Cu₂(OH)₃NO₃ (cuivre au degré d'oxydation 0, +I et +II). L'indium et le gallium sont bien présents sous une forme oxydée, mais la nature exacte n'a pu être identifiée. Il s'agit probablement d'oxydes mixtes, et non des phases In(OH)₃ et GaOOH pures. Le dépôt est majoritairement amorphe.

L'étude a permis de démontrer une grande stabilité de la composition du dépôt sur une large gamme de potentiel (entre -0,95 et -1,2 V/ESM). La cinétique de dépôt est rapide et permet d'obtenir un précurseur d'oxydes Cu-In-Ga-O en 10 minutes à température ambiante, et en 4 minutes à 80°C. Le dépôt étant contrôlé par la diffusion des ions Cu(II), In(III) et Ga(III), une augmentation des concentrations devrait permettre de déposer le précurseur encore plus rapidement. La composition des dépôts est assez homogène, mais il existe un léger gradient entre le haut et le bas de l'échantillon, ainsi que pour l'épaisseur. Ce gradient est probablement dû à un phénomène de gravito-convection.

Finalement, les paramètres de dépôts à appliquer pour obtenir un dépôt dont le taux de cuivre est proche de 0,85, le taux de gallium est proche de 0,33, et l'épaisseur est proche de 600 nm (mesure XRF) sont répertoriées dans le Tableau III-4. Les concentrations en nitrate de cuivre, d'indium et de gallium sont déterminées par deux méthodes :

- Par calcul, à partir des coefficients de diffusion des ions Cu(II), In(III) et Ga(III) ;
- Expérimentalement, par les valeurs obtenues par XRF. Par cette méthode, une surestimation du gallium d'environ 30 % a été identifiée. Ces valeurs de concentration sont tout de même précisées, car les dépôts ont été réalisés selon ces conditions, avant identification de cette surestimation.

Tableau III-4 : Paramètres de dépôt pour obtenir un précurseur Cu-In-Ga-O de composition et d'épaisseur déterminée.

Caractéristiques voulues	E (V/ESM)	Agitation	pH	Température (°C) / durée (min)	Concentrations (mM) (calcul / <i>XRF</i>)
Cu/(In+Ga) ~ 0,85 Ga/(In+Ga) ~ 0,33 Epaisseur ~ 600 nm	-1	aucune	1,8	Ambiante / 10 min 80°C / 4 min	12 / 14,8 mM Cu(NO ₃) ₂ 14,5 / 15 mM In(NO ₃) ₃ 10 / 5 mM Ga(NO ₃) ₃ 100 / 100 mM NaNO ₃

Chapitre IV. Réduction des dépôts d'oxydes

1. <i>Introduction</i>	146
2. <i>Etude thermodynamique</i>	146
3. <i>Diagrammes de phases du système Cu-In-Ga</i>	154
4. <i>Etude in-situ de la réduction des dépôts d'oxydes</i>	158
5. <i>Etude ex-situ de la réduction des dépôts d'oxydes</i>	186
6. <i>Conclusion</i>	194

1. Introduction

La réduction de dépôts d'oxydes de cuivre, d'indium et de gallium Cu-In-Ga-O a été étudiée par Kapur *et al.* dans le cadre de leur procédé à base de nanoparticules d'oxydes. Bien que la réduction des oxydes d'indium In_2O_3 , et en particulier de gallium Ga_2O_3 , par le dihydrogène soit thermodynamiquement défavorisée, ils montrent que leur réduction devient possible en se plaçant dans des conditions hors équilibre [177]. De plus, la surface de contact importante entre le gaz réducteur et le dépôt, constitué de nanoparticules de l'ordre de 150 nm de diamètre, augmente la cinétique de réaction [177].

Cependant, les conditions expérimentales de réduction appliquées par Kapur *et al.* ne sont jamais clairement précisées. Une synthèse des conditions proposées dans l'ensemble des publications sur ce sujet permet d'établir une gamme assez large de température de recuit comprise entre 450 et 600°C, pendant 30 à 50 minutes, sous un flux gazeux constitué de N_2 et H_2 [84], [103], [105], [177]–[179]. Aucune précision n'est donnée sur le débit gazeux et sa teneur en H_2 . Seul l'examen du brevet correspondant permet d'apporter quelques précisions [83]. La réduction y est réalisée dans un four tubulaire à chauffage résistif, sous un flux gazeux constitué d'argon contenant 20 à 50 % de H_2 , entre 20 et 60 minutes et entre 465 et 495°C. Notons que dans les exemples proposés, les dépôts ne contiennent que des oxydes de cuivre et d'indium, et les conditions de recuit appliquées ne sont peut-être pas adaptées à la réduction de l'oxyde de gallium.

Toutes ces imprécisions justifient de reprendre l'étude de la réduction de dépôts d'oxydes de cuivre, d'indium et de gallium.

Dans ce chapitre, une étude thermodynamique est réalisée. Les domaines de stabilité des oxydes de cuivre, d'indium et de gallium sont présentés, et leur réduction par le dihydrogène est étudiée. Deux concentrations en dihydrogène sont utilisées pour réaliser cette étude : (i) un mélange constitué de 5 % de H_2 dilué dans un gaz inerte (N_2 ou Ar), ce qui correspond à la concentration maximale pouvant être utilisée en conditions réelles de recuit dans le four de réduction Jetfirst (pour des raisons de sécurité), et (ii) de l'hydrogène pur (100 %), qui pourra être utilisé dans un nouveau four adapté à une telle concentration, et dont la mise en service sera effective après la rédaction de ce manuscrit.

Les diagrammes de phases des différents mélanges binaires et ternaires de cuivre, d'indium et de gallium pouvant se former lors de la réduction des oxydes sont ensuite présentés.

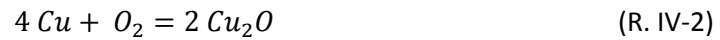
Finalement, la réduction par recuit sous atmosphère d'hydrogène diluée est étudiée, avec tout d'abord une étude in-situ par ATG-ATD et DXHT (dilution à 3 % dans de l'azote), puis une étude ex-situ dans les conditions réelles de recuits dans le four de réduction Jetfirst (dilution à 5 % dans de l'azote).

2. Etude thermodynamique

Dans cette partie, la stabilité des métaux vis-à-vis de l'oxydation, et des oxydes vis-à-vis de la réduction par le dihydrogène, est étudiée. Les données thermodynamiques utilisées pour les différents calculs sont tirées du livre de Knacke *et al.* [180].

2.1. Diagramme d'Ellingham des oxydes de cuivre, d'indium et de gallium

Le précurseur Cu-In-Ga électrodéposé dans cette étude est constitué majoritairement d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium. Plusieurs oxydes sont envisageables, notamment des hydroxydes et des oxyhydroxydes. Afin de simplifier cette étude, nous nous concentrerons sur les équilibres d'oxydation du cuivre, de l'indium et du gallium suivants, auxquels nous ajouterons celui du molybdène, et de l'hydrogène :



Le diagramme d'Ellingham correspondant aux couples CuO/Cu₂O, Cu₂O/Cu, In₂O₃/In, Ga₂O₃/Ga, MoO₂/Mo et H₂O/H₂ décrits par les réactions (R. IV-1), (R. IV-2), (R. IV-3), (R. IV-4), (R. IV-5) et (R. IV-6) respectivement, est représenté sur la Figure IV-1 entre l'ambiante et 1000°C.

A l'aide de l'équation (Eq. II-35), les pressions partielles d'oxygène en équilibres avec les métaux et oxydes associés (ou différents oxydes d'un même métal à un degré d'oxydation différent, pour le couple CuO/Cu₂O) ont été calculées et leurs évolutions ont été représentées sur la Figure IV-2.

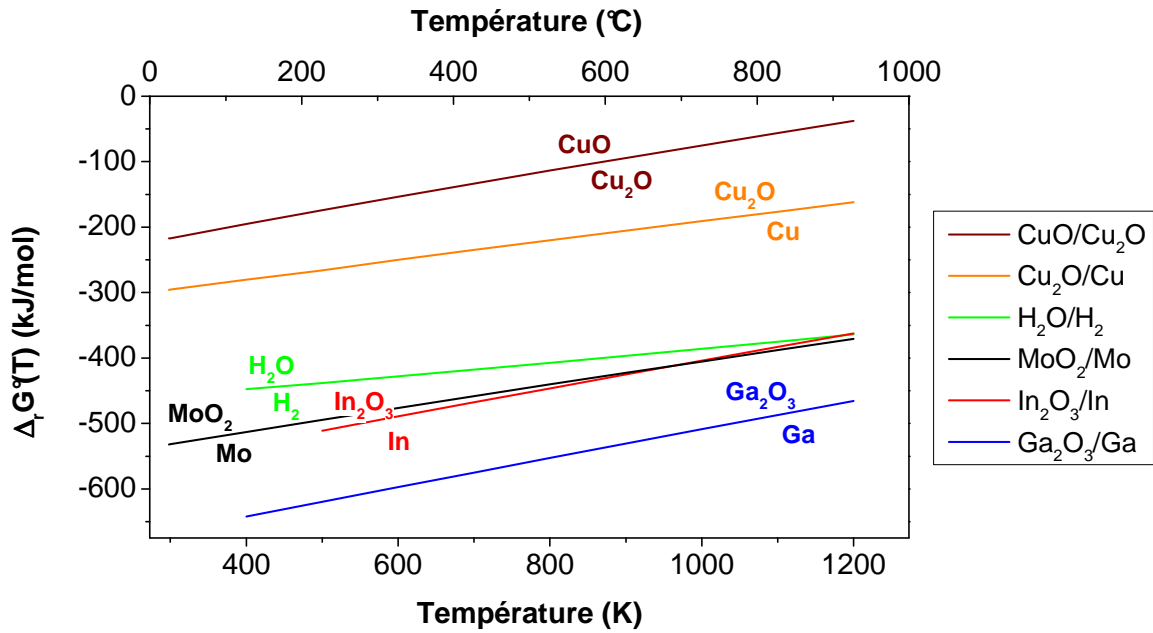


Figure IV-1 : Diagramme d'Ellingham de formation des oxydes de cuivre CuO (marron) et Cu₂O (orange), d'indium In₂O₃ (rouge), de gallium Ga₂O₃ (bleu), de molybdène MoO₂ (noir) et de l'hydrogène H₂O (vert).

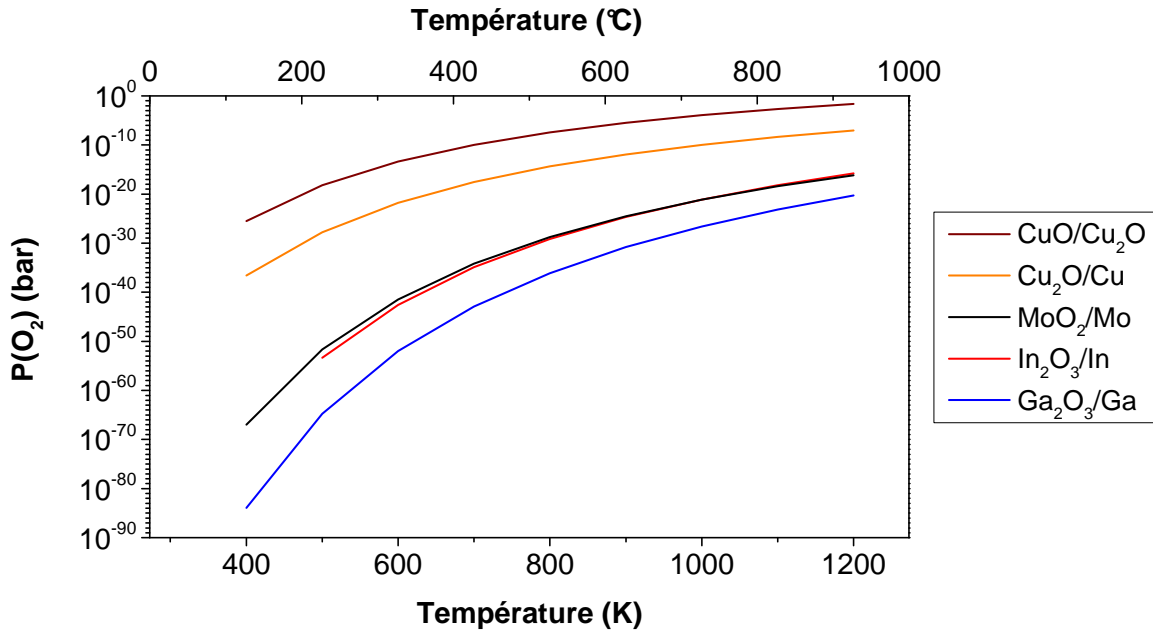


Figure IV-2 : Pression partielle de l'oxygène en équilibre avec le métal pur et son oxyde, ou deux oxydes d'un même métal à deux degrés d'oxydation différents. Les couples étudiés sont : CuO/Cu₂O (marron), Cu₂O/Cu (orange), In₂O₃/In (rouge), Ga₂O₃/Ga (bleu), MoO₂/Mo (noir).

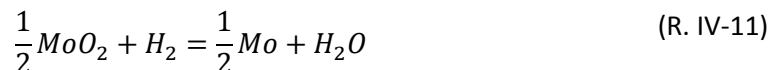
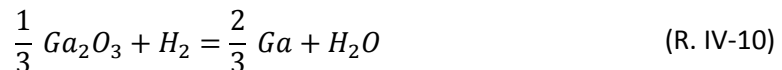
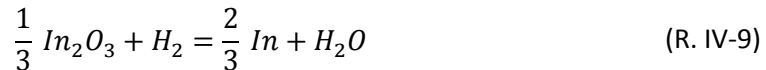
D'après le diagramme d'Ellingham (Figure IV-1), on en déduit l'ordre de stabilité suivant pour les oxydes : $Ga_2O_3 > In_2O_3 \geq MoO_2 > Cu_2O > CuO$

La Figure IV-1 met en évidence que la droite d'Ellingham du couple H_2O/H_2 est située en dessous de celle de CuO/Cu_2O et Cu_2O/Cu . On peut donc en conclure que la présence simultanée du CuO ou Cu_2O avec H_2 conduira à la formation de Cu et H_2O jusqu'à consommation complète du réactif limitant (oxyde de cuivre ou H_2). A contrario, cette droite se trouve au dessus de celles des couples In_2O_3/In , Ga_2O_3/Ga et MoO_2/Mo , pour les températures inférieures à $925^\circ C$, ce qui indique que la réduction de ces oxydes par le dihydrogène est défavorisée thermodynamiquement.

La Figure IV-2 indique que la pression partielle d'oxygène nécessaire pour oxyder le cuivre en Cu_2O à $500^\circ C$ sera de l'ordre de 10^{-15} bars, alors qu'elle ne sera que de 10^{-30} bars pour In_2O_3 et 10^{-37} bar pour Ga_2O_3 .

2.2. Equilibres de réduction des oxydes par le dihydrogène

La réduction des oxydes de cuivre, d'indium et de gallium par le dihydrogène se déroule selon les réactions suivantes :



L'évolution de la constante d'équilibre de ces réactions en fonction de la température, définis par l'équation (Eq. IV-1), est représentée sur la Figure IV-3.

$$K^\circ(T) = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)_{\acute{e}q} = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \quad (Eq. IV-1)$$

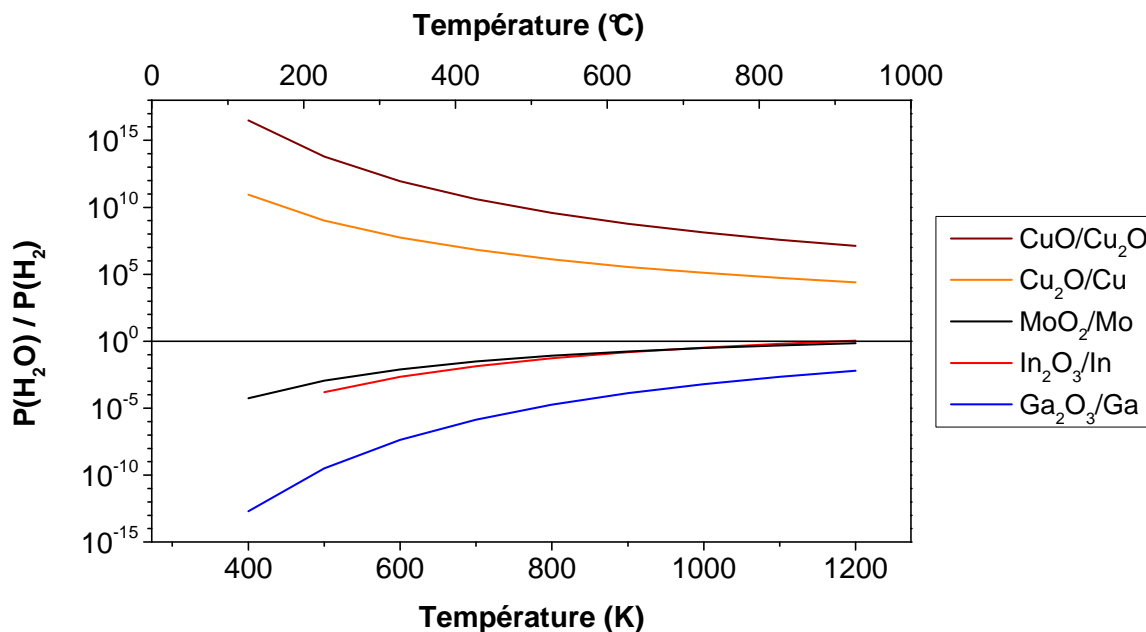


Figure IV-3 : Rapport entre les pressions partielles d'eau et de dihydrogène en équilibre avec un métal pur et son oxyde lors de la réduction de l'oxyde en métal par le dihydrogène. Les couples étudiés sont : CuO/Cu₂O (marron), Cu₂O/Cu (orange), In₂O₃/In (rouge), Ga₂O₃/Ga (bleu), MoO₂/Mo (noir).

On constate que la constante d'équilibre est nettement supérieure à 1 pour la réduction des oxydes de cuivre CuO et Cu₂O selon les réactions (R. IV-8) et (R. IV-7), ce qui montre que leur réduction par le dihydrogène est aisée.

En revanche, celle-ci est inférieure à 1 pour la réduction des oxydes d'indium (R. IV-9), de gallium (R. IV-10) et de molybdène (R. IV-11) pour les basses températures, mais elle augmente avec la température. Ainsi, elle devient supérieure à 1 vers 925°C pour l'oxyde d'indium.

Toutefois, l'utilisation d'un substrat Mo/Verre pour le dépôt de la couche d'oxyde nous contraint à travailler à des températures maximales de l'ordre de 600 à 700°C, selon le verre utilisé (verre sodocalcique ou borosilicate). Au-delà, comme cela a été montré dans une thèse précédente à l'IRDEP[181], les contraintes entre les différentes couches dues à leur différence de coefficient de dilatation, et le ramollissement du verre, provoquent des décollements importants. Cela nous contraint donc à envisager des conditions de réduction hors équilibre thermodynamique.

2.3. Réduction des oxydes hors équilibre thermodynamique

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés à l'équilibre thermodynamique de la réduction des oxydes. Dans cette situation, nous avons vu que la réduction des oxydes d'indium et de gallium était défavorisée.

Celle-ci est néanmoins possible en se plaçant dans une situation hors équilibre, c'est-à-dire en imposant un rapport $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ inférieur à la situation d'équilibre. Cette situation peut être atteinte de deux manières :

- En maintenant un flux d'hydrogène lors de la réduction : l'eau dégagée lors de la réaction est ainsi éliminée au fur et à mesure de sa formation afin de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation du métal ;
- En travaillant dans un volume d'hydrogène V_{H_2} suffisamment grand pour que le rapport p_{H_2O}/p_{H_2} après réduction complète de l'oxyde soit inférieur à $(p_{H_2O}/p_{H_2})_{\text{éq}}$.

Ces deux situations sont semblables, puisqu'on peut assimiler un flux d'hydrogène à une somme de volumes finis d'hydrogène, renouvelé à chaque fois que le rapport p_{H_2O}/p_{H_2} à l'équilibre est atteint. La somme de ces volumes est alors égale au volume V_{H_2} évoqué dans le second cas.

Ainsi, il est possible de réduire un précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga, et de calculer le volume d'hydrogène théoriquement nécessaire à sa réduction complète.

Prenons comme cas général la réduction d'un oxyde M_aO_b par le dihydrogène selon le mécanisme suivant :



L'évolution de l'avancement de cette réaction est donnée dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Tableau d'avancement de la réduction d'un oxyde M_aO_b par le dihydrogène H_2 , avec $n_{M_aO_b}$ et n_{H_2} le nombre de moles d'oxyde M_aO_b et de dihydrogène H_2 , respectivement, et ξ , l'avancement de la réaction (en mol).

	$\frac{1}{b} M_aO_b$	+	H_2	=	$\frac{a}{b} M$	+	H_2O
Etat initial (en mol)	$n_{M_aO_b}$		n_{H_2}		0		0
Etat en cours (en mol)	$n_{M_aO_b} - \frac{1}{b} \xi$		$n_{H_2} - \xi$		$\frac{a}{b} \xi$		ξ
Etat final (en mol)	0		$n_{H_2} - b n_{M_aO_b}$		$a n_{M_aO_b}$		$b n_{M_aO_b}$

Pour que la réaction soit totale, il faut que :

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{b \times n_{M_aO_b}}{n_{H_2} - b \times n_{M_aO_b}} \leq K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

Après développement, on obtient :

$$n_{H_2} \geq b \times n_{M_a O_b} \left(1 + \exp \left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \right) \quad (\text{Eq. IV-2})$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, pour une pression en hydrogène P (égale à 1 bar pour de l'hydrogène pur, et égale à 0,05 bar pour de l'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon), le volume de gaz (ramené à 298 K) pour la réduction complète de cet oxyde à la température T est le suivant :

$$V_{H_2} \geq \frac{298 R}{P} \times b \times n_{M_a O_b} \left(1 + \exp \left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \right) \quad (\text{Eq. IV-3})$$

Dans le cas d'un précurseur d'oxyde de Cu-In-Ga composé de CuO, Cu₂O, In₂O₃ et Ga₂O₃, on aura :

$$\begin{aligned} V_{H_2}^{298 K} \geq & \frac{298 R}{P} \left[\frac{n_{CuO}}{2} \left(1 + \exp \left(\frac{\Delta_r G_{CuO/Cu_2O}^\circ(T)}{RT} \right) \right) \right. \\ & + \left(n_{Cu_2O} + \frac{n_{CuO}}{2} \right) \left(1 + \exp \left(\frac{\Delta_r G_{Cu_2O/Cu}^\circ(T)}{RT} \right) \right) \\ & + 3n_{In_2O_3} \left(1 + \exp \left(\frac{\Delta_r G_{In_2O_3/In}^\circ(T)}{RT} \right) \right) \\ & \left. + 3n_{Ga_2O_3} \left(1 + \exp \left(\frac{\Delta_r G_{Ga_2O_3/In}^\circ(T)}{RT} \right) \right) \right] \quad (\text{Eq. IV-4}) \end{aligned}$$

La composition du précurseur d'oxyde a été évaluée le Chapitre III.7.4 (Tableau III-3). Pour un échantillon de (2,5x2,5) cm², les quantités de cuivre, d'indium et de gallium sont de 23,62x10⁻⁶ mol, 20,94x10⁻⁶ mol et 8,04x10⁻⁶ mol, respectivement. A partir de ces valeurs et de l'équation (Eq. IV-4), on peut déterminer le volume d'hydrogène nécessaire pour réduire ce précurseur. La nature et la quantité exacte de l'oxyde de cuivre n'ayant pu être déterminées avec exactitude, nous considérerons pour ce calcul que seul l'oxyde de cuivre CuO est présent. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-2, pour une réduction réalisée sous de l'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon (a), et 100 % d'hydrogène (b).

Tableau IV-2 : Evolution du volume théorique d'hydrogène (en litres) ramené à 298 K nécessaire pour la réduction complète d'un précurseur d'oxydes de cuivre, d'indium et de gallium de $(2,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$ contenant $23,62 \times 10^{-6} \text{ mol}$ de Cu_2O , $20,94 \times 10^{-6} \text{ mol}$ de In_2O_3 et $8,04 \times 10^{-6} \text{ mol}$ de Ga_2O_3 , en fonction de la température de recuit. Réduction réalisée dans de l'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon (ou de l'azote) (a), et 100 % hydrogène (b).

Température (°C)	Cu_2O		In_2O_3		Ga_2O_3		Total	
	5 %	100 %	5 %	100 %	5 %	100 %	5 %	100 %
427	0,035	0,002	2,29	1,15	~8670	~434	~8670	~435
527	0,035	0,002	0,62	0,31	~665	~33	~666	~34
627	0,035	0,002	0,24	0,12	~92	4,6	~92	4,7
727	0,035	0,002	0,12	0,06	~19	0,97	19.5	1

Ainsi, les oxydes de cuivre et d'indium sont rapidement réduits, contrairement à l'oxyde de gallium. A 527°C, le volume d'Ar- 5 % H_2 nécessaire pour réduire l'oxyde de cuivre et d'indium est d'environ 600 mL, contre 665 L pour l'oxyde de gallium. Avec 100 % de H_2 , ce volume est réduit d'un facteur 20. L'augmentation de la température permet également de réduire de façon exponentielle le volume de H_2 nécessaire, mais l'utilisation d'un substrat de verre limite la température maximale de travail.

2.4. Caractère endothermique et exothermique des réactions

Le calcul de l'enthalpie libre standard de réaction permet de déterminer la possibilité pour une réaction d'avoir lieu. Le calcul de l'enthalpie standard de la réaction apporte également une information quant au caractère endothermique ou exothermique de la réaction. Celui-ci dépend du signe de l'enthalpie standard de la réaction. Ainsi, une réaction est endothermique si $\Delta_r H^\circ > 0$ et elle est exothermique si $\Delta_r H^\circ < 0$.

L'enthalpie standard de réaction correspondant à l'oxydation du Cu, de l'In et du Ga et à la réduction des oxydes correspondants a été calculée entre 25 et 750°C, ainsi que celle correspondant à la déshydratation des hydroxydes de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$, et de l'oxyhydroxyde de gallium GaOOH . Le caractère endothermique et exothermique de chacune de ses réactions est récapitulé dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Caractère endothermique ou exothermique des réactions de déshydratation, d'oxydation et de réduction entre 25 et 750°C.

Réactions	Nature de la réaction	Endothermique ou exothermique	N° de réaction
$Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} CuO + H_2O$	déshydratation	endothermique	(R. IV-13)
$In(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} \frac{1}{2} In_2O_3 + \frac{3}{2} H_2O$			(R. IV-14)
$GaOOH \xrightarrow{\Delta} \frac{1}{2} Ga_2O_3 + \frac{1}{2} H_2O$			(R. IV-15)
$4 Cu + O_2 = 2 Cu_2O$	oxydation	exothermique	(R. IV-2)
$2 Cu_2O + O_2 = 4 CuO$			(R. IV-1)
$\frac{4}{3} In + O_2 = \frac{2}{3} In_2O_3$			(R. IV-3)
$\frac{4}{3} Ga + O_2 = \frac{2}{3} Ga_2O_3$			(R. IV-4)
$2 CuO + H_2 = Cu_2O + H_2O$	réduction	exothermique	(R. IV-8)
$Cu_2O + H_2 = 2 Cu + H_2O$			(R. IV-9)
$\frac{1}{3} In_2O_3 + H_2 = \frac{2}{3} In + H_2O$		endothermique	(R. IV-10)
$\frac{1}{3} Ga_2O_3 + H_2 = \frac{2}{3} Ga + H_2O$		endothermique	(R. IV-11)

3. Diagrammes de phases du système Cu-In-Ga

Les diagrammes de phases des différents mélanges binaires et ternaires pouvant être rencontrés dans le système global Cu-In-Ga sont présentés dans cette partie. Les composés stables à température ambiante sont identifiés, ainsi que tous les composés pouvant être rencontrés lors de la réduction des couches d'oxydes de Cu-In-Ga.

3.1. Binaire cuivre-indium

Le diagramme de phase du couple Cu-In est présenté sur la Figure IV-4. Il met en évidence la présence de cinq phases stables à température ambiante : la phase α (solution solide de Cu, de structure cubique, pouvant contenir jusqu'à 4,3 % d'indium à 20°C), la phase δ de formule proche de Cu_7In_3 (solution solide intermédiaire de cuivre, de structure triclinique, dont la teneur en indium est comprise entre 28 et 31 %), la phase η (solution solide intermédiaire de cuivre, de structure hexagonale, dont la teneur en indium est comprise entre 33 et 37 %), le composé défini $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (de structure monoclinique), et l'indium (de structure quadratique). A ces phases vient s'ajouter le composé défini métastable CuIn_2 (de structure quadratique), identifié par Kepner *et al.* [182] à l'interface de couches minces de Cu et In à température ambiante. En dehors de ces phases, on notera également la présence de la phase η' (phase proche de η) pour les températures supérieures à 276,6°C. Il faut cependant noter que dans la littérature, la phase η n'est pas clairement définie, et différentes formules ont été proposées pour désigner cette phase, comme Cu_2In , Cu_7In_4 , Cu_{2-x}In ou $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ [183]. Dans la majorité des cas, ces phases présentent des diffractogrammes de rayons X proches [183]. De nombreux articles sur la synthèse de CIGS désignent cette phase par $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ [184]–[187], mais les pics de la phase Cu_2In étant plus proche des phases obtenues dans notre étude, l'appellation Cu_2In (et la fiche PDF correspondante) sera préférée.

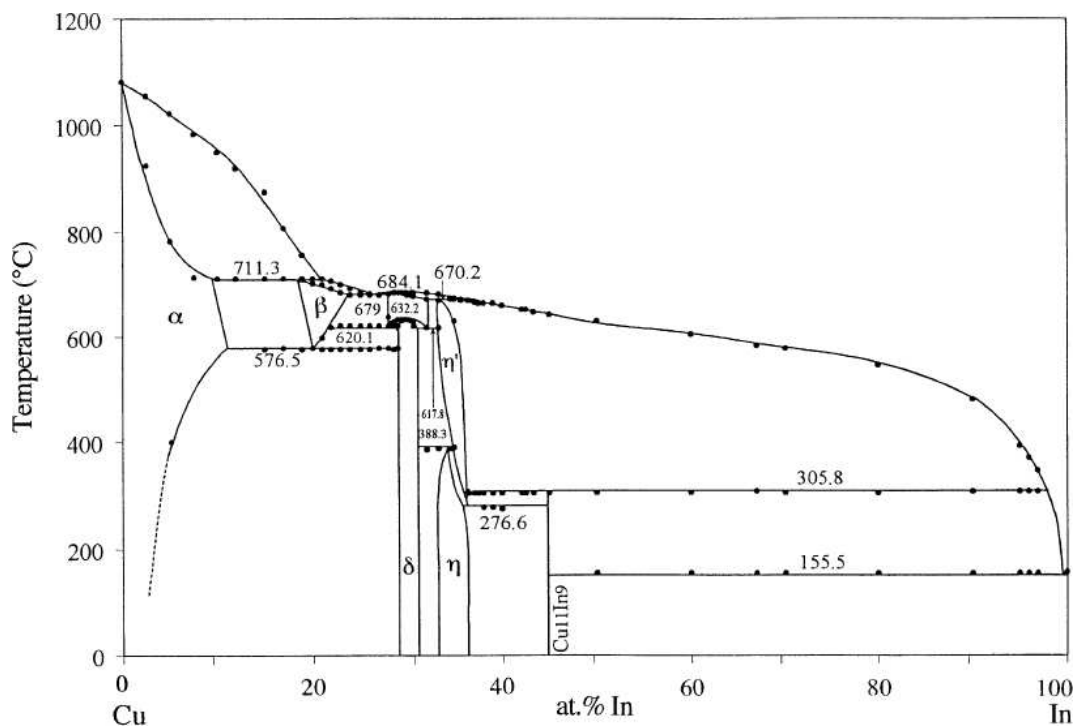


Figure IV-4 : Diagramme de phase binaire Cu-In [9].

3.2. Binaire cuivre-gallium

Le diagramme de phase du couple Cu-Ga est présenté sur la Figure IV-5. Deux versions du diagramme sont proposées, avec à gauche une version réalisée par Subramanian et Laughlin [188], et à droite

une version réactualisée par Li *et al.* [189]. Ces deux diagrammes révèlent la présence de sept phases à température ambiante : la solution solide α -Cu (de structure cubique, pouvant contenir jusqu'à 18 % de Ga à 20°C), la solution solide intermédiaire ζ' (considérée comme un composé stœchiométrique $\text{Cu}_{0,778}\text{Ga}_{0,222}$ dans la version de Li *et al.* [189], faute de données suffisante sur la solubilité du Ga dans cette phase), la solution solide intermédiaire autour de la composition Cu_9Ga_4 dont les trois formes stables à température ambiante sont γ_1 , γ_2 et γ_3 (de structure cubique, avec une teneur en Ga comprise entre 29.5 et 42.6 %at), la phase CuGa_2 de structure quadratique (le domaine de solubilité indiqué dans la version de Subramanian et Laughlin [188] n'a pas été retrouvé par Li *et al.* [189], qui considèrent cette phase comme un composé défini), et le gallium.

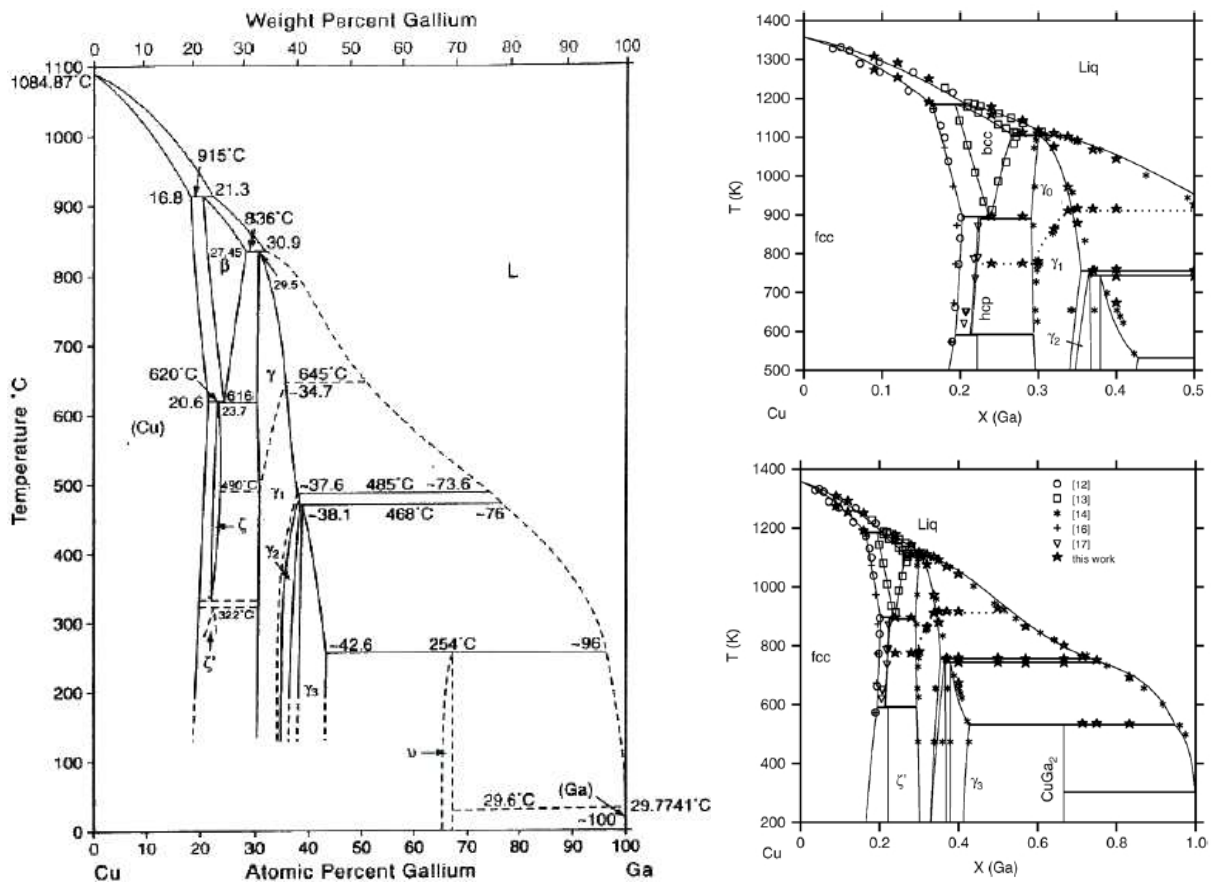


Figure IV-5 : Diagramme de phase binaire Cu-Ga. A gauche [188], à droite [189].

3.3. Binaire gallium-indium

Le diagramme de phase du couple Ga-In est présenté sur la Figure IV-6. Il met en évidence les faibles températures de fusion du gallium (29,8 °C) et de l'indium (156,6 °C), et la présence d'un eutectique à 15,3°C pour un mélange contenant 21,4 %at d'indium. La solution solide d'indium ne peut contenir au plus que 3,5 % de gallium environ (à 70°C).

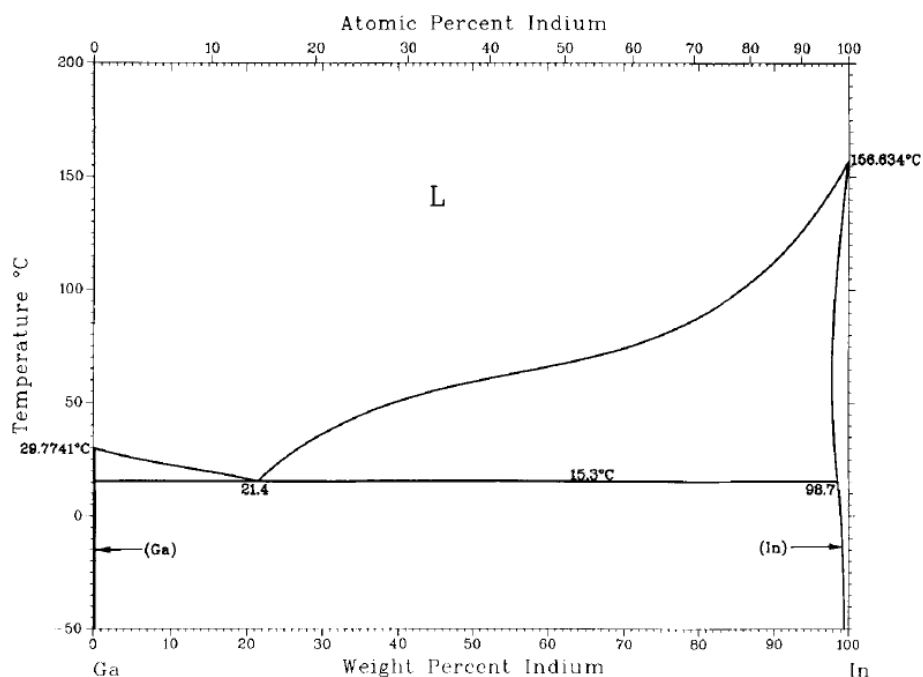


Figure IV-6 : Diagramme de phase binaire Ga-In [190].

3.4. Ternaire cuivre-indium-gallium

Un diagramme de phase ternaire Cu-In-Ga a été établi par Purwins *et al.* [187] par analyse DRX d'échantillons de diverses compositions recuits à 350°C. Celui-ci est représenté sur la Figure IV-7. Les compositions analysées lors de cette étude sont telles que $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ est compris entre 0,92 et 1,93 et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ est compris entre 0,12 et 0,64. On retrouve les phases de type $\eta\text{-Cu}_{16}\text{In}_9$ et $\gamma\text{-Cu}_9\text{Ga}_4$ présentes dans les diagrammes de phases binaires Cu-In (Figure IV-4) et Cu-Ga (Figure IV-5), respectivement, ainsi que l'indium métallique. La présence simultanée de ces trois éléments conduit à la substitution mutuelle de l'indium et du gallium dans les phases Cu-In et Cu-Ga. Ainsi, les phases présentes sont $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$, $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ et In. Les structures cristallines des solutions solides intermédiaires $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ et $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ sont les mêmes que celles des composés binaires correspondant (hexagonale et cubique, respectivement), mais les paramètres de maille évoluent avec leur teneur respectives en gallium et en indium. L'atome d'indium étant plus gros que l'atome de gallium, l'incorporation croissante de gallium dans le $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ conduit à un décalage des réflexions (102)/(110) vers des angles plus élevés du fait de la diminution des paramètres de maille, et l'incorporation croissante de l'indium dans le $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ conduit à un décalage de la réflexion (411) vers des angles plus bas, du fait d'une augmentation du paramètre de maille. La Figure IV-8 montre l'évolution de ces pics pour différents rapports $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$. Finalement, pour un dépôt dont le taux de cuivre $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ est égal à 0,92 et le taux de gallium $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ est compris entre 0,20 et 0,31, la présence des deux composés ternaires et de l'indium est attendue.

Les études par DXHT de Hölzing *et al.* [186] ont montré l'influence de la température sur la solubilité du gallium dans $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ et de l'indium dans $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ pour un dépôt tel que $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 1$ et $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,33$. Celles-ci augmentent avec la température, entraînant un rapprochement

différente, sous N_2 , afin d'identifier l'effet d'un recuit inerte sur le dépôt, la nature des phases présentes et leur évolution avec la température, et sous $N_2-3\% H_2$, afin d'identifier les différentes étapes de la réduction.

4.1. Conditions expérimentales

Les échantillons ont été préparés par électrodépôt sur substrat Mo/Verre dans les électrolytes étudiés dans le 0. Ceux-ci ont été directement utilisés pour les analyses DXHT. Pour les analyses ATG-ATD, de la poudre a été récupérée sur plusieurs dépôts par grattage.

Dans la suite de ce travail, les dépôts porteront les appellations suivantes :

- Cu-O : électrodépôt dans l'électrolyte de nitrate de cuivre
- Cu-In-O : électrodépôt dans l'électrolyte de nitrate de cuivre et d'indium
- Cu-Ga-O : électrodépôt dans l'électrolyte de nitrate de cuivre et de gallium
- Cu-In-Ga-O : électrodépôt dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, d'indium et de gallium

Les compositions moyennes de ces dépôts sont répertoriées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Composition moyenne des électrodépôts étudiés, mesurée par XRF.

Electrodépôts	Cu (%at)	In (%at)	Ga (%at)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Cu-O	100	0	0	-	-
Cu-In-O	46,5	53,5	0	0,87	0
Cu-Ga-O	44,7	0	55,3	0,81	100
Cu-In-Ga-O	45,8	36,4	17,8	0,85	0,33

D'après le Chapitre III.7.3, les phases pouvant être retrouvées dans ces dépôts avant recuit sont : Cu, Cu_2O , CuO, $In(OH)_3$, GaOOH, $Cu_2(OH)_3NO_3$. Cette liste n'est pas exhaustive, d'autres phases peuvent être présentes.

Pour les analyses ATG-ATD, les poudres ont été placées dans une nacelle en aluminium, et soumises à une vitesse de montée en température de $5^\circ C \cdot min^{-1}$ jusqu'à $600^\circ C$, sous un flux de N_2 (azote pur à plus de 99,99%, contenant moins de 5 ppm en O_2 , soit une pression partielle maximale en oxygène égale à 5×10^{-6} bar), puis sous $N_2-3\% H_2$, avec un débit de $100 mL \cdot min^{-1}$. Les résidus de poudres obtenus sont ensuite analysés par DRX. Le suivi de la perte de masse, du signal ATD, et l'identification des phases après ATG vont donner des premiers éléments de réponse sur le déroulement de la réduction.

Pour les analyses par DXHT, des diffractogrammes ont typiquement été enregistrés à $30^\circ C$, puis tous les $25^\circ C$ entre 50 et $650^\circ C$, avec une rampe au chauffage de $5^\circ C \cdot min^{-1}$ entre chaque acquisition, sous un flux de N_2 , puis sous $N_2-3\% H_2$, avec un débit de $5 L \cdot h^{-1}$. Un diffractogramme a finalement été

enregistré après retour à 30°C. Pour chaque palier de température étudié, la température a été maintenue constante pendant 15 minutes. Dans certain cas, des variantes seront apportées et précisées (température maximale différente de 650°C, étude prolongée à une température donnée, acquisition de diffractogrammes lors du refroidissement). La taille du pas et le temps de comptage par pas sera précisé pour chaque diffractogramme.

4.2. Réduction du système Cu-O

4.2.1. Recuit sous N_2

La Figure IV-9 montre le signal ATG-ATD obtenu sur la poudre de Cu-O sous flux de N_2 . Une perte de masse de 1 % est à noter vers 100°C. A partir de 250°C, une perte de masse très faible de 0,3 % environ a lieu jusqu'à 300°C, et est suivie d'un gain de 0,5 % en masse environ jusqu'à 600°C. Le signal ATD est plus difficile à exploiter. On peut cependant noter deux pics endothermiques vers 50°C et 100°C. Il est difficile d'associer un phénomène thermique à la perte de masse observée à partir de 250°C.

Les analyses DRX de la poudre de Cu-O avant et après ATG sous N_2 , présentées sur la Figure IV-10, montrent la présence de Cu avant ATG, et d'un mélange de Cu et Cu_2O après ATG.

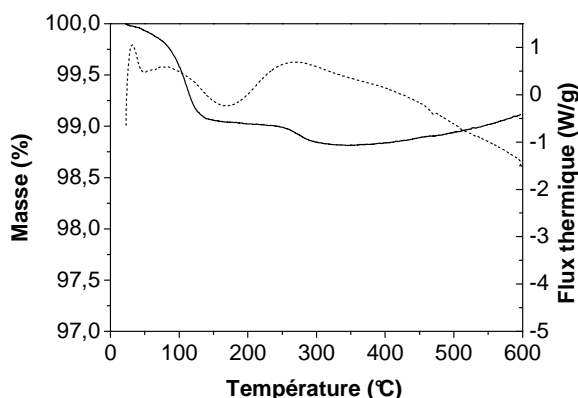


Figure IV-9 : Analyse thermogravimétrique (trait plein) et thermodifférentielle (pointillés) de la poudre de Cu-O sous flux de N_2 .

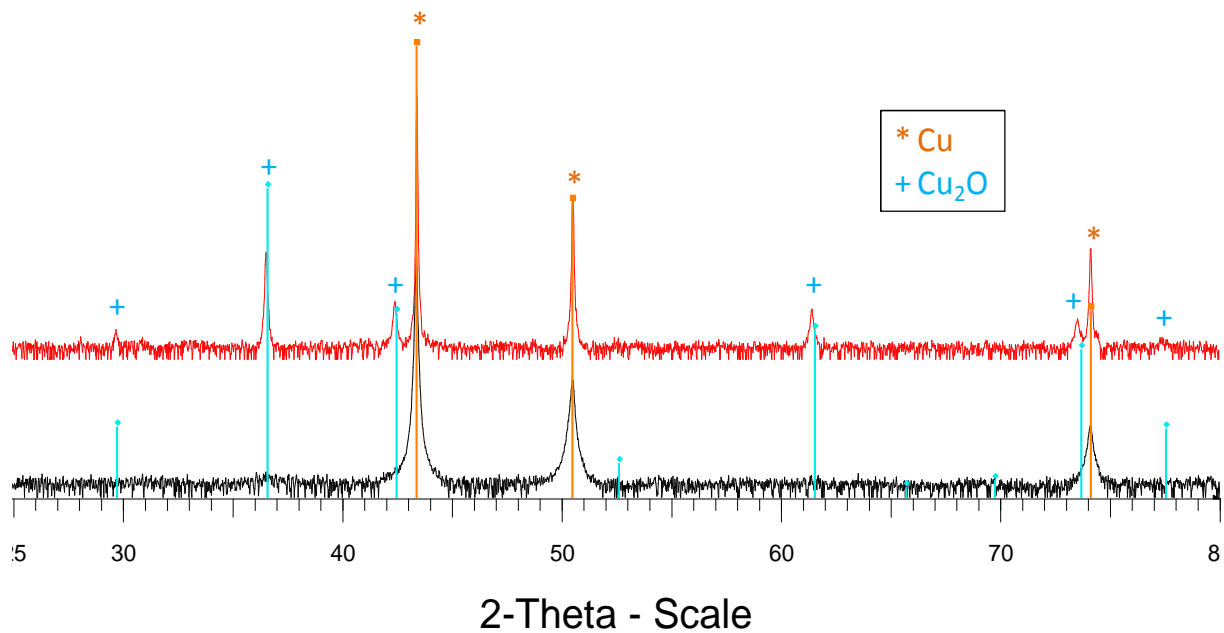


Figure IV-10 : Diffractogramme de la poudre de Cu-O avant ATG (en noir) et après ATG sous N_2 (en rouge). Pas de mesure : $0,02^\circ$; temps de comptage : 96 s/pas.

La perte de masse de 1 % avant $130^\circ C$ peut s'expliquer par la présence éventuelle d'eau dans le dépôt, ou de $Cu(OH)_2$ amorphe qui se déshydrate selon la réaction :



La deuxième perte de masse est difficile à interpréter. Il pourrait s'agir de la réduction de CuO en Cu_2O ou en Cu , puisque CuO n'est pas détecté en DRX après l'ATG, mais cette réaction semble peu probable d'un point de vue thermodynamique. En effet, la pression partielle d'oxygène présente dans l'azote est de l'ordre de 5×10^{-6} bar, et d'après le diagramme reporté sur la Figure IV-2, les espèces stables dans ces conditions de pression partielle d'oxygène devraient être les oxydes. Pour cette même raison, le gain en masse pourrait venir de l'oxydation du Cu par ces traces d'oxygène.

Une autre réaction, pouvant expliquer l'absence de CuO à la fin de l'ATG, mais ne donnant pas lieu à une perte de masse, pourrait être l'oxydation du Cu par CuO selon la réaction suivante :



4.2.2. Recuit sous N_2 - 3 % H_2

La Figure IV-11 montre le signal ATG-ATD (en rouge) obtenu sur de la poudre de Cu-O sous flux de N_2 - 3 % H_2 . Le signal ATG est semblable à celui enregistré sous N_2 jusqu'à $250^\circ C$ (Figure IV-9), rappelé (en noir) sur la Figure IV-11. On retrouve une perte de masse de 1 % qui se produit avant $130^\circ C$, suivie d'une perte de masse rapide d'environ 1,25 % entre $250^\circ C$ et $300^\circ C$, qui se prolonge à hauteur de 0,5 % jusqu'à $600^\circ C$.

Chapitre IV. Réduction des dépôts d'oxydes

L'analyse DRX de la poudre de Cu-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 , présenté sur la Figure IV-12, montre la présence principalement de Cu.

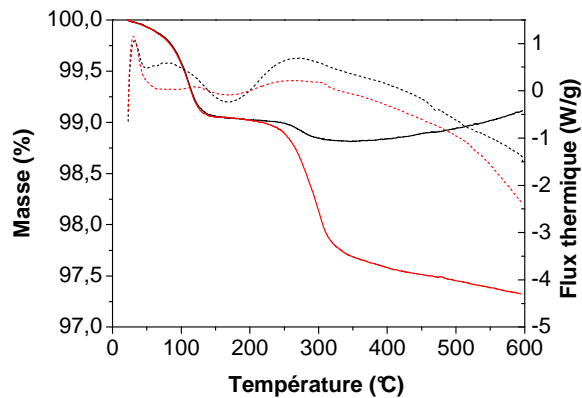


Figure IV-11 : Analyse thermogravimétrique (trait plein) et thermodifférentielle (pointillés) de la poudre de Cu-O sous flux de N_2 -3 % H_2 (en rouge). Le signal ATG-ATD obtenu sous N_2 , présenté sur la Figure IV-9, est rappelé (en noir).

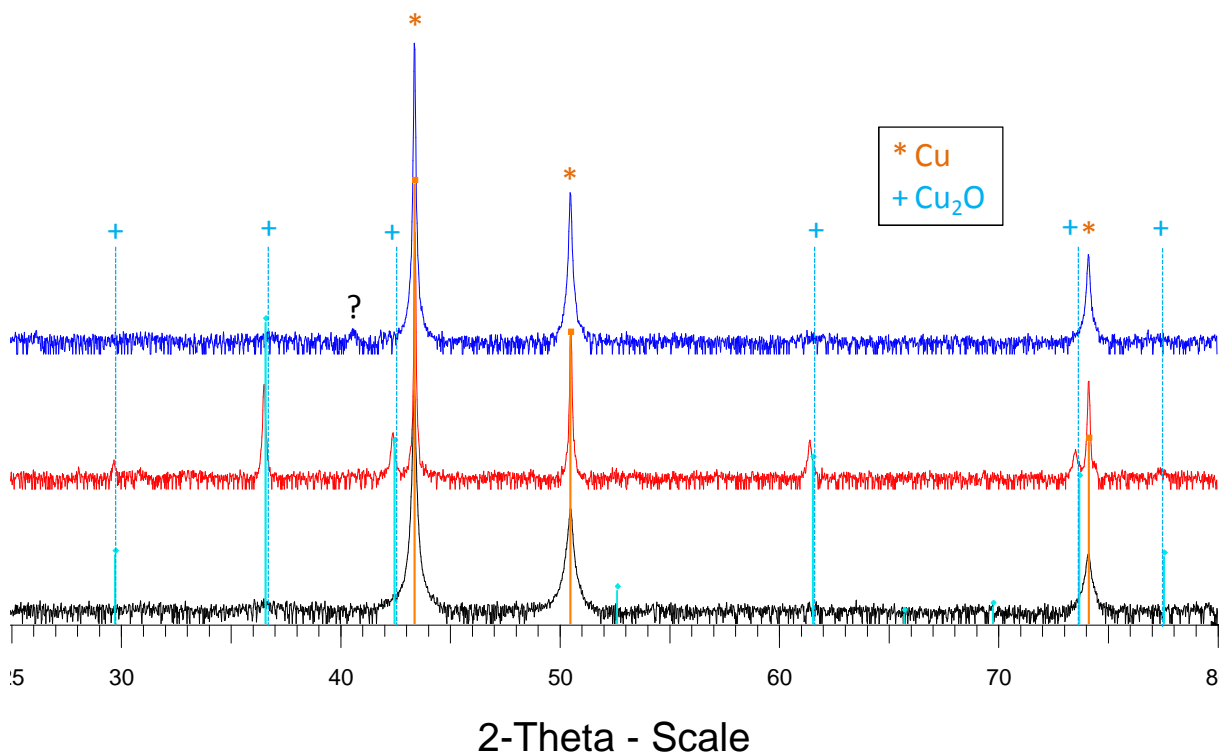


Figure IV-12 : Diffractogramme de la poudre de Cu-O avant ATG (en noir), après ATG sous N_2 (en rouge) et après ATG sous N_2 -3 % H_2 (en bleu). Pas de mesure : $0,02^\circ$; temps de comptage : 96 s/pas.

La première partie du signal ATG jusqu'à 200°C correspond à la perte d'eau et à la déshydratation de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ suggérée lors de l'ATG sous N_2 . La deuxième perte de masse correspond à la réduction des oxydes de cuivre (CuO ou Cu_2O) en Cu.

4.2.3. Conclusion intermédiaire

L'électrodépôt réalisé dans l'électrolyte de nitrate de cuivre, noté Cu-O, est finalement constitué presque exclusivement de Cu. Seules des traces d'oxydes sont présentes (de l'ordre de 1 % massique). Ces traces sont réduites dès 250°C sous N₂- 3 % H₂.

4.3. Réduction du système Cu-In-O

4.3.1. Recuit sous N₂

ATG-ATD

La Figure IV-13 montre le signal ATG-ATD obtenu sur de poudre de Cu-In-O sous flux de N₂ entre la température ambiante et 600°C. L'échantillon perd 18 % de sa masse en tout. Cette perte de masse a lieu majoritairement avant 300°C (~16,1 %) et s'accompagne d'un pic endothermique entre la température ambiante et 140°C, et d'une vague endothermique entre 140 et 240°C sur le signal ATD. Un pic exothermique est également visible entre 530 et 550°C, et s'accompagne d'une perte de masse de 0,5 %.

L'analyse DRX de la poudre de Cu-In-O après ATG sous N₂, présenté sur la Figure IV-14, montre la présence de : In₂O₃, Cu₂In₂O₅ et CuO. Notons que sous la forme de Cu₂In₂O₅ et CuO, le cuivre est au degré d'oxydation (+II). Avant ATG, des traces de Cu₂O, Cu et Cu₂(OH)₃NO₃ étaient présentes (cf Chapitre III.7.3.2).

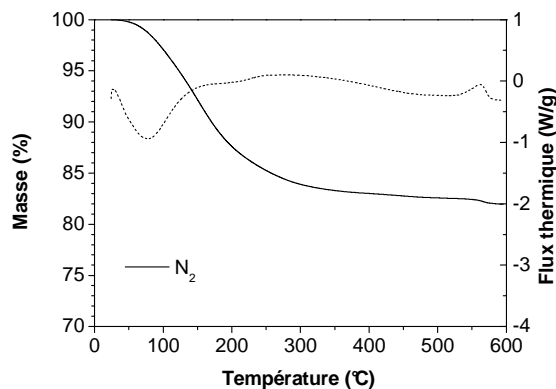


Figure IV-13 : Analyse thermogravimétrique (trait plein) et thermodifférentielle (pointillés) de la poudre de Cu-In-O sous flux de N₂.

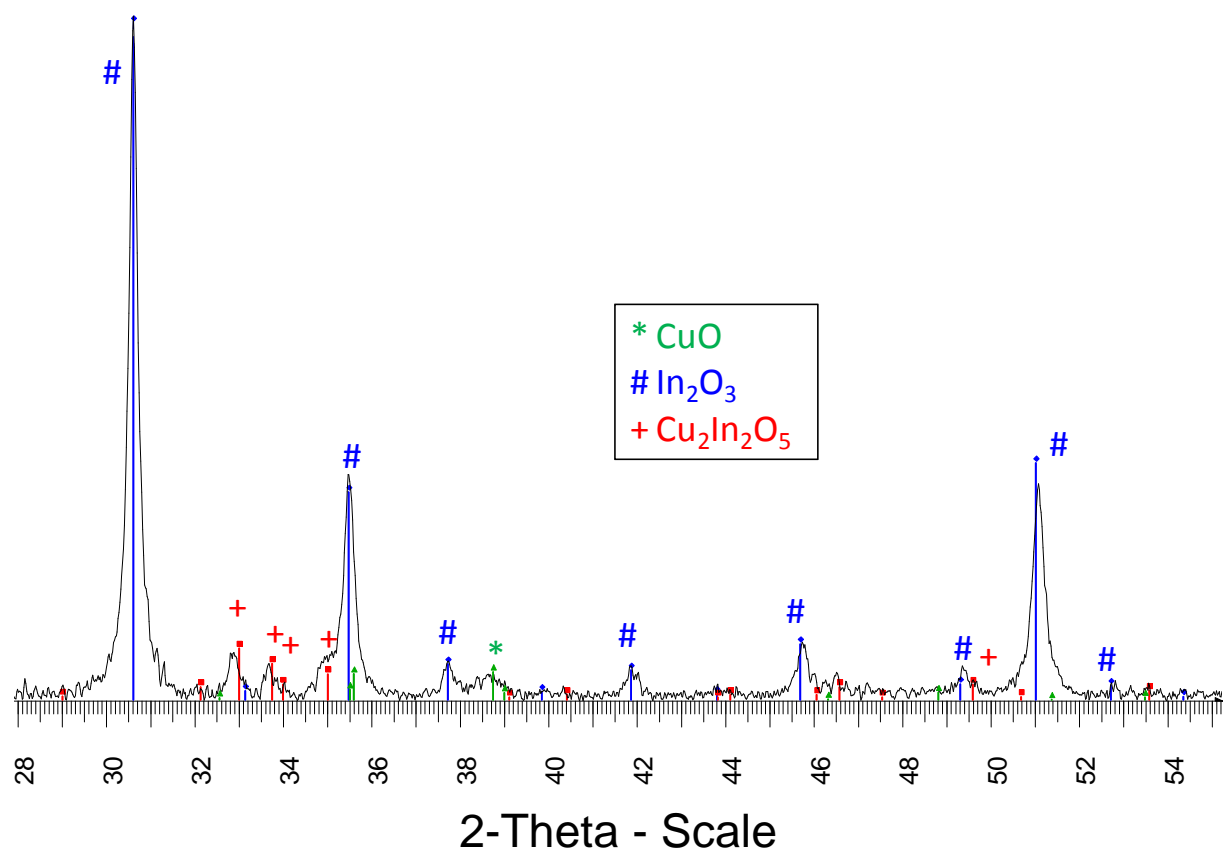
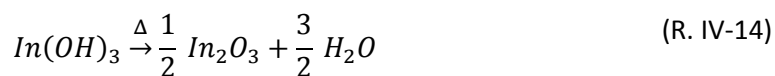


Figure IV-14 : Diffractogramme de la poudre de Cu-In-O après ATG sous N₂. Pas de mesure : 0,02° ; temps de comptage : 96 s/pas.

La perte de masse correspond à la déshydratation des hydroxydes présents dans le dépôt, ce qui est conforme au caractère endothermique des phénomènes thermiques relevés en ATD. Après ATG, on retrouve In₂O₃ et du cuivre au degré d'oxydation (+II) (CuO et Cu₂In₂O₅). Les déshydratations envisageables sont les suivantes :



La poudre de Cu-In-O est composée de 46,5 %at de Cu et 53,5 %at d'In. En considérant un dépôt constitué exclusivement de Cu(OH)₂ et In(OH)₃ après électrodépôt, on obtient une perte de masse théorique égale à 17 %, ce qui est proche de la perte de masse expérimentale.

La présence de l'oxyde mixte Cu₂In₂O₅ après ATG pourrait provenir de la déshydratation d'un hydroxyde mixte de Cu(OH)₂ et In(OH)₃, ou de la réaction des oxydes CuO et In₂O₃ lors de la montée en température.

Le pic exothermique observé entre 530 et 550°C n'est pas clairement identifié.

DXHT

La Figure IV-15 présente l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température pour un électrodépôt de Cu-In-O, entre la température ambiante et 650°C, lors d'un recuit effectué sous flux de N₂.

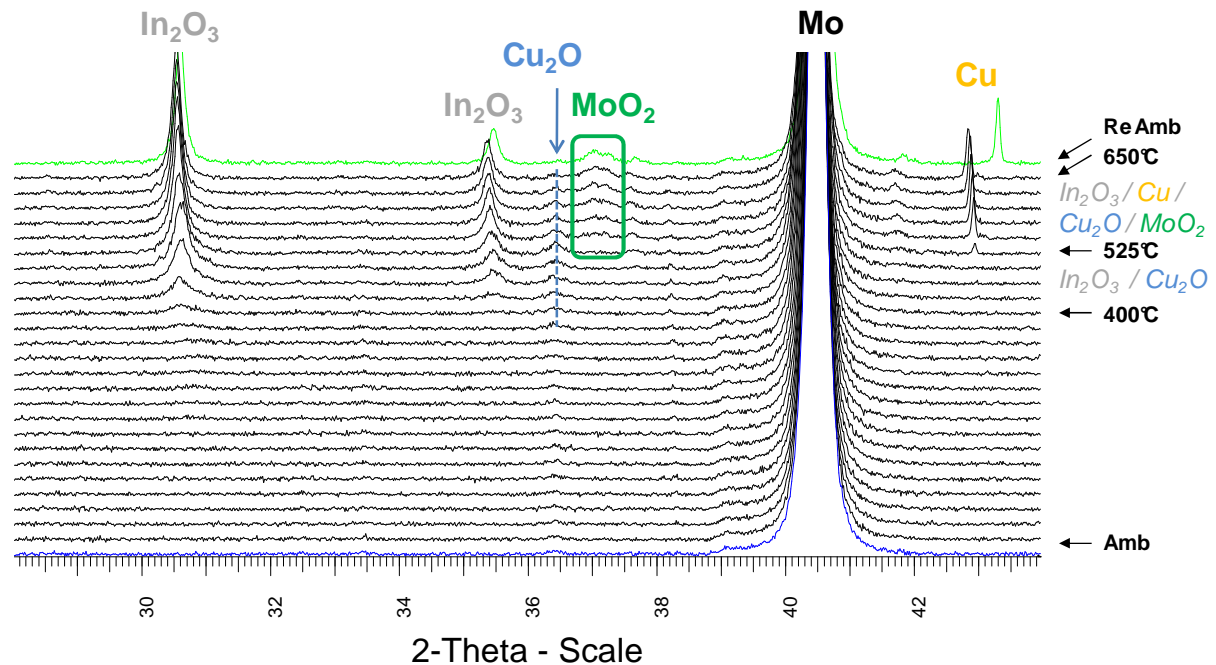


Figure IV-15 : Diffractogrammes en température réalisés sur un électrodépôt de Cu-In-O sous flux de N₂. Pas de mesure : 0,015° ; temps de comptage : 184 s/pas.

Le diffractogramme enregistré à température ambiante montre l'absence de phase cristallisée. Les pics relatifs à l'In₂O₃ apparaissent à partir de 400°C, puis ceux relatifs au Cu et à MoO₂ apparaissent à partir de 525°C. L'intensité des pics correspondant à ces trois phases augmente avec la température. La présence du Cu₂O peut être envisagée à partir de 400°C, bien que son identification soit rendue difficile par la présence d'un pic parasite vers 36,8°. Néanmoins, on constate que l'intensité de ce pic augmente à partir de 400°C, et diminue à partir de 525°C, simultanément avec l'apparition du pic de Cu. Après retour à température ambiante, on retrouve la présence d'In₂O₃, de Cu, et de MoO₂.

L'absence de pic entre la température ambiante et 400°C montre le caractère amorphe de l'électrodépôt dans cette gamme de température. L'In₂O₃ cristallise à partir de 400°C environ, ce qui coïncide avec la fin de perte de masse observée en ATG. L'apparition simultanée de Cu et de MoO₂ à partir de 525°C (et la baisse d'intensité du pic de Cu₂O, s'il est bien présent) correspond à la réduction de l'oxyde de cuivre (CuO ou Cu₂O) par le Mo. D'après le diagramme d'Ellingham présenté dans le Chapitre IV.2.1, cette réaction est thermodynamiquement possible à toute température. Pour des raisons cinétiques, elle ne se produit qu'à partir de 525°C, et devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la température.

Les pics relatifs à CuO et Cu₂In₂O₅, observés sur le diffractogramme de la poudre de Cu-In-O après ATG sous N₂ (Figure IV-14), ne sont pas visibles. Une intensité trop faible de ces pics ou la réduction de l'oxyde de cuivre par le Mo peut être à l'origine de cette absence.

4.3.2. Recuit sous N₂- 3 % H₂

ATG-ATD

La Figure IV-16 montre le signal ATG-ATD obtenu sur la poudre de Cu-In-O sous flux de N₂-3 % H₂. Pour comparaison, le signal obtenu sous N₂ (déjà présenté sur la Figure IV-13) est rappelé sur cette figure. Le signal ATG suit la même évolution que sous N₂ jusqu'à 200°C environ. Au-delà, la perte de masse s'accroît jusqu'à 320°C et atteint 23,5 % environ. Celle-ci s'accompagne d'un exotherme sur le signal ATD. La perte de masse se poursuit ensuite régulièrement jusqu'à 600°C, avec un point d'inflexion vers 430°C. Celle-ci ne semble pas encore terminée à la fin de l'analyse, et atteint 28,5 %. Hormis le pic endothermique au début de l'analyse et le pic exothermique entre 200 et 320°C clairement identifiables, le reste du signal ATD est difficile à interpréter.

L'analyse DRX de la poudre de Cu-In-O après ATG sous N₂-3 % H₂, présentée sur la Figure IV-17, montre la présence des phases cuivre-indium Cu₂In et Cu₁₁In₉, et de In₂O₃.

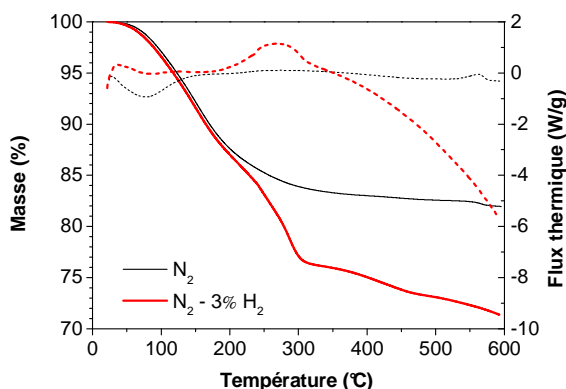


Figure IV-16 : Analyse thermogravimétrique (trait plein) et thermodifférentielle (pointillés) de la poudre de Cu-In-O sous flux de N₂- 3 % H₂ (en rouge), et sous N₂ (en noir).

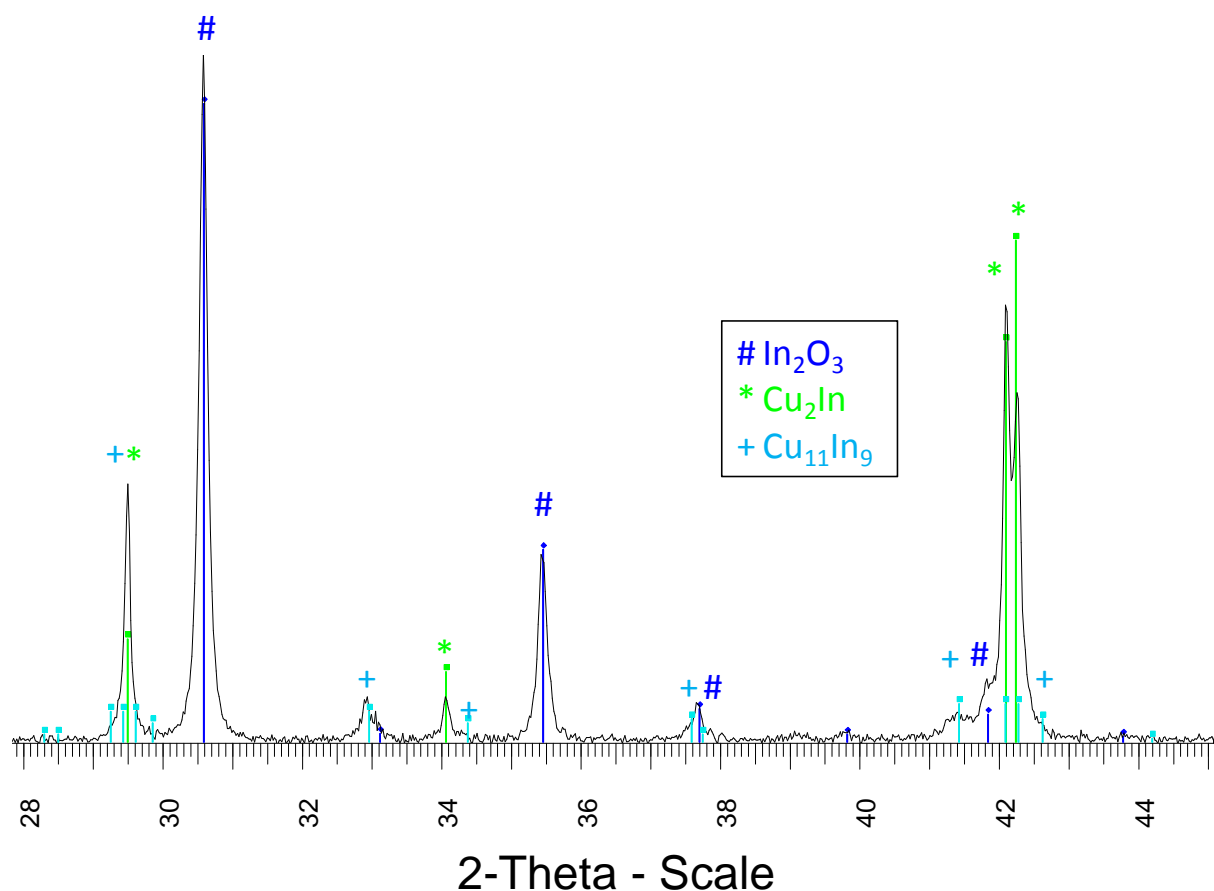


Figure IV-17 : Diffractogramme de la poudre de Cu-In-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 . Pas de mesure : $0,02^\circ$; temps de comptage : 96 s/pas.

La première partie du signal ATG-ATD jusqu'à 200°C correspond à la déshydratation des hydroxydes déjà décrite lors de l'ATG sous N_2 . L'augmentation de la perte de masse entre 200 et 320°C correspond à un effet cumulé de la déshydratation des oxydes et de la réduction de l'un d'eux. D'après l'analyse thermodynamique réalisée dans le Chapitre IV.2.2, il s'agit de la réduction de l'oxyde de cuivre (CuO ou Cu_2O) selon les réactions (R. IV-7) et (R. IV-8), qui se fait beaucoup plus facilement que celle de In_2O_3 , ce qui est confirmé par le caractère exothermique du pic observé en ATD. En effet, la réduction du CuO et Cu_2O par H_2 est une réaction exothermique. Au-delà de 320°C , la perte de masse se poursuit lentement et pourrait correspondre à la réduction de In_2O_3 selon la réaction (R. IV-9). La réduction partielle de In_2O_3 , en plus de la réduction de l'oxyde de cuivre, est effectivement confirmée par la présence de Cu_2In et $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ sur le diffractogramme de la poudre de Cu-In-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 (Figure IV-17).

La poudre de Cu-In-O est composée de 46,5 %at de Cu et 53,5 %at d'In. En considérant un dépôt constitué exclusivement de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{In}(\text{OH})_3$ après électrodépôt, on obtient une perte de masse théorique égale à 22,6 % après la déshydratation des oxydes et la réduction du CuO en Cu. Cette valeur est proche des 23,5 % obtenus expérimentalement à 320°C , après la première vague de réduction, ce qui semble justifier cette hypothèse. Après la déshydratation des oxydes de cuivre et d'indium, et leur réduction complète en métaux et/ou alliages métalliques, on devrait obtenir une perte de masse de 27,6 %. Cette valeur est légèrement inférieure à la perte de masse de 28,5 % totale, mais reste en bon accord avec la perte attendue.

DXHT

La Figure IV-18-a présente l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température pour un électrodépôt de Cu-In-O, entre la température ambiante et 650°C, lors d'un recuit effectué sous flux de N₂-3 % H₂. Un agrandissement local de cette figure est représenté sur la Figure IV-18-b.

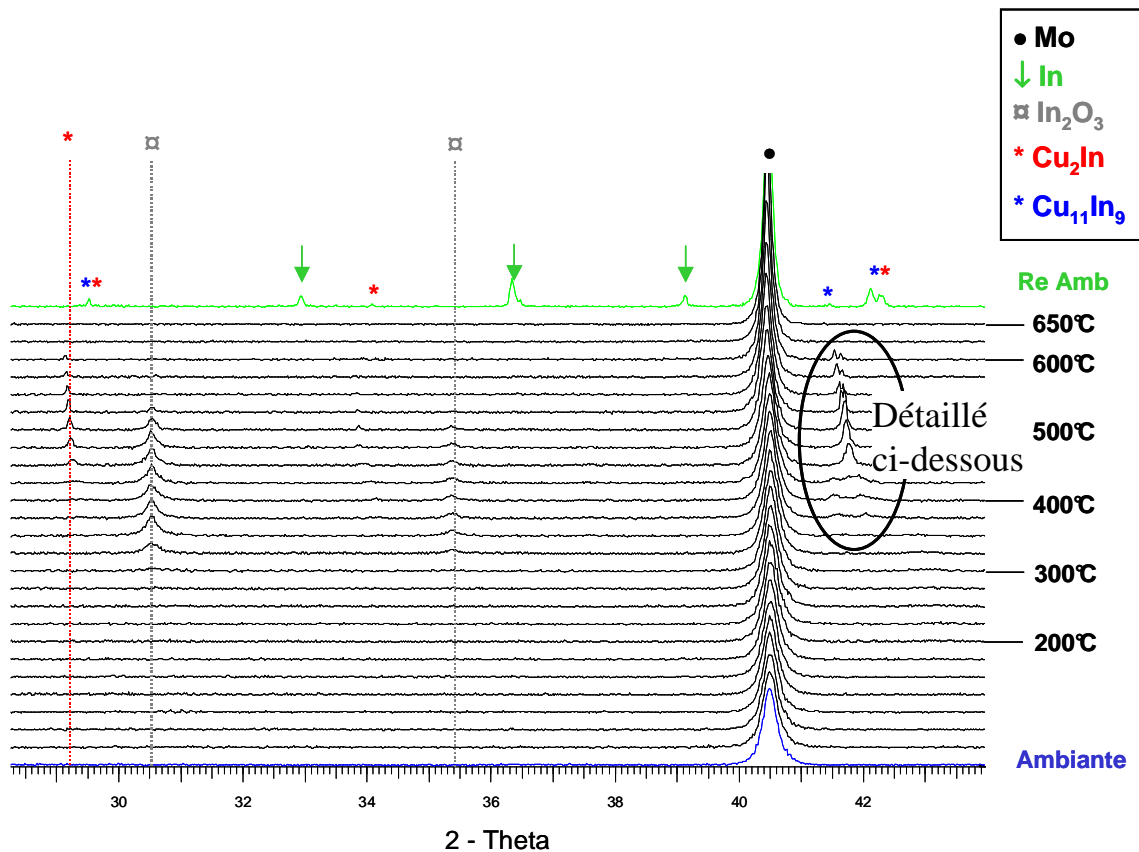


Figure IV-18 : Diffractogrammes en température réalisés sur un électrodépôt de Cu-In-O sous flux de N₂- 3 % H₂. Pas de mesure : 0,02° ; temps de comptage : 38 s/pas.

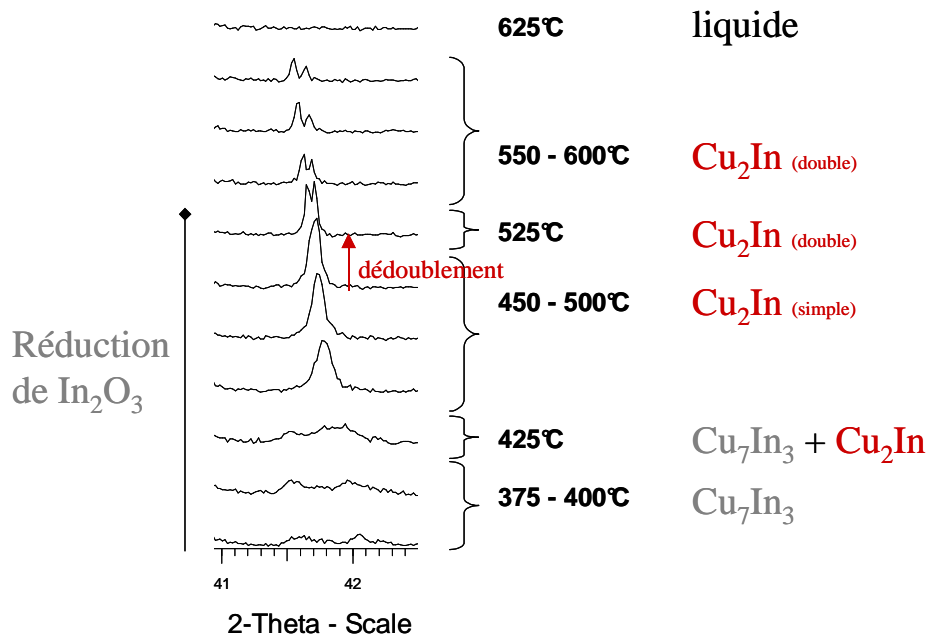


Figure IV-19 : Agrandissement local de la Figure IV-18 entre 41 et 42,5°, de 375 à 625°C.

Un premier pic apparaît vers 43,1° à partir de 200°C (ce pic n'est visible que par agrandissement). Il correspond à la réflexion (111) du Cu. Ce pic se décale vers des angles plus bas avec l'augmentation de la température. Les pics relatifs à In_2O_3 apparaissent à partir de 300°C, puis ceux de Cu_7In_3 à partir de 350°C. La phase Cu_7In_3 disparaît à 450°C, remplacée dès 425°C par la phase Cu_2In . Les pics relatifs au Cu_2In se décalent vers des angles plus bas lorsque la température augmente, et l'un d'eux (vers 42°) se dédouble à partir de 525°C. Simultanément, l'intensité des pics de In_2O_3 décroît, avant de disparaître à 550°C. A partir de 625°C, tous les pics de diffraction ont disparu. Après retour à température ambiante, les phases présentes sont Cu_2In , $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ et In.

L'apparition du pic de Cu dès 200°C confirme que la réduction des oxydes et/ou hydroxydes de cuivre (CuO , Cu_2O et/ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$) a lieu. Celle-ci débute dès 200°C, d'après l'analyse ATG (Figure IV-16). Le décalage du pic vers des angles plus bas avec l'augmentation de la température est dû à la dilatation de la maille, et probablement à la formation d'une solution solide avec l'In (l'atome d'In, plus gros que celui du Cu, augmente le volume de la maille et donc la distance interréticulaire). L'apparition des pics de In_2O_3 à partir de 300°C indique la cristallisation de cette phase après déshydratation de $\text{In}(\text{OH})_3$ amorphe. L'apparition simultanée du Cu_7In_3 indique que la réduction de In_2O_3 commence au plus tard à 300°C, comme suggéré d'après l'analyse ATG-ATD (Figure IV-16). L'apparition des pics de Cu_2In à partir de 425°C, et la diminution de l'intensité des pics de In_2O_3 , confirme la poursuite de la réduction de In_2O_3 . Lorsque la température augmente, le décalage des pics de Cu_2In vers des angles plus bas est dû à une augmentation de ses paramètres de mailles. Celle-ci est liée à la dilatation de la maille avec la température, et probablement à un enrichissement de la solution solide intermédiaire Cu_2In (η) en indium, dont l'atome est plus gros que celui du Cu. Le dédoublement du pic de Cu_2In à 42°, à partir de 525°C, n'est pas lié à un changement de symétrie, mais à une séparation des pics relatifs aux réflexions (110) et (102) du Cu_2In causée par l'évolution des paramètres de maille avec la température. La disparition des pics de In_2O_3 à 550°C confirme sa réduction complète, et la

disparition de tout pic de diffraction à partir de 625°C indique que toutes les phases présentes sont devenues liquides.

Après retour à température ambiante, les phases Cu_2In (η), $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ et In sont présentes. D'après le diagramme de phase Cu-In (Figure IV-4), seuls $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ et In devraient être présents. La présence de Cu_2In peut s'expliquer par un refroidissement trop rapide pour que l'équilibre thermodynamique s'établisse complètement, la transformation « $\eta \rightarrow \text{Cu}_{11}\text{In}_9 + \text{In}$ » n'est alors pas terminée.

4.3.3. Discussion

La réduction complète de l'électrodépôt de Cu-In-O a été atteinte dans cette étude. Celle-ci peut être résumée en neuf étapes, et l'évolution des phases métalliques présentes en fonction de la température peut être suivie sur le diagramme de phase Cu-In présenté sur la Figure IV-20 :

- 1) Ambiante-300°C : déshydratation des hydroxydes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{In}(\text{OH})_3$
- 2) 200°C : début de réduction de l'oxyde de cuivre et apparition des pics de Cu ;
- 3) 200-300°C : la réduction de l'oxyde de cuivre se termine. La réduction de l'hydroxyde ou de l'oxyde d'indium peut commencer et conduire à la formation de la phase $\alpha\text{-Cu}$;
- 4) 300°C : In_2O_3 cristallise et sa réduction est déjà en cours. La teneur en In dans la phase $\alpha\text{-Cu}$ augmente par réduction de In_2O_3 ;
- 5) 325-400°C : la poursuite de la réduction de In_2O_3 augmente la teneur en indium de la phase $\alpha\text{-Cu}$, et la phase Cu_7In_3 apparaît à partir de 375°C ;
- 6) 425°C : Cu_7In_3 est toujours présente et la phase Cu_2In apparaît ;
- 7) 450-525°C : la phase Cu_7In_3 disparaît et seule la phase solide Cu_2In est présente. La composition du mélange Cu-In continue de s'enrichir en In par réduction de In_2O_3 ;
- 8) 550-600°C : In_2O_3 est entièrement réduit et la composition finale du mélange Cu-In métallique est atteinte à 550°C. Seule la phase solide Cu_2In est présente. La proportion liquide/phases solides augmente avec la température ;
- 9) 625°C : disparition de toute phase solide.

Après retour à température ambiante, on retrouve les phases $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ et In , et éventuellement la phase Cu_2In (η), en cas de refroidissement trop rapide.

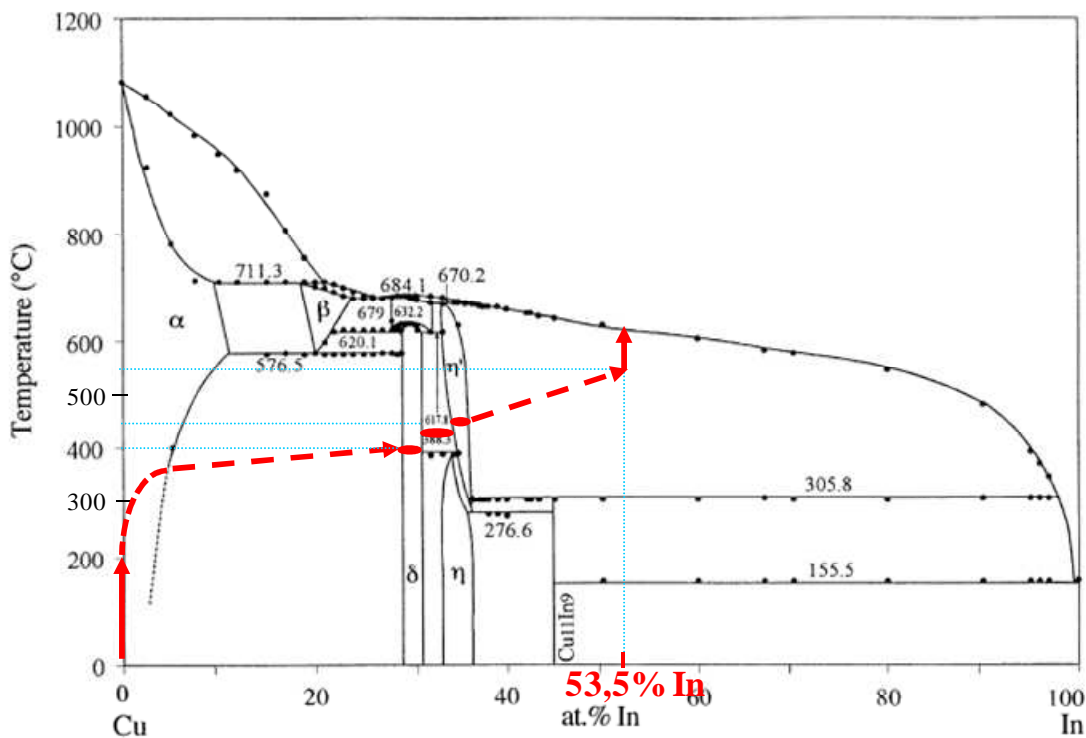


Figure IV-20 : Suivi de l'évolution des phases métalliques Cu-In présentes en fonction de la température lors de la réduction d'un électrodépôt de Cu-In-O sous flux de N_2 - 3 % H_2 .

4.4. Réduction du système Cu-Ga-O

4.4.1. Recuit sous N_2

ATG-ATD

La Figure IV-21 montre le signal ATG-ATD obtenu sur de la poudre de Cu-Ga-O sous flux de N_2 . L'évolution du signal ATG est similaire à celle observée pour la poudre de Cu-In-O (Figure IV-13). L'échantillon perd 16,1 % de sa masse en tout. Cette perte de masse a lieu majoritairement avant 300°C (~14,4 %) et s'accompagne d'un pic endothermique entre la température ambiante et 140°C sur le signal ATD, et d'une vague endothermique entre 140 et 240°C sur le signal ATD. Un pic exothermique semble présent vers 536°C, et s'accompagne d'une perte de masse de 0,5 %.

L'analyse DRX de la poudre de Cu-Ga-O après ATG sous N_2 , présentée sur la Figure IV-22, montre la présence de : Cu_2O , CuO , $CuGa_2O_4$. Notons que sous la forme de $CuGa_2O_4$, le cuivre est au degré d'oxydation (+II). La présence de Ga_2O_3 est probable.

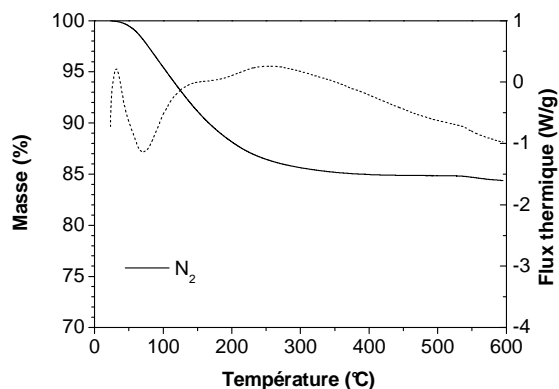


Figure IV-21 : Analyse thermogravimétrique (trait plein) et thermodifférentielle (pointillés) de la poudre de Cu-Ga-O sous flux de N_2 .

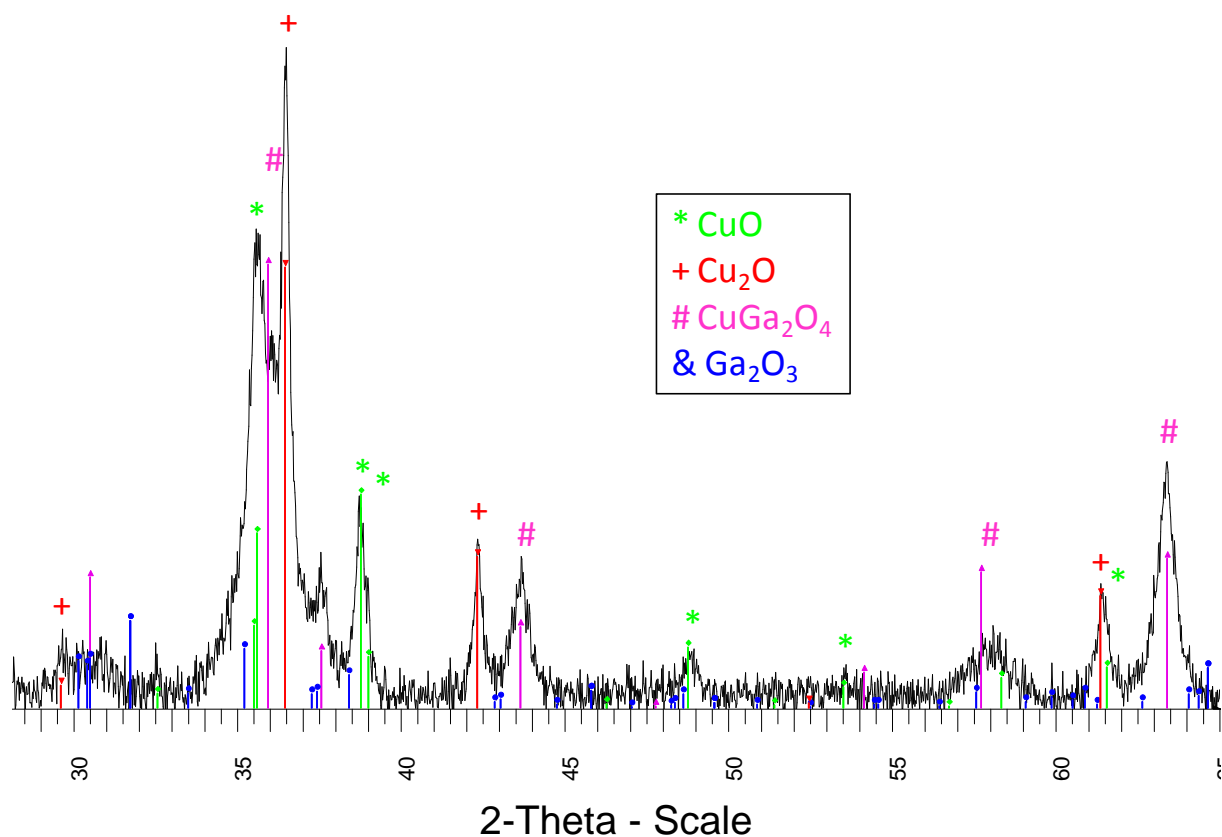
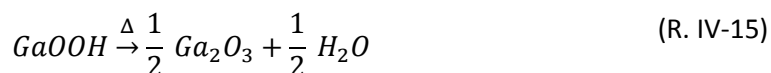


Figure IV-22 : Diffractogramme de la poudre de Cu-Ga-O après ATG sous N_2 . Pas de mesure : $0,02^\circ$; temps de comptage : 96 s/pas.

La perte de masse doit correspondre à la déshydratation des hydroxydes et oxyhydroxydes présents dans le dépôt, ce qui est conforme au caractère endothermique des phénomènes observés en ATD. Après ATG, on retrouve du Ga_2O_3 et du cuivre au degré d'oxydation (+II) (CuO et $CuGa_2O_4$). Les déshydratations envisageables sont les suivantes :



La poudre de Cu-Ga-O est composée de 44,7 %at de Cu et 55,3 %at d'Ga. En considérant un dépôt constitué exclusivement de Cu(OH)_2 et GaOOH après électrodépôt, on obtient une perte de masse théorique égale à 13 %, ce qui est proche de la perte de masse expérimentale.

La présence de l'oxyde mixte CuGa_2O_4 après ATG pourrait provenir de la déshydratation d'un hydroxyde mixte de Cu(OH)_2 et GaOOH , ou de la réaction des oxydes CuO et Ga_2O_3 lors du chauffage.

Le pic exothermique observé à entre 530 et 550°C n'est pas clairement identifié.

DXHT

La Figure IV-23 présente l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température pour un électrodépôt de Cu-Ga-O, entre la température ambiante et 650°C, lors d'un recuit effectué sous flux de N_2 .

Afin de rendre l'identification des phases plus précise, une seconde acquisition DRX a été réalisée après le retour à température ambiante à l'issue de l'analyse DXHT, avec un temps de comptage par pas plus important (96 secondes par pas de $0,02^\circ$). Le diffractogramme correspondant est représenté sur la Figure IV-24.

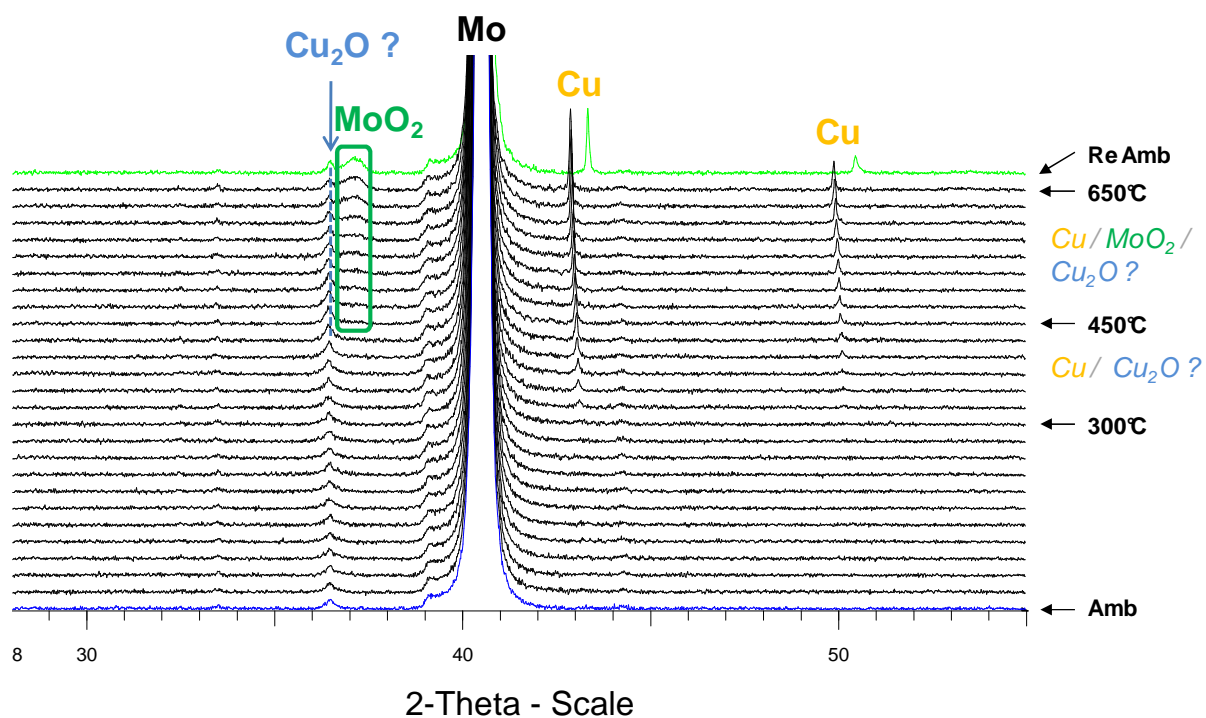


Figure IV-23 : Diffractogrammes en température réalisés sur un électrodépôt de Cu-Ga-O sous flux de N_2 . Pas de mesure : $0,015^\circ$; temps de comptage : 184 s/pas.

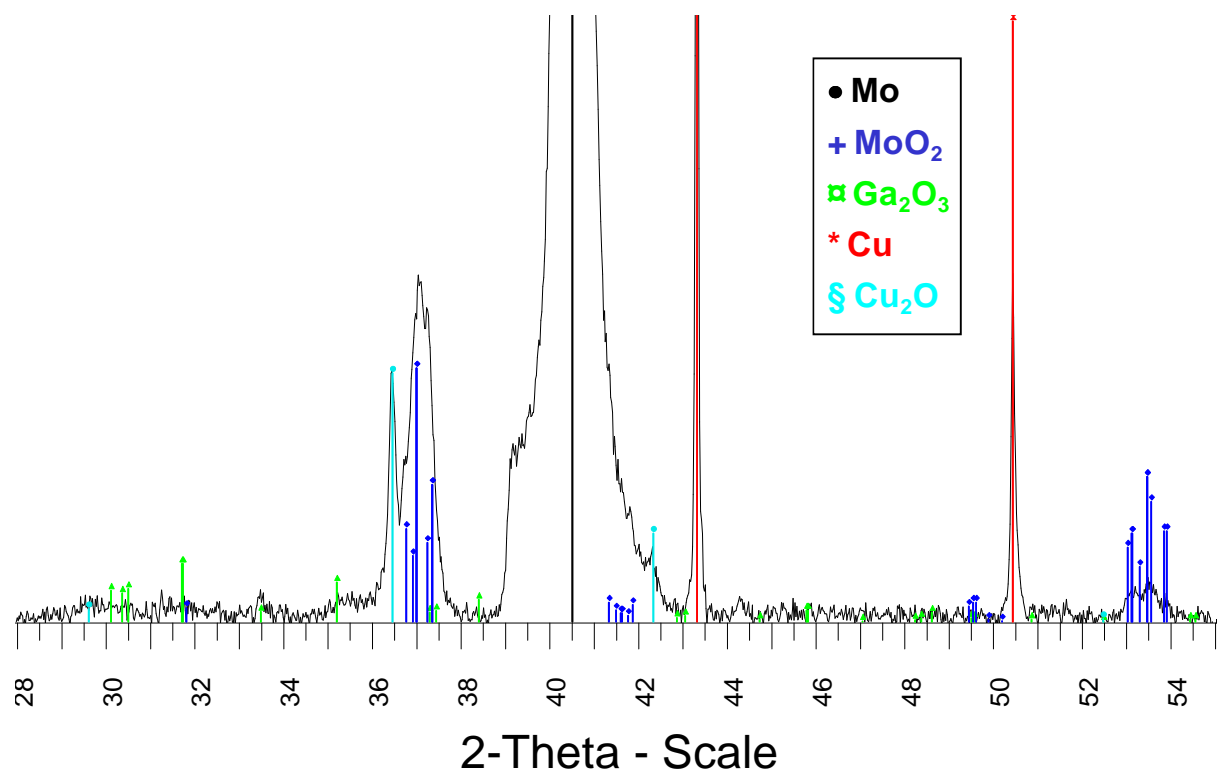


Figure IV-24 : Diffractogramme obtenu après retour à température ambiante de l'analyse DXHT réalisée sur l'électrodépôt de Cu-Ga-O sous flux de N₂ (dernier diffractogramme de la figure précédente, avec une durée d'acquisition plus longue). Pas de mesure : 0,02° ; temps de comptage : 864 s/pas.

Les diffractogrammes montrent l'absence de phase cristallisée jusqu'à 300°C et l'apparition des pics relatifs au Cu à partir de 300°C. Ils se décalent peu à peu vers des angles plus bas, et leur intensité croît avec la température. A partir de 450°C, des pics relatifs au MoO₂ apparaissent. On retrouve ses deux phases après retour à température ambiante, ainsi que la présence de Cu₂O et des traces de Ga₂O₃ (confirmée sur des échantillons de même nature). La faible intensité des pics caractéristiques de ces deux phases, ainsi que la présence du pic parasite à 36,5° dans ce diffractomètre, n'a pas permis leur identification sur la Figure IV-23 lors de l'analyse DXHT. Leur mise en évidence a été rendue possible par la nouvelle acquisition réalisée après retour à la température ambiante (Figure IV-24).

L'absence de pic entre la température ambiante et 300°C montre le caractère amorphe de l'électrodépôt dans cette gamme de température. L'apparition du Cu à partir de 300°C, et de MoO₂ à partir de 450°C doit correspondre à la réduction de l'oxyde de cuivre (CuO ou Cu₂O) par le Mo. Les pics de MoO₂ étant de faible intensité, l'apparition de cette phase à une température inférieure à 450°C est possible. La même réaction avait eu lieu lors de la même analyse sur l'électrodépôt de Cu-In-O, mais n'était visible qu'à partir de 525°C. Invisibles sur la Figure IV-23, les phases Cu₂O et Ga₂O₃ doivent néanmoins être présentes dès 300°C environ, température pour laquelle la déshydratation des hydroxydes identifiée en ATG est quasi-totale. Le décalage du pic de Cu vers des angles plus bas est dû à la dilatation de la maille avec la température.

4.4.2. Recuit sous N_2 - 3 % H_2

ATG-ATD

La Figure IV-25 montre le signal ATG-ATD obtenu sur la poudre de Cu-Ga-O sous flux de N_2 - 3 % H_2 . Pour comparaison, le signal obtenu sous N_2 (déjà présenté sur la Figure IV-21) est rappelé sur cette figure. Le signal ATG suit la même évolution que sous N_2 jusqu'à 200°C environ. Au-delà, la perte de masse s'accroît jusqu'à 320°C et atteint 20,4 % environ. Celle-ci s'accompagne d'un pic exothermique sur le signal ATD. La perte de masse se poursuit ensuite régulièrement jusqu'à 600°C. Celle-ci ne semble pas encore terminée à la fin de l'analyse, et atteint 23,2 %. Comme pour Cu-In-O, hormis le pic endothermique avant 150°C et le pic exothermique entre 200 et 300°C clairement identifiables, le reste du signal est difficile à interpréter.

L'analyse DRX de la poudre de Cu-Ga-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 , présenté sur la Figure IV-26, montre la présence des phases α -Cu, Cu_2O et Ga_2O_3 . En DRX, les pics de la phase α -Cu sont les mêmes que pour Cu, avec un décalage vers des angles plus bas dû à l'insertion du Ga dans la maille de Cu qui augmente le paramètre de maille. Ce décalage augmente avec la teneur de la phase α -Cu en Ga.

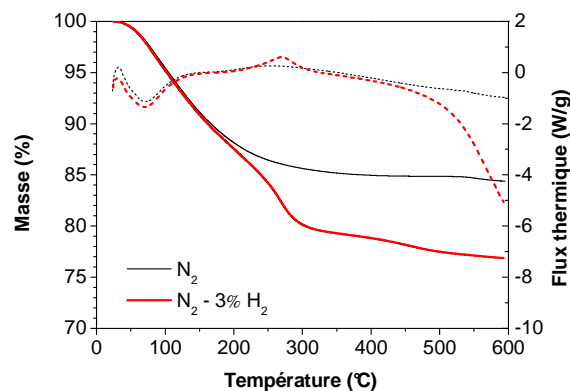


Figure IV-25 : Analyse thermogravimétrique (trait plein) et thermodifférentielle (pointillés) de la poudre de Cu-Ga-O sous flux de N_2 - 3 % H_2 (en rouge), et sous N_2 (en noir).

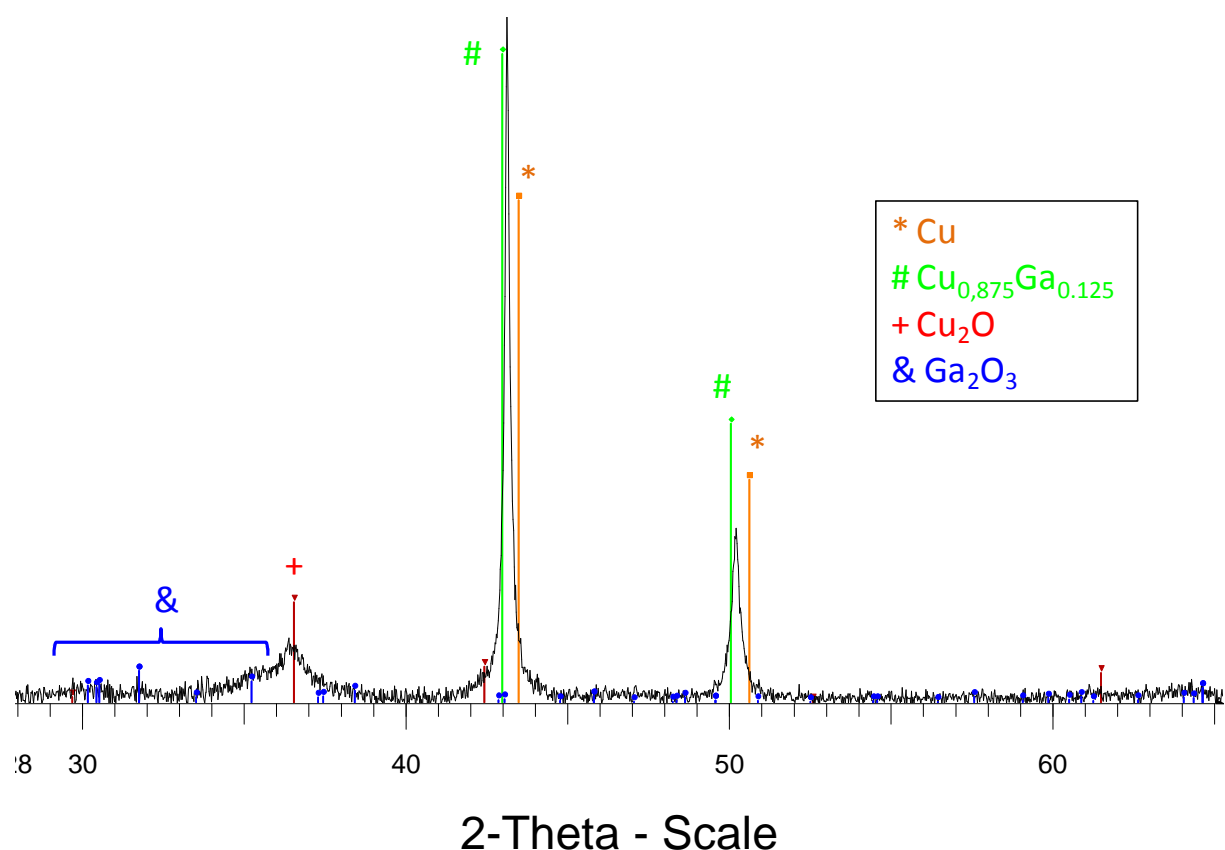


Figure IV-26 : Diffractogramme de la poudre de Cu-Ga-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 . Pas de mesure : 0,02° ; temps de comptage : 96 s/pas.

La description du signal ATG-ATD est similaire à celle effectuée pour la poudre de Cu-In-O sous N_2 - 3 % H_2 (Figure IV-13). On retrouve la déshydratation des hydroxydes jusqu'à 200°C, puis la réduction exothermique de l'oxyde de cuivre (CuO ou Cu_2O) selon les réactions (R. IV-7) et (R. IV-8), entre 200 et 320°C, qui se fait beaucoup plus facilement que celle du Ga_2O_3 .

Au-delà de 320°C, la perte de masse se poursuit lentement avec une vague vers 450°C qui pourrait correspondre à la réduction du Ga_2O_3 selon la réaction (R. IV-10). La réduction partielle du Ga_2O_3 , en plus de la réduction de l'oxyde de cuivre, est effectivement confirmée par la présence de α -Cu sur le diffractogramme de la poudre de Cu-Ga-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 (Figure IV-22). Cette réduction, endothermique et progressive, pourrait expliquer la dérive du signal ATD vers les valeurs négatives. Cette dérive, qui débute vers 320°C pour la poudre de Cu-In-O, a lieu à partir de 480°C pour la poudre de Cu-Ga-O. La stabilité thermodynamique de l'oxyde de gallium, plus grande que celle de l'oxyde d'indium, peut justifier ce décalage.

La poudre de Cu-Ga-O est composée de 44,7 %at de Cu et 55,3 %at de Ga. En considérant un dépôt constitué exclusivement de $Cu(OH)_2$ et $GaOOH$ après électrodépôt, on obtient une perte de masse théorique égale à 20,1 % après la déshydratation des oxydes et la réduction du CuO en Cu. Cette valeur est proche des 20,4 % obtenus expérimentalement à 320°C, après la première vague de réduction, ce qui semble justifier cette hypothèse. Après la déshydratation des oxydes de cuivre et de gallium, et leur réduction complète en métaux et/ou alliages métalliques, on devrait obtenir une perte de masse de 27,5 %, et un mélange de Cu_3Ga_4 et de $CuGa_2$, d'après le diagramme de phase Cu-

Ga (Figure IV-5). Cette valeur est nettement supérieure à la perte de 23,2 % atteinte à la fin du chauffage à 600°C, ce qui indiquerait une réduction partielle du Ga_2O_3 . Ce point est confirmé par l'analyse DRX (Figure IV-24) où seule la phase $\alpha\text{-Cu}$, qui ne peut contenir plus de 18 % environ de gallium d'après le diagramme de phase Cu-Ga (Figure IV-5), est présente.

DXHT 1

La Figure IV-27 présente l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température pour un électrodépôt de Cu-Ga-O, entre la température ambiante et 650°C, lors d'un recuit effectué sous flux de N_2 - 3 % H_2 .

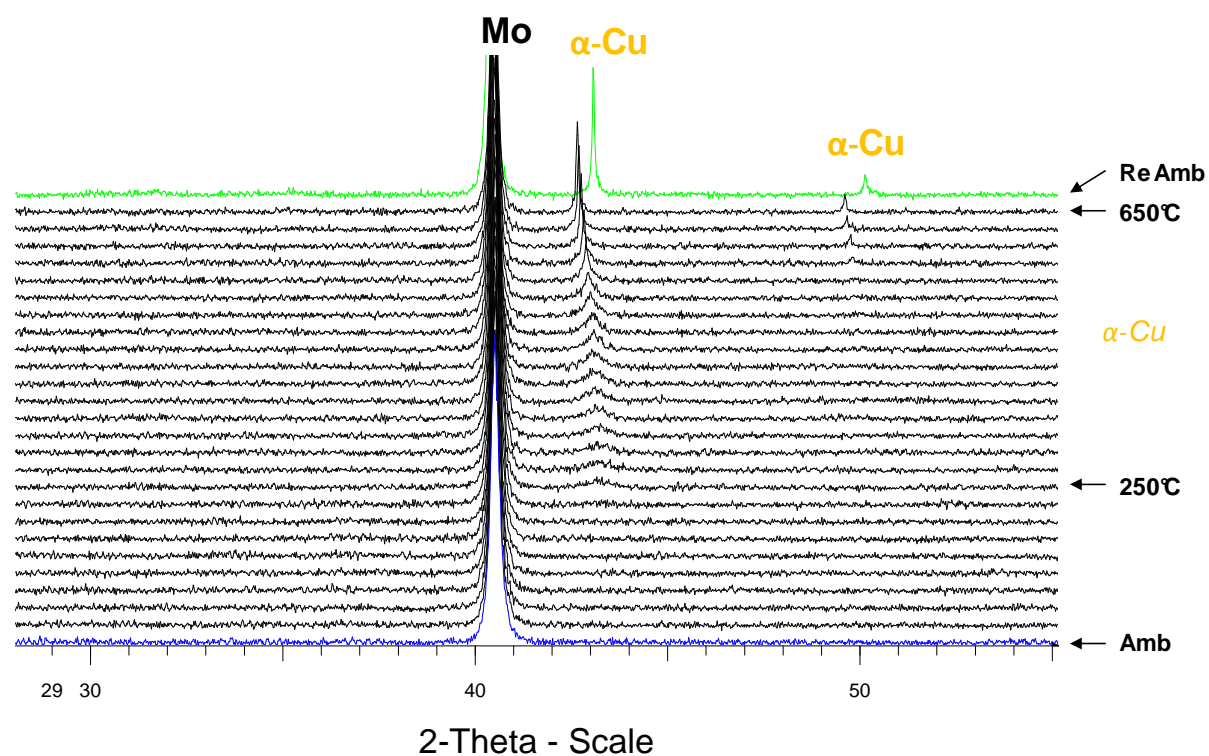


Figure IV-27 : Diffractogrammes en température réalisés sur un électrodépôt de Cu-Ga-O sous flux de N_2 - 3 % H_2 . Pas de mesure : 0,02° ; temps de comptage : 38 s/pas.

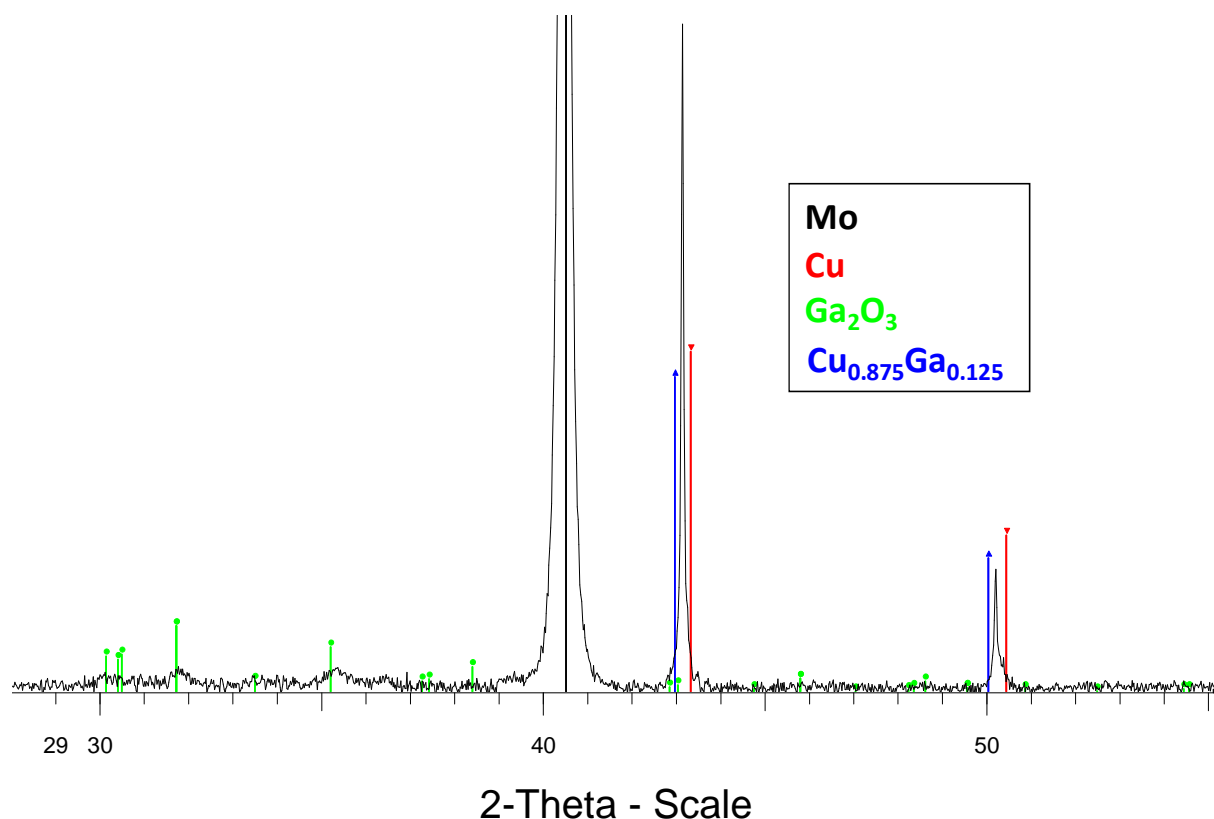


Figure IV-28 : Diffractogramme obtenu après retour à température ambiante de l'analyse DXHT réalisée sur l'électrodépôt de Cu-Ga-O sous flux de N_2 - 3 % H_2 (dernier diffractogramme de la figure précédente, avec une durée d'acquisition plus longue). Pas de mesure : $0,02^\circ$; temps de comptage : 96 s/pas.

Sur la Figure IV-27, la seule phase cristalline identifiée est le Cu, à partir de $250^\circ C$. Son intensité croît et sa position se décale peu à peu vers les bas angles avec l'augmentation de la température. Après retour à température ambiante, la nouvelle acquisition DRX (Figure IV-28) révèle la présence de Ga_2O_3 et un décalage du pic de Cu vers les bas angles par rapport à sa position normale.

L'apparition des pics de Cu à partir de $250^\circ C$ est en accord avec les observations faites pour l'électrodépôt de Cu-In-O (Chapitre IV.4.3.2), et confirme la réduction des oxydes et/ou hydroxydes de cuivre (CuO , Cu_2O et/ou $Cu(OH)_2$), dès $200^\circ C$. Le décalage des pics de Cu vers les bas angles est en partie dû à la dilatation de la maille de Cu avec la température. On remarque toutefois une rupture de pente dans l'évolution vers $475^\circ C$ qui peut s'expliquer par l'insertion de Ga dans la maille de Cu consécutive de la réduction de l'oxyde de gallium. Ce point est justifié par l'identification de α -Cu après retour à la température ambiante (Figure IV-28).

Une réduction complète du Ga_2O_3 devrait conduire à la présence de Cu_9Ga_4 et $CuGa_2$, après retour à température ambiante. La présence de la phase α -Cu, en plus du Ga_2O_3 confirme une réduction très partielle du Ga_2O_3 . En considérant une évolution linéaire du paramètre de maille du α -Cu avec sa teneur en Ga, et à l'aide des fiches PDF disponibles pour les phases Cu et α -Cu, le taux de gallium dans cette phase α -Cu est estimé égal à 9 %.

Notons qu'une même expérience réalisée avec un palier de 36 heures à 650°C conduit à une phase α -Cu contenant à peine 12% de gallium environ.

Afin de vérifier la réduction complète de l'oxyde de gallium, une nouvelle analyse DXHT a été réalisée.

DXHT 2

Afin d'accélérer la vitesse de réduction, la température d'analyse a été augmentée à 750°C, et l'épaisseur de l'électrodépôt de Cu-Ga-O a été réduite par 5. La Figure IV-29 présente l'évolution des diffractogrammes enregistrés à 750°C pour différentes durées de recuit et après retour à la température ambiante, lors d'un recuit effectué sous flux de N_2 - 3 % H_2 .

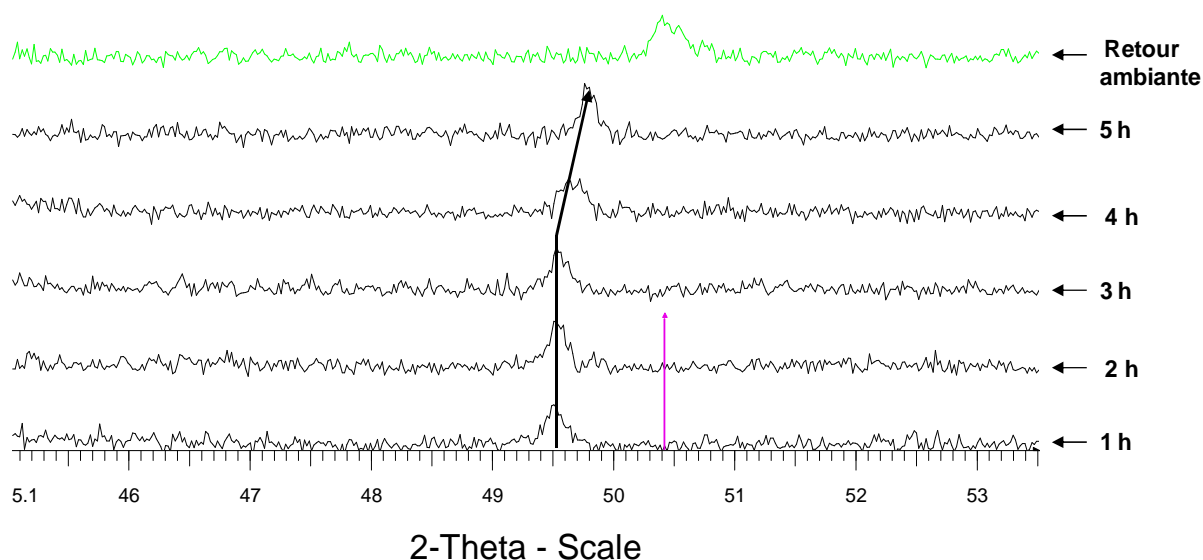


Figure IV-29 : Diffractogrammes réalisés à 750°C après 1 à 5 heures de recuit et après retour à la température ambiante sur un électrodépôt de Cu-Ga-O sous flux de N_2 - 3 % H_2 . Pas de mesure : 0,02° ; temps de comptage : 436 s/pas.

La position du pic caractéristique de la phase α -Cu reste inchangée durant les trois premières heures de recuit, puis se décale vers des angles plus élevés jusqu'à 5 heures de recuit. Après retour à température ambiante, on retrouve le pic caractéristique du Cu. L'analyse EDX du dépôt recouvrant le Mo indique uniquement la présence de Cu, alors que l'analyse par fluorescence X sur l'ensemble de la couche indique une composition en Cu et en Ga proche de la composition initiale de l'électrodépôt.

Cette observation semble révéler une diffusion progressive du Ga dans le Mo au cours de sa réduction.

4.4.3. Discussion

Les observations réalisées montrent que la réduction de l'électrodépôt de Cu-Ga-O a bien lieu, mais se produit très lentement. Après l'analyse DXHT à 650°C, le dépôt présente encore de l'oxyde de gallium, alors que la réduction de l'électrodépôt de Cu-In-O était déjà terminée avant 650°C. La réduction de l'oxyde de gallium semble débiter vers 480°C.

Lors de la réduction, le gallium forme tout d'abord la phase α -Cu mais l'alliage ne s'enrichit pas jusqu'à l'obtention des phases Cu_9Ga_4 et CuGa_2 attendues d'après le diagramme de phases Cu-Ga (Figure IV-5). De plus, une réduction excessive conduit à la disparition du gallium dans le dépôt. Il semblerait que le gallium diffuse dans le molybdène au cours de sa réduction.

4.5. Réduction du système Cu-In-Ga-O

4.5.1. Recuit sous N_2

ATG-ATD

La Figure IV-30 montre le signal ATG-ATD obtenu sur de la poudre de Cu-In-Ga-O sous flux de N_2 . L'évolution du signal ATG est similaire à celle observée pour la poudre de Cu-In-O (Figure IV-13) et de Cu-Ga-O (Figure IV-22). L'échantillon perd 16,9 % de sa masse. Cette perte de masse a lieu majoritairement avant 300°C (~15,2 %) et s'accompagne d'au moins un pic endothermique entre la température ambiante et 140°C sur le signal ATD (un deuxième pic peut être envisagé entre 140 et 240°C). Un pic exothermique semble débiter vers 515°C, et s'accompagne d'une perte de masse de 0,8 %.

L'analyse DRX de la poudre de Cu-In-Ga-O après ATG sous N_2 , présentée sur la Figure IV-31, montre la présence de : CuO , Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$, In_2O_3 . L'oxyde de gallium n'est pas clairement identifié, mais on note un décalage des pics de In_2O_3 vers les plus hauts angles, ce qui peut indiquer une substitution partielle de l'In par du Ga dans l'oxyde [191]. Sa présence sous forme de Ga_2O_3 ou CuGa_2O_4 est également très probable, d'après les observations faites dans la Figure IV-22.

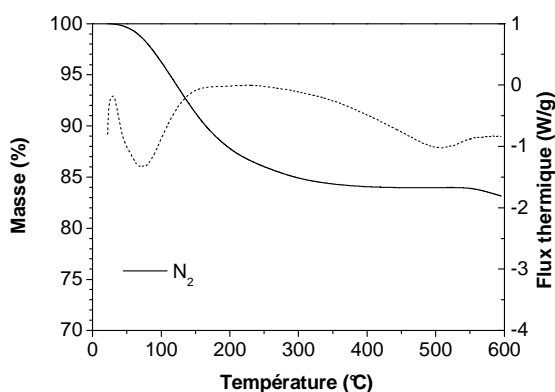


Figure IV-30 : Analyse thermogravimétrique (trait plein) et thermodifférentielle (pointillés) de la poudre de Cu-In-Ga-O sous flux de N_2 .

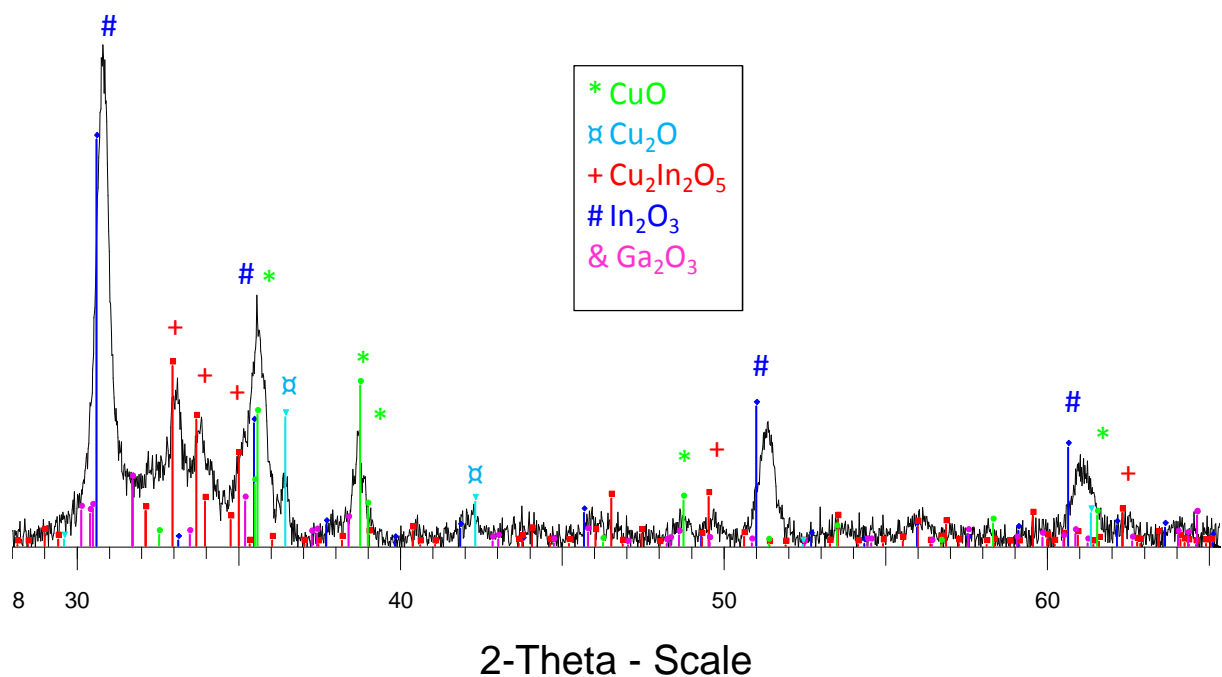
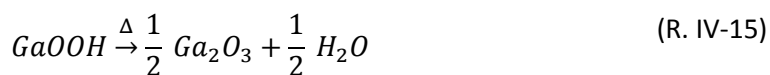
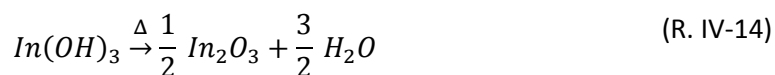
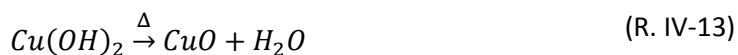


Figure IV-31 : Diffractogramme de la poudre de Cu-In-Ga-O après ATG sous N₂. Pas de mesure : 0,02° ; temps de comptage : 96 s/pas.

D'après les observations faites ci-dessus, et lors des mêmes analyses ATG réalisées sous N₂ sur les poudres de Cu-In-O (Chapitre IV.4.3.1) et Cu-Ga-O (Chapitre IV.4.4.1), la perte de masse peut être attribuée aux déshydratations suivantes :



La poudre de Cu-In-Ga-O est composée de 45,8 %at de Cu et 36,4 %at d'In et 17,8 %at de Ga. En considérant un dépôt constitué exclusivement de Cu(OH)₂, In(OH)₃ et GaOOH après électrodépôt, on obtient une perte de masse théorique égale à 16 %, ce qui est proche de la perte de masse expérimentale (16,9 %).

DXHT

La Figure IV-32 présente l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température pour un électrodépôt de Cu-In-Ga-O, entre la température ambiante et 650°C, lors d'un recuit effectué sous flux de N₂.

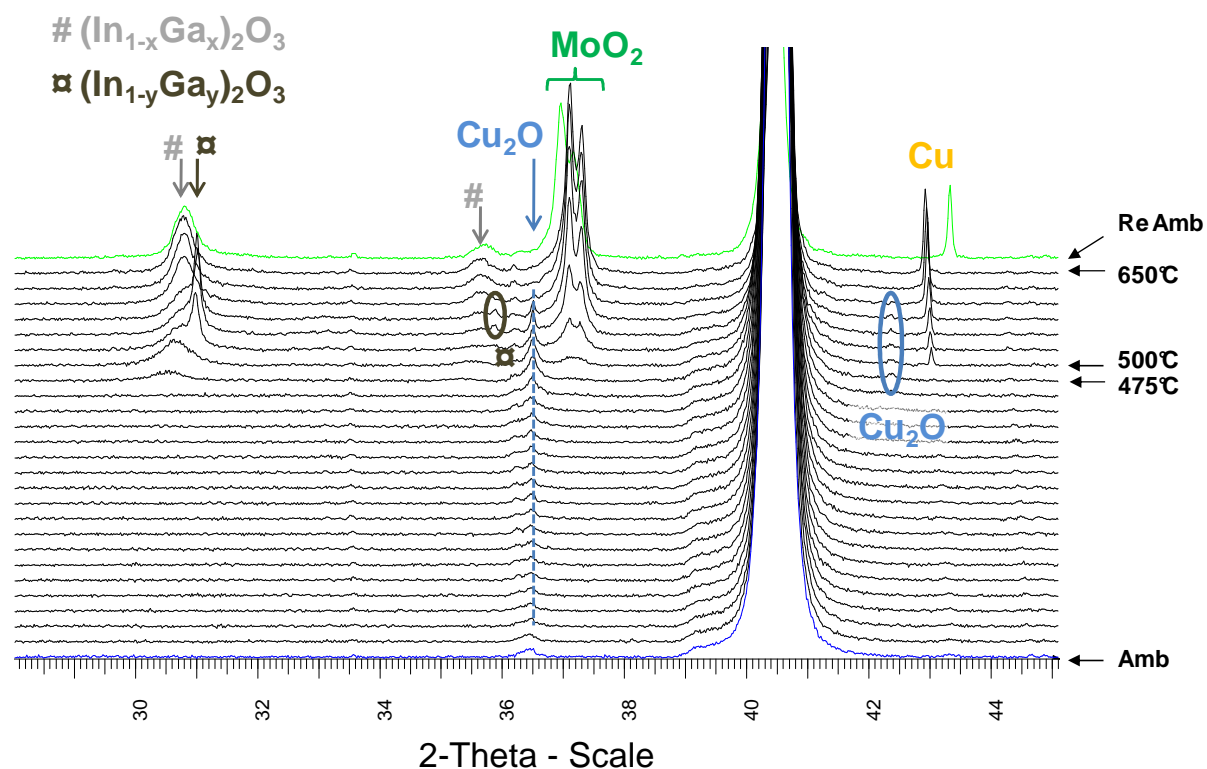


Figure IV-32 : Diffractogrammes en température réalisés sur un électrodépôt de Cu-In-Ga-O sous flux de N₂. Pas de mesure : 0,02° ; temps de comptage : 107 s/pas.

Le diffractogramme enregistré à température ambiante montre l'absence de phase cristallisée. Les pics relatifs au Cu₂O sont visibles dès 100°C environ et leur intensité augmente à partir de 400°C, avant de disparaître complètement au-delà de 600°C. En parallèle, les pics relatifs à In₂O₃ apparaissent à partir de 475°C, puis ceux relatifs au Cu et au MoO₂ apparaissent à partir de 500°C. L'intensité des pics relatifs à ces trois phases augmente avec la température. Les pics, à 30,75 et 35,6°, attribués à In₂O₃, sont légèrement décalés vers les angles plus grands, par rapport à la position attendue pour ce composé (30,6° pour la réflexion (222) et 35,5° pour la réflexion(400)). Lors de l'analyse par DXHT sous N₂ de l'échantillon Cu-In-O (Chapitre IV.4.3.1), les pics de In₂O₃ se décalaient légèrement vers les angles plus bas à cause de la dilatation de la maille lors de la montée en température. De plus, l'intensité de ce pic décroît entre 525 et 600°C, tandis qu'un pic apparait à 30,75 et 35,6° dans cette même gamme de température. Après retour à température ambiante, on retrouve la présence In₂O₃, de Cu, et de MoO₂. Le pic In₂O₃ reste décalé vers les plus grands angles comparé à la position des pics de référence.

Les pics de Cu₂O sont rapidement visibles, indiquant que cette phase était présente à température ambiante, mais probablement mal cristallisée. L'apparition simultanée du Cu et du MoO₂ à partir de 500°C, et la baisse d'intensité du pic de Cu₂O, correspond à la réduction de l'oxyde de cuivre (et d'éventuels autres oxydes de cuivre) par le Mo, déjà observée dans le cas des échantillons Cu-In-O (Chapitre IV.4.3.1) et Cu-Ga-O (Chapitre IV.4.4.1). Le décalage des pics attribués à In₂O₃ vers les plus grands angles par rapport à leur position de référence indique qu'une partie de l'indium est substituée par du gallium dans l'oxyde [191]. Le formule générale du composé devient alors (In_{1-x}Ga_x)₂O₃. L'apparition de deux nouveaux pics à 31 et 35,9°, entre 525 et 600°C suggère qu'un

deuxième oxyde mixte d'indium et de gallium s'est formé dans cette gamme de température, plus riche en Ga que le premier oxyde mixte.

4.5.2. Recuit sous N_2 - 3 % H_2

ATG-ATD

La Figure IV-33 montre le signal ATG-ATD obtenu sur la poudre de Cu-In-Ga-O sous flux de N_2 - 3 % H_2 . Pour comparaison, le signal obtenu sous N_2 (déjà présenté sur la Figure IV-30) est rappelé sur cette figure. Le signal ATG suit la même évolution que sous N_2 jusqu'à 200°C environ. Au-delà, la perte de masse s'accroît jusqu'à 340°C et atteint 20 % environ. Celle-ci s'accompagne d'un exotherme sur le signal ATD. La perte de masse se poursuit ensuite régulièrement jusqu'à 600°C. Celle-ci ne semble pas encore terminée à la fin de l'analyse, et atteint 27,2 %. Comme précédemment, hormis le pic endothermique avant 150°C et le pic exothermique entre 200 et 300°C clairement identifiables, le reste du signal est difficile à interpréter.

L'analyse DRX de la poudre de Cu-In-Ga-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 , présentée sur la Figure IV-34, montre la présence de : In_2O_3 , Cu_2In et $Cu_{11}In_9$. L'oxyde de gallium n'est pas clairement identifié, mais sa présence sous forme de Ga_2O_3 est très probable, d'après les observations faites sur la Figure IV-26.

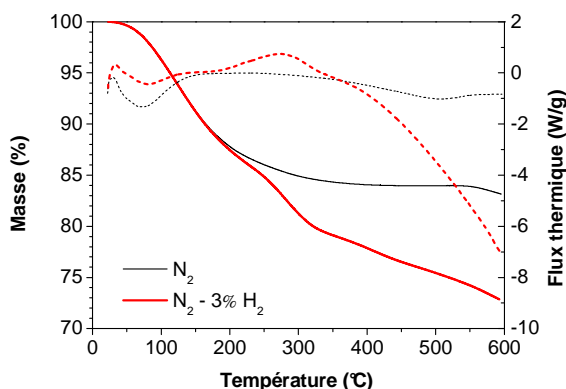


Figure IV-33 : Analyse thermogravimétrique (trait plein) et thermodifférentielle (pointillés) de la poudre de Cu-In-Ga-O flux de N_2 - 3 % H_2 (en rouge), et sous N_2 (en noir).

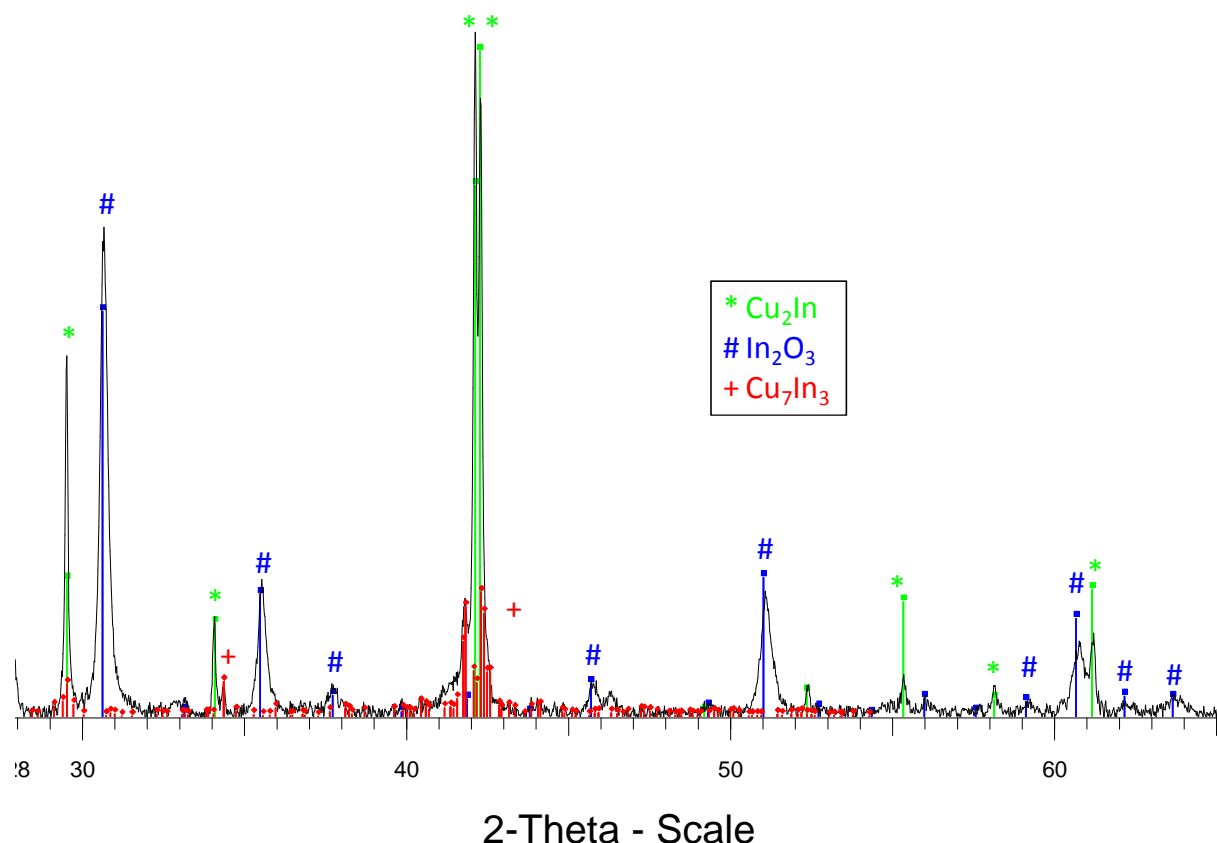


Figure IV-34 : Diffractogramme de la poudre de Cu-In-Ga-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 . Pas de mesure : $0,02^\circ$; temps de comptage : 96 s/pas.

La description du signal ATG-ATD est similaire à celle effectuée pour la poudre de Cu-In-O (Chapitre IV.4.3.2) et de Cu-Ga-O (Chapitre IV.4.4.2) sous N_2 - 3 % H_2 . On retrouve la déshydratation des hydroxydes jusqu'à $200^\circ C$, puis la réduction exothermique de l'oxyde de cuivre (CuO ou Cu_2O) selon les réactions (R. IV-7) et (R. IV-8), entre 200 et $320^\circ C$.

Au-delà de $320^\circ C$, la perte de masse se poursuit lentement et devrait correspondre à la réduction de In_2O_3 selon la réaction (R. IV-9) et/ou du Ga_2O_3 selon la réaction (R. IV-10). La réduction partielle de l'oxyde d'indium (In_2O_3 ou $Cu_2In_2O_5$) est confirmée par la présence de Cu_2In et In_2O_3 sur le diffractogramme de la poudre de Cu-In-Ga-O après ATG sous N_2 - 3 % H_2 (Figure IV-34). Par contre, la réduction de l'oxyde de gallium (Ga_2O_3 ou $CuGa_2O_4$) ne peut être démontrée.

La poudre de Cu-In-Ga-O est composée de 45,8 %at de Cu, 36,4 %at d'In et 17,8 %at de Ga. En considérant un dépôt constitué exclusivement de $Cu(OH)_2$, $In(OH)_3$ et $GaOOH$ après électrodépôt, on obtient une perte de masse théorique égale à 21,9 % après la déshydratation des oxydes et la réduction du CuO en Cu. Cette valeur est proche des 20 % obtenus expérimentalement à $320^\circ C$, après la première vague de réduction, ce qui semble justifier cette hypothèse. Après la déshydratation des hydroxydes de cuivre et d'indium et de l'oxyhydroxyde de gallium, et leur réduction complète en métaux et/ou alliages métalliques, on devrait obtenir une perte de masse de 27,6 %. Cette valeur est presque identique à celle obtenue à la fin du chauffage, bien que la réduction des oxydes d'indium et de gallium ne soit pas complètement terminée.

DXHT

La Figure IV-35 présente l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température pour un électrodépôt de Cu-In-Ga-O, entre la température ambiante et 650°C, lors d'un recuit effectué sous flux de N₂- 3 % H₂.

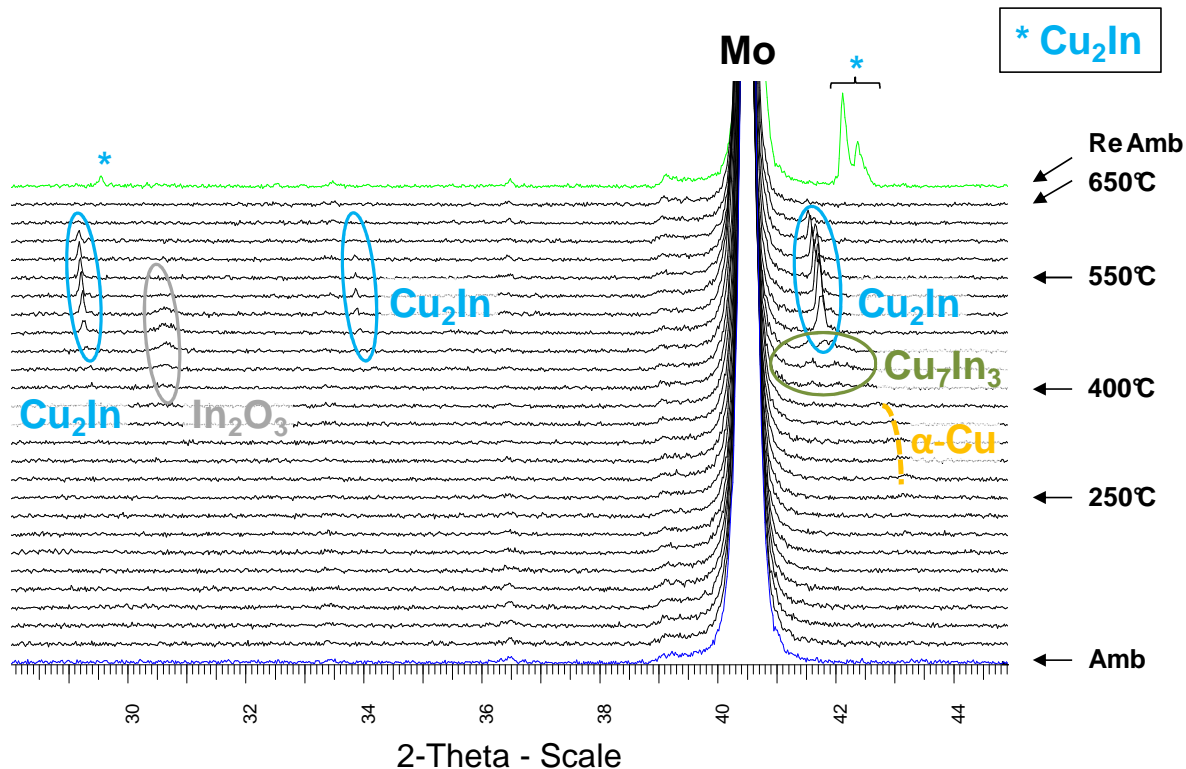


Figure IV-35 : Diffractogrammes en température réalisés sur un électrodépôt de Cu-In-Ga-O sous flux de N₂- 3 % H₂. Pas de mesure : 0,02° ; temps de mesure : 107 s/pas.

L'évolution générale des diffractogrammes de la Figure IV-35 est semblable à celle des diffractogrammes enregistrés pour la même étude sur l'électrodépôt de Cu-In-O (Figure IV-18). La phase α -Cu est visible dès 250°C et laisse place à la phase Cu₇In₃ à partir de 400°C. Simultanément, les pics d'In₂O₃ apparaissent et leur intensité croît jusqu'à 450°C. Cette température marque l'apparition de la phase Cu₂(In,Ga), dans laquelle la teneur (et même la présence) ne peut être confirmée à ce stade. L'intensité des pics de cette phase croît, tandis que celle des pics de In₂O₃ décroît avant de disparaître à 525°C. A 650°C, aucun pic de diffraction n'est visible. Après retour à la température ambiante, seule la phase Cu₂(In,Ga) est présente.

L'apparition de la phase α -Cu à 250°C confirme la réduction de l'oxyde de cuivre, initiée vers 200°C d'après les analyses ATG-ATD réalisées sous N₂- 3 % H₂ sur les poudres de Cu-In-O (Figure IV-16), Cu-Ga-O (Figure IV-25) et Cu-In-Ga-O (Figure IV-33). Le pic de cette phase se déplace vers les bas angles avec l'augmentation de la température. Ce décalage est tout d'abord dû à la dilatation de la maille de Cu avec la température, puis à un effet cumulé de la dilatation et de l'incorporation d'indium lors de la réduction de In₂O₃. L'apparition du Cu₇In₃ à partir de 400°C, puis du Cu₂(In,Ga) à partir de 450°C confirme la réduction progressive de In₂O₃, et éventuellement du Ga₂O₃. A 550°C, la disparition des

pics de In_2O_3 confirment sa réduction complète, mais la présence du Ga_2O_3 et sa réduction ne peuvent toujours pas être confirmés. La disparition de tout pic de diffraction à 650°C témoigne de la disparition de toute phase métallique solide.

Après retour à la température ambiante, la position des pics du $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$ est identique à celles du Cu_2In obtenu après réduction de l'électrodépôt de Cu-In-O sous N_2 - 3 % H_2 (Figure IV-18). Le gallium est donc absent de la phase $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$, ou présent en quantité infime.

4.5.3. Discussion

Les observations réalisées montrent que la réduction des oxydes de cuivre et d'indium se déroule normalement, comme cela avait déjà été observé pour l'électrodépôt de Cu-In-O (Chapitre IV.4.3.2). Par contre, la réduction de l'oxyde de gallium ne se manifeste pas de manière perceptible. Une réduction complète de l'oxyde de gallium devrait conduire à la présence de $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$, $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ et In , d'après le diagramme de phase ternaire Cu-In-Ga (Figure IV-7). L'absence de décalage significatif des pics de $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$ (Figure IV-35) par rapport à ceux observés pour le Cu_2In (Figure IV-20) indique que la teneur en Ga dans le $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$ est nulle ou infime.

Comme dans le cas de l'électrodépôt de Cu-Ga-O , de l'oxyde de gallium est encore présent à la fin de l'analyse DXHT, et une diffusion du gallium réduit dans le Mo est envisageable.

4.6. Conclusion intermédiaire

Conformément aux prévisions effectuées lors de l'étude thermodynamique (Chapitre IV.2), les oxydes de cuivre et d'indium sont facilement réduits, à la différence de l'oxyde de gallium.

Notons que ce résultat est vrai pour les réactions étudiées sous une atmosphère composée de N_2 - 3 % H_2 , et pour un débit de 5 L/h. Une augmentation de l'un et/ou l'autre de ces paramètres devrait permettre d'augmenter la cinétique de réduction.

La possible diffusion du Ga dans le Mo , suggérée lors de la réduction de l'oxyde de gallium, doit être confirmée. Celle-ci pourrait être fortement favorisée par la cinétique de réduction très lente, et la durée de l'analyse DXHT très longue (l'évolution des diffractogrammes a été suivie lors du chauffage et du refroidissement, ce qui conduit à une durée d'analyse d'environ 14 heures). Une montée en quelques minutes à la température maximale de travail, et une descente tout aussi rapide, pourrait conduire à un résultat différent.

5. Etude ex-situ de la réduction des dépôts d'oxydes

La réduction du précurseur d'oxydes de Cu-In-Ga est réalisée à l'IRDEP dans le four de recuit rapide Jetfirst, décrit dans le Chapitre II.5.1. Ce four est alimenté en hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon.

Dans cette partie, l'influence de la durée et de la température de recuit sur la réduction du précurseur d'oxyde est étudiée. Les échantillons ont été caractérisés après recuit par MEB et DRX.

Les précurseurs ont été électrodéposés à -1 V/ESM pendant 4 minutes à 80 °C, sur un substrat de Mo déposé sur du verre borosilicate. Les mesures XRF indiquent une épaisseur de 580 nm, et une composition telle que $Cu/(In+Ga) = 0,8$ et $Ga/(In+Ga) = 0,32$. La Figure IV-36 présente une micrographie MEB de la surface de l'échantillon électrodéposé, montrant la présence de nombreuses crevasses larges de 2 à 3 µm.

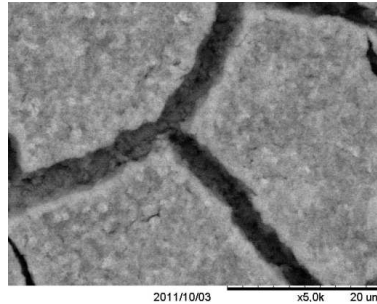


Figure IV-36 : Micrographie MEB de la surface d'un précurseur électrodéposé à 80°C.

5.1. Influence de la durée de recuit

5.1.1. Conditions expérimentales

Les recuits réducteurs réalisés dans cette partie consistent en une montée en 5 minutes à 580 °C, suivie d'un palier de 5 – 10 – 15 – 30 – 60 – 75 – 90 minutes. Les recuits ont été réalisés sous un flux d'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon.

5.1.2. Analyse de la morphologie

Des photographies des échantillons avant et après recuit réducteur sont présentées sur la Figure IV-37. On remarque que les échantillons s'éclaircissent après recuit réducteur, passant d'une couleur gris foncée pour le recuit de 5 minutes, à gris métallique pour le recuit de 90 minutes (l'aspect des couleurs n'est pas bien restitué sur les photographies).

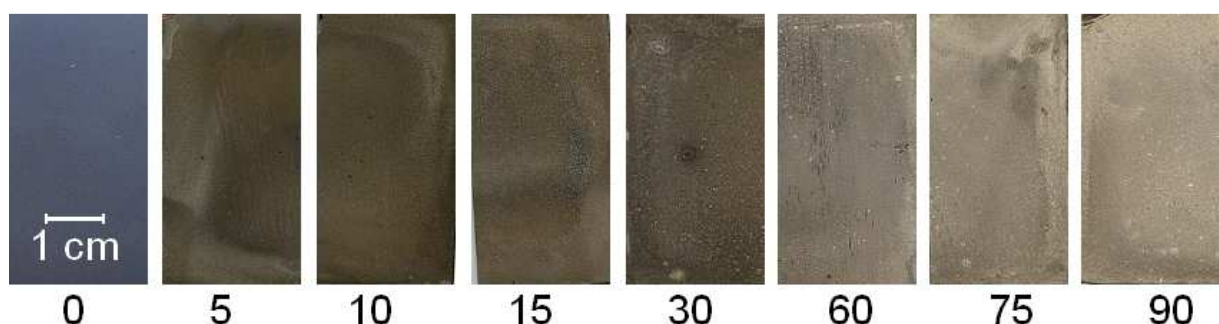


Figure IV-37 : Photographies des échantillons : avant réduction (0 minutes de recuit), et après un recuit réducteur de 5 minutes, 10 minutes, 15 minutes, 30 minutes, 60 minutes, 75 minutes et 90 minutes.

La Figure IV-38 présente des images de surface et en section faites aux MEB des échantillons recuits à 580°C pendant une durée de 5 – 30 – 90 minutes. Ces images illustrent la tendance observée pour

l'évolution de la morphologie avec la durée de recuit, aussi a-t-on choisi de ne pas représenter les images des échantillons recuits pendant 10 – 15 – 60 – 75 minutes.

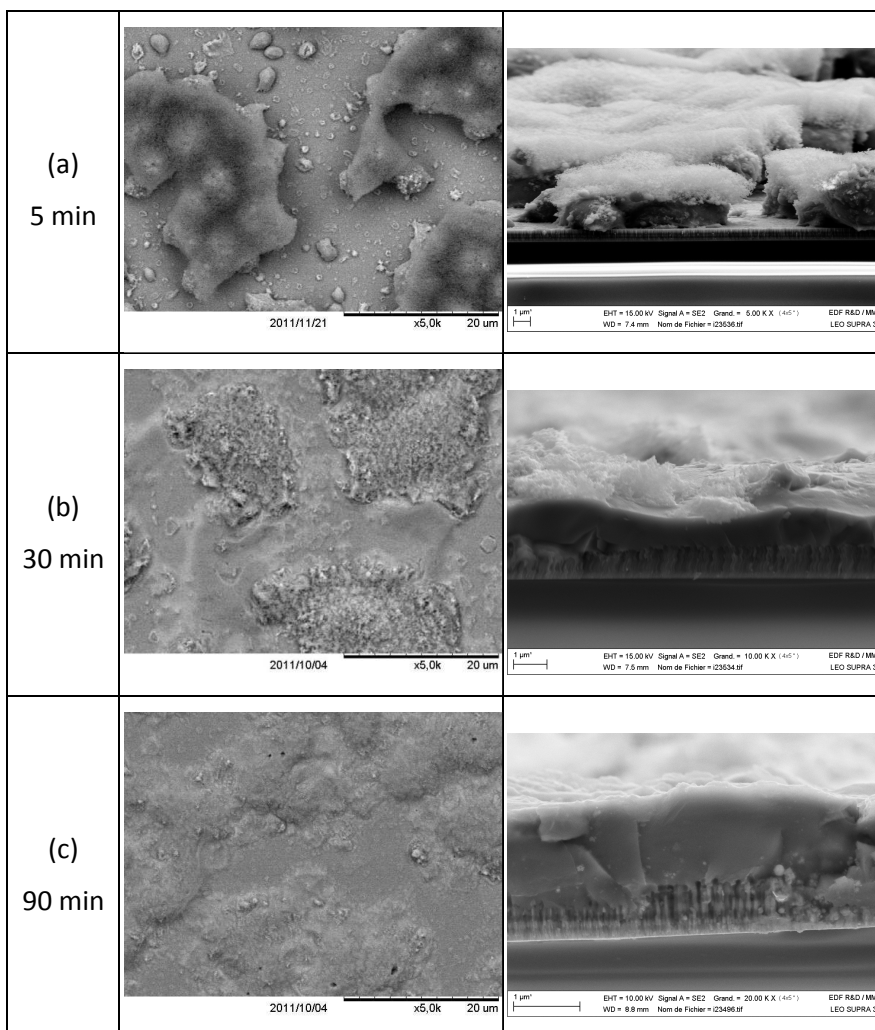


Figure IV-38 : Micrographies MEB de la surface des échantillons (images de gauche) et de la section des échantillons (images de droite) pour les échantillons recuits à 580°C sous un flux d'Ar- 5 % H₂, pour différentes durées de recuit. (a) 5, (b) 30 et (c) 90 minutes.

Après 5 minutes de recuit, le dépôt se présente sous la forme d'îlots espacés de 5 à 10 μm. La base de ces îlots a un aspect dense, qu'on retrouve après réduction complète (Figure IV-38 (c)), alors que leur surface apparaît très poreuse. Une analyse EDX de l'échantillon recuit 10 minutes à 580°C, d'aspect similaire au recuit de 5 minutes, est présentée sur la Figure IV-39. Celle-ci montre que la couche d'aspect dense est constituée majoritairement de cuivre, d'indium et de gallium, probablement sous forme d'alliage métallique. La surface poreuse est constituée majoritairement de gallium et d'oxygène, mais le signal EDX présente également du cuivre, de l'indium et du molybdène. Le cuivre et l'indium peuvent être présents dans la couche, ou simplement détectés au travers de la couche poreuse puisque l'échantillon est légèrement incliné. L'augmentation du signal du molybdène à proximité de cette couche reste surprenante. On remarque également un signal relatif au gallium non négligeable dans la couche de molybdène, en particulier proche de l'interface Mo/Verre.

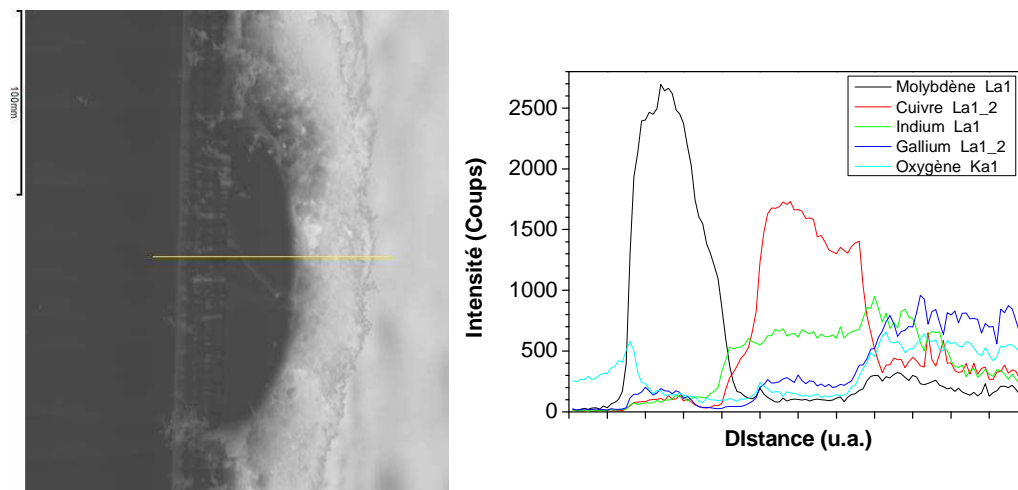


Figure IV-39 : Evolution de la composition d'un dépôt en EDX le long d'une ligne allant du verre à la surface du dépôt. Dépôt recuit 10 minutes à 580°C sous un flux d'Ar- 5 % H₂.

Lorsqu'on augmente la durée des recuits, les bases des îlots coalescent entre elles, et l'épaisseur de la surface poreuse diminue (Figure IV-38).

L'analyse EDX de l'échantillon recuit 60 minutes à 580°C est présentée sur la Figure IV-40. Le fait le plus marquant est la disparition presque totale du signal du gallium dans la couche recouvrant le Mo, constituée majoritairement de cuivre et d'indium. Le signal du gallium semble être le plus important dans la couche de molybdène. Notons que le taux de gallium $Ga/(In+Ga)$ mesuré par XRF reste semblable dans tous les échantillons, de l'ordre de 0,36. Il semblerait donc que le gallium diffuse dans le molybdène au cours de sa réduction. On peut noter encore une fois l'augmentation du signal du molybdène en surface de l'échantillon, ainsi que celui de l'oxygène.

Pour un recuit de 90 minutes, l'image de la section présente un aspect dense et homogène, et la couche poreuse de surface semble avoir entièrement disparu.

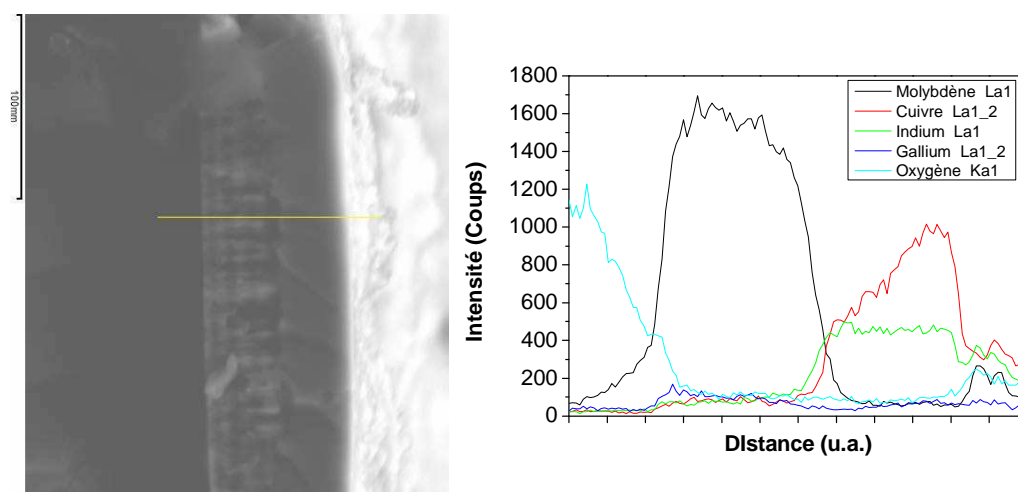


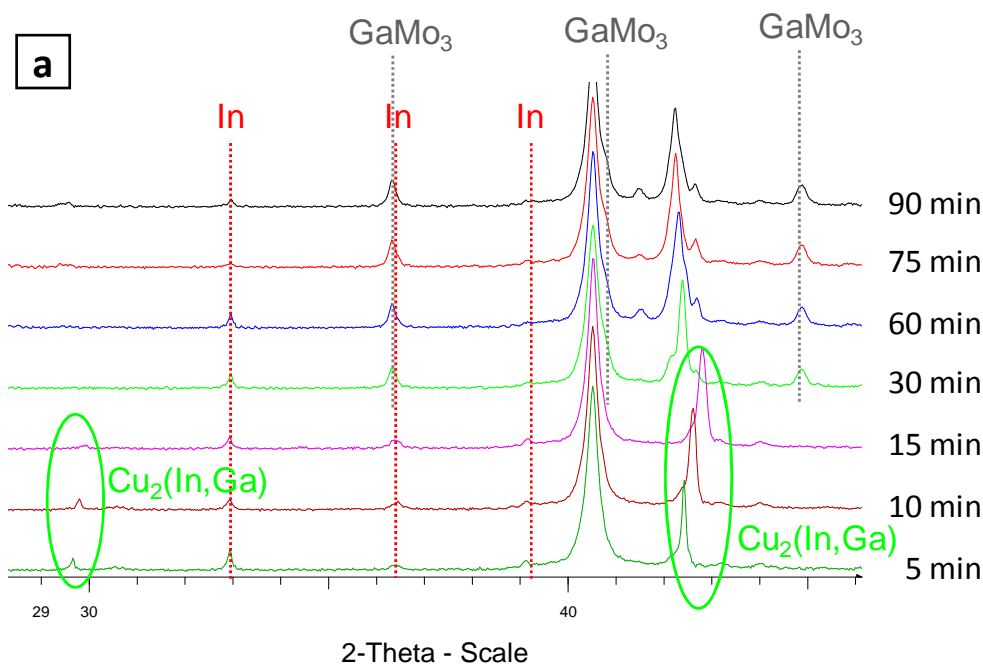
Figure IV-40 : Evolution de la composition d'un dépôt en EDX le long d'une ligne allant du verre à la surface du dépôt. Dépôt recuit 60 minutes à 580°C sous un flux d'Ar- 5 % H₂.

5.1.3. Analyse structurale par DRX

La Figure IV-41 présente les diffractogrammes des échantillons recuits à 560 – 580 – 600 °C pendant 30 minutes.

Pour les recuits de 5 à 15 minutes, les phases présentes sont l'indium et la phase $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$. Les pics de cette phase se décalent vers la droite, indiquant une diminution du paramètre de maille. Celle-ci est due à la réduction progressive de l'oxyde de gallium en gallium, qui s'insère alors dans la phase Cu_2In par substitution partielle de l'indium.

A partir de 30 minutes de recuit, la phase GaMo_3 apparaît. Le pic de $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$ à $42,8^\circ$ disparaît et est remplacé par un ensemble de pics, entre 41 et $43,5^\circ$. La Figure IV-41 (b), présente un grandissement des diffractogrammes dans cette zone. La présence de pics à $41,5$ et $43,2^\circ$ confirme la présence de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. La dissymétrie du massif principal vers $42,3^\circ$ indique la présence de $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$, en plus de la phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ déjà identifiée. La teneur en gallium de cette phase a fortement diminué, comparé à l'échantillon recuit pendant 15 minutes. La position de ce pic passe de $42,4^\circ$ pour un recuit de 30 minutes, à $42,2^\circ$ pour un recuit de 90 minutes, ce qui montre que la teneur de cette phase en gallium, diminue avec la durée de recuit et tend à disparaître, certainement au profit du GaMo_3 .



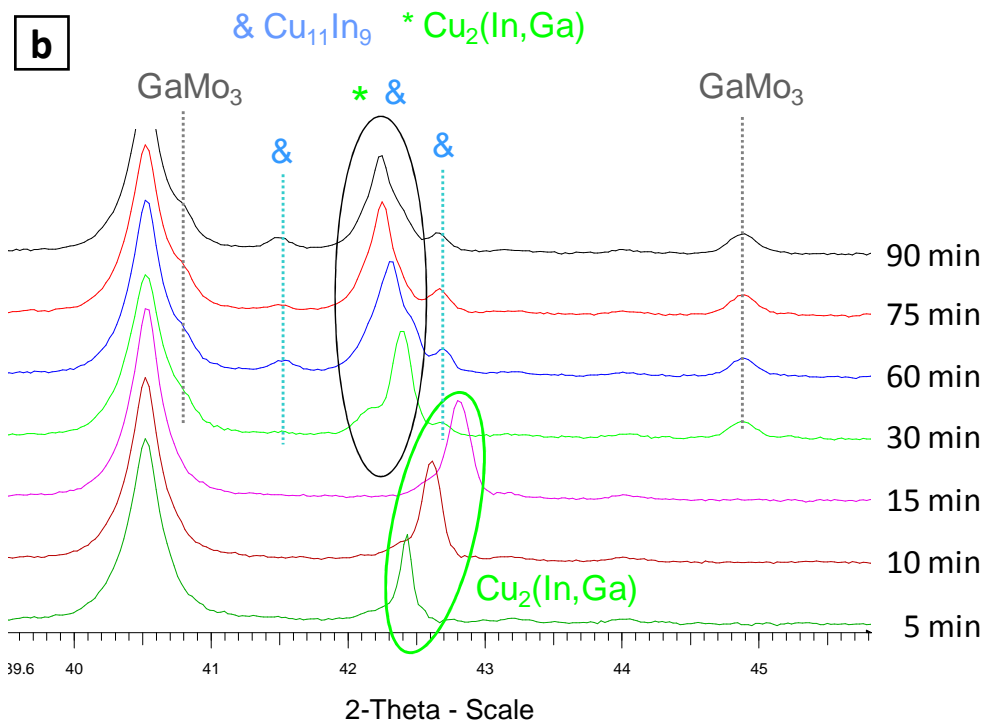


Figure IV-41 : (a) Diffractogrammes des précurseurs d'oxydes recuits à 580°C sous un flux d'Ar- 5 % H₂, pendant 5 – 10 – 15 – 30 – 60 – 75 – 90 minutes. (b) Agrandissement local.

5.2. Influence de la température de recuit

5.2.1. Conditions expérimentales

Les recuits réducteurs réalisés dans cette partie consistent en une montée en 5 minutes à 560 – 580 – 600 °C, suivie d'un palier de 30 minutes. Les recuits ont été réalisés sous un flux d'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon. On rappelle que les températures indiquées par les thermocouples dans ce four peuvent être sous-estimée d'au moins 50°C.

5.2.2. Analyse de la morphologie

La Figure IV-42 présente des images de surface faites au MEB des échantillons recuits à 560 – 580 – 600°C pendant une durée de 30 minutes. L'échantillon recuit 30 minutes à 580°C a déjà été décrit dans le Chapitre IV.5.1. La présence d'oxygène avait été identifiée en surface, au niveau des différents amas. D'après les images MEB, l'importance de ces amas diminue avec l'augmentation de la température pour une même durée de recuit.

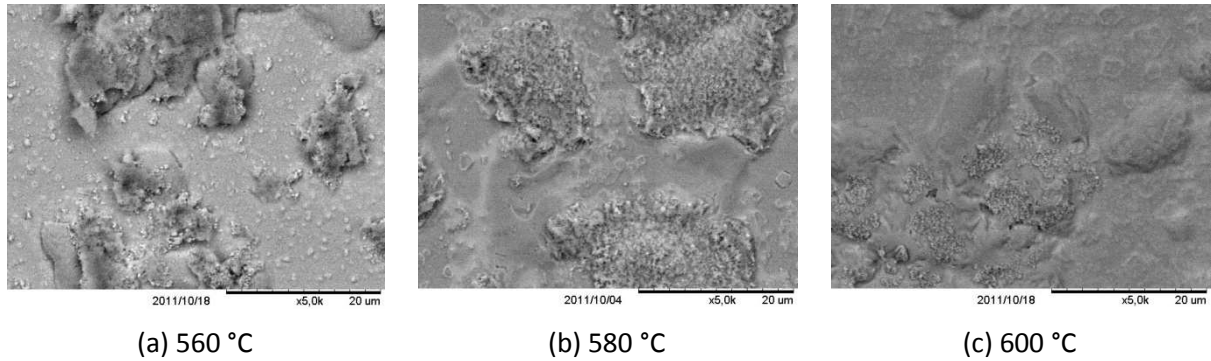
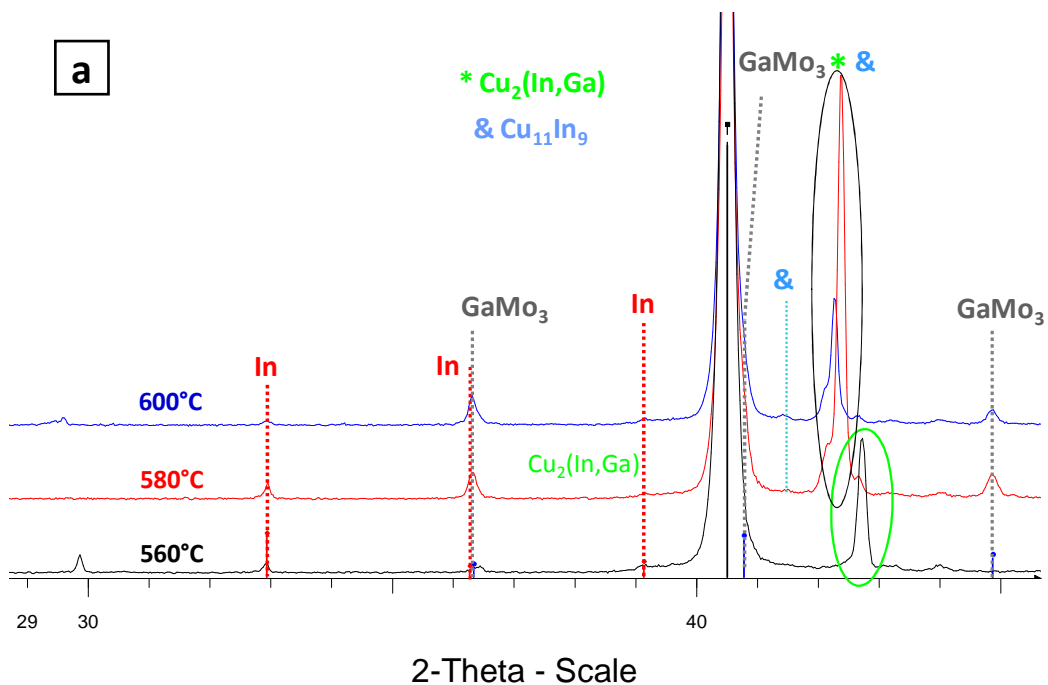


Figure IV-42 : Micrographies MEB de la surface des échantillons pendant 30 minutes sous un flux d'Ar- 5 % H₂, à différentes températures. (a) 560, (b) 580 et (c) 600 °C.

5.2.3. Analyse structurale par DRX

La Figure IV-43 présente les diffractogrammes des échantillons recuits à 560 – 580 – 600 °C pendant 30 minutes.

A 560°C, seuls l'indium et Cu₂(In,Ga) sont présents après un recuit de 30 minutes. Au-delà, les phases GaMo₃ et Cu₁₁In₉ sont présentes. Le décalage du pic principal de Cu₂(In,Ga) vers les plus bas angles lorsque la température augmente, détaillé sur la Figure IV-43 (b), indique un appauvrissement de cette phase en gallium.



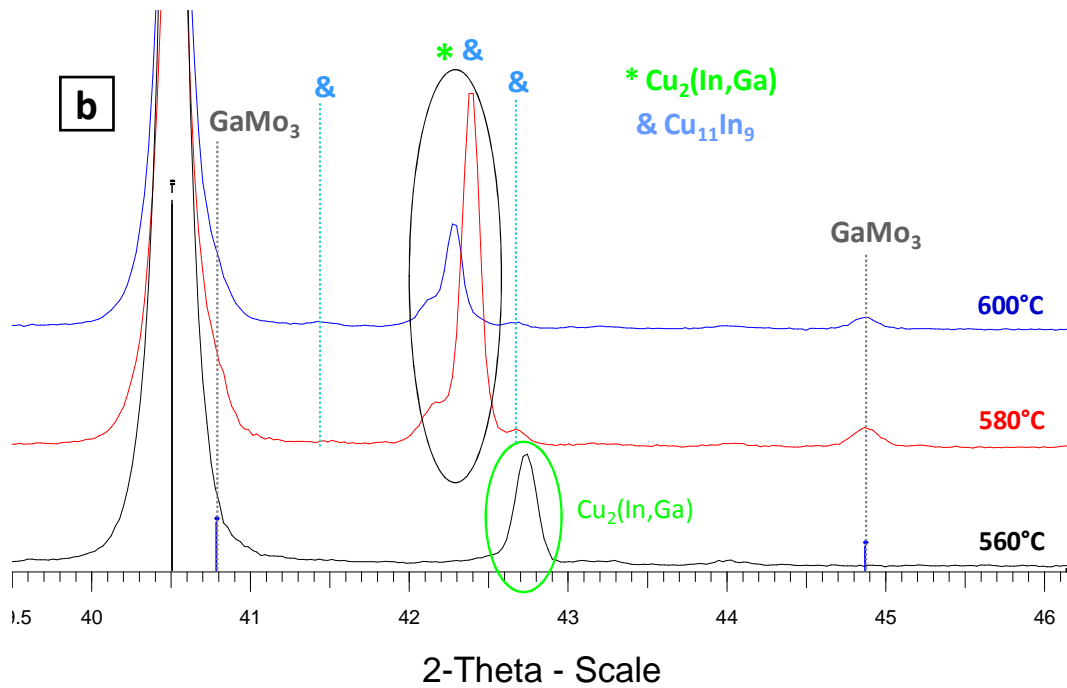


Figure IV-43 : (a) Diffractogrammes des précursseurs d'oxydes recuits à 560 – 580 – 600 °C pendant 30 minutes sous un flux d'Ar- 5 % H₂. (b) Agrandissement local.

5.3. Conclusion intermédiaire et discussion

Les études sur la réduction des oxydes de Cu-In-Ga réalisées sous flux de N₂- 5 % H₂ dans le four de recuit rapide Jetfirst ont permis de mettre au point des conditions de recuits conduisant à la réduction complète des oxydes.

A l'issue de ces recuits, une couche métallique dense composée de Cu-In-Ga, pauvre en Ga, est obtenue. On retrouve en particulier le composé Cu₁₁In₉ et l'indium métallique, ainsi que la solution solide intermédiaire Cu₂(In,Ga). Des traces d'oxydes sont parfois retrouvées sous forme d'amas en surface de l'échantillon, dans lesquelles du Mo est parfois présent.

Cette étude a permis de mettre en évidence deux phénomènes : la diffusion du Ga dans le Mo, déjà remarquée dans d'autres études [31], et la formation de GaMo₃, favorisées par l'augmentation de la température et de la durée de recuit. Ainsi, même si une augmentation de la température semble être favorable pour obtenir une réduction complète et rapide du précurseur Cu-In-Ga-O, celle-ci tend à réduire considérablement la teneur du dépôt en Ga. De plus, l'interface entre le Mo et le verre est fragilisée, ce qui provoque un décollement de l'ensemble de la couche lors de la réalisation des autres étapes de fabrication de la cellule (lors de la sélénisation, ou du décapage au cyanure réalisé avant le dépôt de CdS).

L'origine de ces deux problèmes doit être comprise et des solutions devront être mises en œuvre pour réduire entièrement l'électrodépôt de Cu-In-Ga-O tout en conservant le Ga dans l'alliage métallique. Pour cela, la température limite de formation du GaMo₃ doit être identifiée, de façon à réaliser les recuits réducteurs à une température inférieure. De même, le mécanisme de diffusion du Ga dans la couche de Mo doit être identifié, afin d'en réduire l'impact. Les analyses EDX réalisées

dans le Mo ont révélé une présence accrue du Ga au niveau de la face arrière du dépôt de Mo. Celui-ci est constitué de différentes couches de Mo, dont la première, déposée à plus haute pression, est plus riche en oxygène. Cette observation fait penser à la diffusion du sodium du verre sodocalcique dans le Mo vers le CIGS. Celle-ci a lieu par l'intermédiaire de l'oxygène présent au niveau des joints de grains du Mo [23], [32], [192], et le sodium se concentre dans le Mo en particulier dans les zones où la concentration en oxygène est élevée [32], [34]. Un processus analogue de diffusion et d'accumulation du Ga dans le Mo peut être suggéré. Dans ce cas, une optimisation des paramètres de dépôt du Mo devrait être mise en œuvre pour diminuer cette teneur en oxygène.

6. Conclusion

L'étude thermodynamique réalisée sur la réduction des oxydes de cuivre, d'indium et de gallium par le dihydrogène a confirmé que la réduction des oxydes d'indium et de gallium était thermodynamiquement défavorisée. Celle-ci reste néanmoins possible en se plaçant dans des conditions hors équilibre thermodynamique. La réduction de l'oxyde de gallium est la plus difficile à réaliser.

Les études par ATG-ATD et DXHT ont confirmé les prévisions thermodynamiques. L'oxyde de cuivre et d'indium sont facilement réduits, mais la réduction de l'oxyde de gallium est beaucoup plus lente que celle des oxydes de cuivre et d'indium. L'étude de la réduction dans le four Jetfirst a permis de réduire entièrement le dépôt d'oxyde de cuivre, d'indium et de gallium, moyennant des températures élevée conduisant souvent à la fragilisation de l'interface Mo/Verre. Cependant, à ces températures, la réduction de l'oxyde de gallium conduit à la formation du composé GaMo_3 . Le Ga passe donc d'une forme stable (l'oxyde), à une autre forme stable (GaMo_3). Ces deux études semblent également confirmer la diffusion du Ga dans le Mo au cours de sa réduction.

Cette partie souligne la nécessité de travailler sous une atmosphère plus riche en hydrogène. Dans ces conditions, la température de réduction devra être ajustée de façon à obtenir une réduction rapide des oxydes, tout en évitant la formation de GaMo_3 . L'origine de la diffusion du Ga dans le Mo doit également être recherchée, et le procédé adapté pour en diminuer l'effet (adaptation du Mo, du procédé de réduction...).

Chapitre V. Sélénisation des dépôts métalliques

1. Introduction.....	196
2. Etude bibliographique	196
3. Procédé de sélénisation simple appliqué à un précurseur électrodéposé	203
4. Etude d'un procédé de sélénisation multi-étapes.....	207
5. Etude préliminaire de la sélénisation dans un four prototype	218
6. Conclusion	233

1. Introduction

Ce chapitre porte sur la sélénisation du précurseur métallique de cuivre, d'indium et de gallium. Avant d'aborder les résultats expérimentaux, une étude bibliographique présente les différents aspects de la sélénisation. Les différentes sources de sélénium pouvant être utilisées sont ensuite introduites ainsi que les diagrammes de phases binaires Cu-Se, In-Se et Ga-Se qui permettront d'identifier les composés binaires pouvant se former lors du recuit. Un état de l'art sur la sélénisation de précurseur métallique de cuivre et d'indium, de cuivre et de gallium, et finalement de cuivre, d'indium et de gallium est détaillé afin de bien appréhender les problématiques liées à la sélénisation, et les choix de recuit étudiés dans cette thèse. La formation de MoSe_2 , consécutive de la sélénisation, est également abordée.

L'étude expérimentale de la sélénisation est divisée en trois parties. La première étude présente les résultats obtenus lors d'un procédé simple de sélénisation effectué sur un précurseur réalisé par électrodépôt d'oxydes Cu-In-Ga-O et réduction thermique. La deuxième étude porte sur l'étude d'un recuit multi-étapes inspiré de la littérature. La dernière étude sera une étude préliminaire réalisée dans un nouveau dispositif de recuit. Les deux dernières études ont été réalisées sur des précurseurs co-évaporés. Les fours utilisés pour réaliser ces recuits sont décrits dans le Chapitre II.5.2.

2. Etude bibliographique

2.1. Sources de sélénium

Plusieurs modes d'insertion du Se lors du recuit sont appliqués en laboratoire et en industrie. On distinguera deux types d'insertion, sous forme gazeuse, et sous forme de solide déposé directement en contact avec le précurseur métallique. Cette description, donnée dans le cas du sélénium, s'applique également au soufre.

2.1.1. *Gaz contenant une forme de sélénium*

L'hydruure de sélénium H_2Se est le composé présentant le plus grand pouvoir sélénisant parmi les différents composés présentés dans ce paragraphe [193], mais il a l'inconvénient d'être hautement toxique. Il est le plus souvent dilué entre 0,35 et 10 % dans un gaz inerte comme l'argon [184], [194], [195]. L'ajustement de la concentration et du flux gazeux permet de contrôler efficacement la vitesse de sélénisation.

La vapeur de sélénium, moins efficace que H_2Se , a l'avantage d'être moins toxique tout en sélénisant correctement les échantillons. Cependant, certaines de ses propriétés peuvent rendre son utilisation contraignante. Le sélénium est notamment très corrosif et réagit fortement avec l'acier inoxydable. De plus, il se condense très facilement sur les éventuelles parties froides du four. Deux techniques de sélénisation avec des vapeurs de sélénium sont utilisées. La première consiste à placer de la poudre de sélénium et le précurseur Cu-In-Ga dans une enceinte entièrement chauffée, comme une boîte en graphite [67], [196]. Lors du chauffage, le sélénium s'évapore et réagit avec le précurseur. La seconde consiste à placer le sélénium et le précurseur dans deux parties opposées d'un four tubulaire, dont

les températures peuvent être contrôlées indépendamment. La poudre de sélénium est chauffée typiquement entre 250 et 400°C, et les vapeurs de sélénium formées diffusent naturellement jusqu'au précurseur quand le système est sous vide [58], [71], ou sont emportées par un gaz vecteur inerte [65], [197].

En substitut au H_2Se , des gaz moins toxiques comme le diméthyl sélénium [198], le diéthyl sélénium [199], ou le ditert-butyl sélénium [200] sont étudiés depuis quelques années, et ont prouvé leur efficacité comme source de sélénium. Toutefois, leur utilisation reste pour l'instant marginale comparée aux deux autres sources de sélénium.

2.1.1. Dépôt de sélénium

Le dépôt de Se à la surface du précurseur Cu-In-Ga peut être effectué par évaporation [37], [64], par électrodépôt [201], [202] ou par CBD [203]. Le sélénium est en général déposé en excès afin de compenser la fraction de Se qui s'évapore avant de réagir avec le précurseur. De la poudre de sélénium peut également être introduite dans l'enceinte de recuit afin de saturer l'atmosphère en vapeur de sélénium lors du recuit, évitant ainsi l'évaporation trop importante de la couche de Se.

2.2. Diagrammes de phases

2.2.1. Binaire cuivre-sélénium

Le diagramme de phase du couple Cu-Se est présenté sur la Figure V-1. Il met en évidence la présence de sept phases stables à température ambiante : Se, $CuSe_2$, CuSe, Cu_3Se_2 , $Cu_{2-x}Se$, Cu_2Se , et Cu. Le sélénium devient liquide à partir de 221°C. $CuSe_2$ se décompose à partir de 332°C en CuSe et en Se, et CuSe se décompose en $Cu_{2-x}Se$ et en Se à partir de 377°C. Cu_3Se_2 se décompose à 112°C en $Cu_{2-x}Se$ et en CuSe. Cu_2Se est stable jusqu'à 1130°C. Notons qu'au delà de 52,5 % de Se, le mélange devient liquide à partir de 523°C.

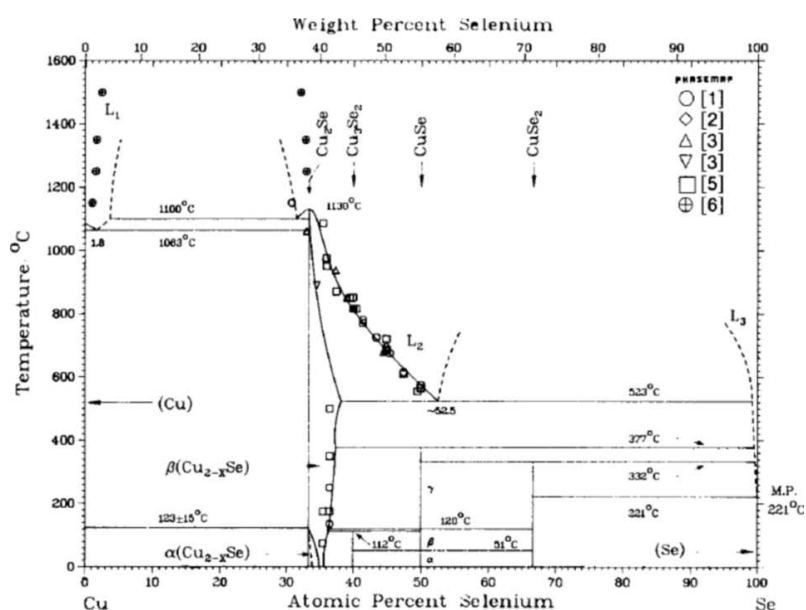


Figure V-1 : Diagramme de phase binaire Cu-Se [204].

2.2.2. Binaire indium-sélénium

Le diagramme de phase du couple In-Se est présenté sur la Figure V-2. Il met en évidence la présence de huit phases stables à température ambiante, dont six entre 42 et 61 % de teneur en Se : Se, In_2Se_3 , In_5Se_7 , In_6Se_7 , $\text{In}_9\text{Se}_{11}$, InSe , In_4Se_3 et In. In_2Se_3 est solide jusqu'à 891°C, alors que les phases les plus riches en indium (In_4Se_3 et InSe) sont liquides au-delà de 550°C.

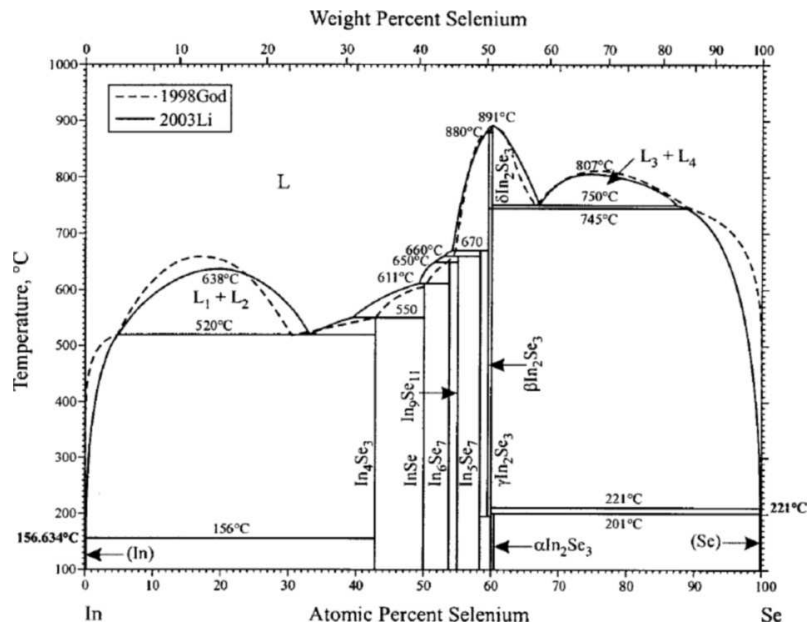


Figure V-2 : Diagramme de phase binaire In-Se [205].

2.2.3. Binaire gallium-sélénium

Le diagramme de phase du couple Ga-Se est présenté sur la Figure V-3. Il met en évidence la présence de quatre phases stables à température ambiante : Ga, GaSe, Ga_2Se_3 et Se. Les deux composés GaSe et Ga_2Se_3 restent solides dans la gamme de température étudiée (température inférieure à 650°C).

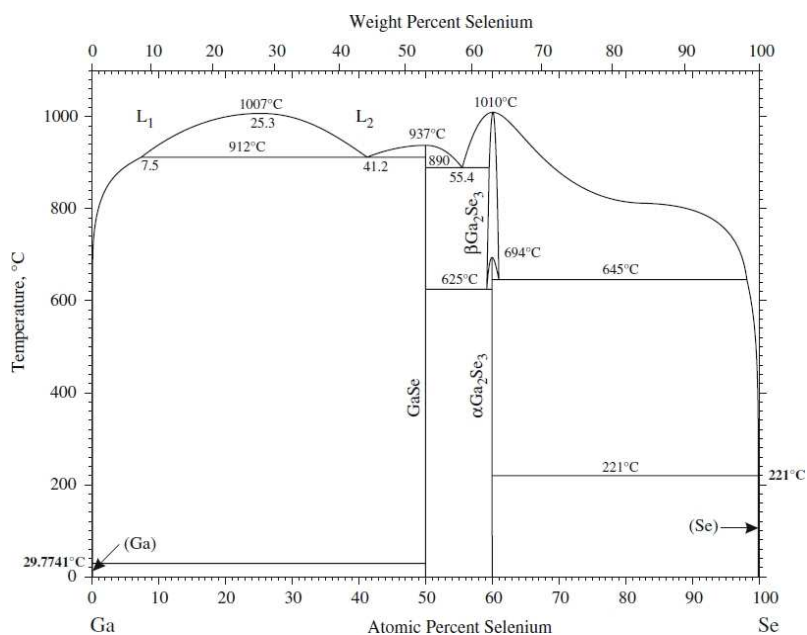


Figure V-3 : Diagramme de phase binaire Ga-Se [206].

2.3. Formation du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Dans un premier temps, les mécanismes de sélénisation de précurseurs métalliques Cu-In et Cu-Ga sont présentés. Ils aideront à la compréhension de la sélénisation du précurseur Cu-In-Ga, présenté juste après. L'influence du sodium sur le recuit est abordée.

Dans la plupart des études, les précurseurs métalliques ont été déposés par pulvérisation cathodique et/ou évaporation.

2.3.1. Sélénisation de Cu-In

La sélénisation de précurseurs de cuivre et d'indium a largement été étudiée et le mécanisme général établi. On peut se baser sur les travaux de Brummer *et al.* [207] et de Hergert *et al.* [208], [209]. Ces deux groupes ont étudié la sélénisation d'une couche de Cu-In recouverte d'une couche de Se déposée par évaporation. Dans les deux cas, le sélénium est déposé en excès afin de compenser les pertes de sélénium par évaporation lors du recuit, et l'évolution des phases est suivie lors du chauffage. Le mécanisme général découvert est détaillé dans le Tableau V-1.

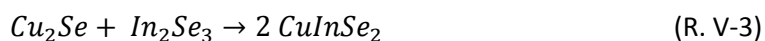
Lorsque la température dépasse 221°C, les binaires In_4Se_3 et CuSe_2 se forment suite à la fusion du Se. La formation de CuSe_2 est favorisée en large excès de sélénium, mais d'autres composés binaires, comme CuSe et Cu_{2-x}Se , peuvent se former [207]. Lorsque la température dépasse 332°C, les binaires CuSe_2 se décomposent en CuSe et Se, conformément à ce qui est observé sur le diagramme de phase Cu-Se (Figure V-1). On observe également la réaction de In_4Se_3 avec le Se, conduisant à la formation de InSe . Ces deux phases réagissent ensuite lentement pour former CuInSe_2 . Au-delà de 377°C, le binaire CuSe se décompose en Cu_{2-x}Se et en Se, réagissant rapidement avec InSe pour former le CuInSe_2 .

Notons que la formation de composés binaires Cu-Se et In-Se est également possible en dessous de 221°C. Les phases In_2Se_3 et Cu_3Se_2 ont été observées lors d'un recuit à 100°C d'un précurseur métallique de Cu-In-Ga recouvert d'une couche de sélénium évaporé [64], et les phases $InSe$ et In_6Se_7 ont été identifiées lors d'un recuit à 150°C d'un précurseur métallique Cu-In sous H_2Se [210]. De même, $CuInSe_2$ a déjà été détecté dès 250°C [210], [211]. Cependant, ces études ont été réalisées lors d'un recuit à température constante, durant lesquelles les mécanismes mis en jeu peuvent légèrement différer comparé à un recuit rapide.

Tableau V-1 : Mécanisme de formation du $CuInSe_2$ par sélénisation d'un précurseur de cuivre et d'indium [209].

Etape n°	Température	Réactions	Réaction n°	Remarque
1	$T > 221 \text{ °C}$	$Se_{(liq)} + Cu/In \rightarrow In_4Se_3 + CuSe_2$		
2	$T > 332 \text{ °C}$	$CuSe_2 \rightarrow CuSe + Se_{(liq)}$ $Se + In_4Se_3 \rightarrow InSe$ $CuSe + InSe \rightarrow CuInSe_2$	(R. V-1)	Formation lente du $CuInSe_2$
3	$T > 377 \text{ °C}$	$CuSe \rightarrow Cu_2Se + Se$ $Cu_2Se + Se + 2 InSe \rightarrow 2 CuInSe_2$	(R. V-2)	Formation rapide du $CuInSe_2$

Une autre réaction souvent rencontrée pour former le $CuInSe_2$ implique In_2Se_3 et Cu_2Se , et s'écrit de la manière suivante :

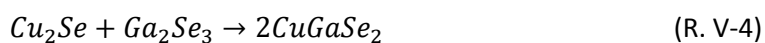


Cette réaction est appliquée en co-évaporation et débute pour une température supérieure à 425 °C. Dans le cas de la sélénisation d'un précurseur métallique par recuit rapide, In_2Se_3 n'a pas le temps de se former car, à cette température, $InSe$ a déjà réagi avec les binaires Cu-Se selon les réactions (R. V-1) ou (R. V-2).

2.3.2. Sélénisation de Cu-Ga

La cinétique de formation du $CuGaSe_2$ a été comparée à celle du $CuInSe_2$ dans de nombreux articles [208], [209], [211]–[213]. Celle-ci s'avère beaucoup plus lente et débute à partir de températures plus élevées.

Les travaux de Hergert *et al.* [208], [209] ainsi que de Purwins *et al.* [212] sont basés sur l'étude de la formation de $CuGaSe_2$ à partir d'empilement de Cu_2Se et Ga_2Se_3 , selon la réaction suivante :



Cette réaction semble débiter avec la cristallisation du Ga_2Se_3 , à partir de 400°C environ [209]. Une autre étude réalisée par Kim *et al.* [214] avec un empilement $GaSe/CuSe$ montre que la formation de

CuGaSe₂ débute dès 260°C, à partir du binaire Cu_{2-x}Se (formé à partir de 230°C) et d'un composé Ga-Se amorphe. La cristallisation du Ga₂Se₃ pourrait donc être un facteur permettant d'accroître la cinétique de réaction, mais ne semble pas indispensable à la formation de CuGaSe₂.

L'étude de la sélénisation de précurseur Cu-Ga métallique avec Se a été étudiée par Kim *et al.* [215]. La formation de CuGaSe₂ débute à partir de 300°C, avec une cinétique très lente. Elle s'accélère à partir de 370°C, probablement lors de la décomposition de la phase CuSe. A 400°C, la formation du CuGaSe₂ est complète au bout de 80 minutes.

2.3.3. Sélénisation de Cu-In-Ga

Le recuit de précurseur Cu-In-Ga conduit le plus souvent à une couche hétérogène, avec une ségrégation importante du gallium vers la face arrière du dépôt [37], [58]–[60]. La couche sélénée peut être vue comme un système bi-couche, avec une partie supérieure constituée de CuInSe₂ et une partie inférieure constituée de Cu(In,Ga)Se₂ très riche en gallium. Cette ségrégation est liée à la différence de cinétique de sélénisation importante entre l'indium et le gallium.

Pour un précurseur Cu-In-Ga, la sélénisation suit initialement le même processus que celui décrit précédemment pour le précurseur Cu-In (Chapitre V.2.3.1), et se propage de la surface vers la base du dépôt [186]. Le cuivre et l'indium réagissant plus rapidement que le gallium, il en résulte un enrichissement de l'alliage métallique en Ga. La dernière phase métallique détectée est le Cu₉Ga₄, qui se retrouve sous la forme d'îlots situés entre la couche sélénée et le Mo [62], [186]. La sélénisation de ces îlots conduit à la formation de Ga₂Se₃ puis de CuGaSe₂ à la base de l'échantillon. La poursuite du recuit permet l'interdiffusion progressive des deux phases CuInSe₂ et CuGaSe₂, et la formation d'un composé Cu(In,Ga)Se₂ avec un gradient de Ga vers la face arrière [186], [208], [209].

Afin de supprimer ce gradient de gallium, des recuits en plusieurs étapes ont été développés par divers auteurs. Ils sont basés sur les travaux de Maraduchalam *et al.* [216]–[218], qui a montré que le recuit entre 500 et 600°C sous argon d'un échantillon sélénié présentant un fort gradient de Ga vers la face arrière, permet au gallium de diffuser dans la couche et conduit à la formation d'un composé Cu(In,Ga)Se₂ homogène. La diffusion du gallium au sein de la couche serait favorisée par les lacunes de sélénium [218]. Ce principe a ensuite été repris et développé par Alberts *et al.* [195], [219]. La première étape de sélénisation est effectuée à basse température, entre 300 et 400°C, afin de former les binaires Cu-Se, In-Se et Ga-Se, avec éventuellement du CuInSe₂. La deuxième étape correspond à un recuit sous argon à une température supérieure à 500°C, dans le but de former un composé Cu(In,Ga)Se₂ homogène. La dernière étape consiste en une courte sélénisation, permettant d'ajuster la quantité de sélénium dans la couche. Certains auteurs sélénisent partiellement la couche de Cu-In-Ga, en formant des composés binaires de sélénium et du CuInSe₂ tout en laissant une couche de Cu₉Ga₄ à la base de la partie sélénée [62], [194]. L'homogénéisation du gallium dans la couche sélénée lors de la deuxième étape de recuit serait facilitée par la fusion de cette phase à partir de 485°C [62]. A l'issue du recuit, des pores de taille similaire aux îlots de Cu₉Ga₄ sont présents à l'interface CIGS/Mo, et seraient dus à la réaction de cette phase avec le reste de la couche [194].

2.3.4. Rôle du sodium

Le sodium est connu pour son effet bénéfique sur les propriétés optoélectroniques des cellules solaires à base de CIGS. Celui-ci peut-être introduit lors de la croissance du CIGS ou après. Présent lors du recuit (par diffusion du substrat en verre sodocalcique ou par incorporation d'un précurseur comme le NaF), il semble avoir différents effets sur la cinétique de sélénisation. D'une part, le sodium formerait des polysélénides lors du recuit, qui faciliteraient la sélénisation en agissant comme réservoir de sélénium [220], [221]. D'autre part, il limiterait l'interdiffusion de In et Ga dans le CIGS [13], [212], [222]. D'après Lundberg *et al.* [223], la diffusion de Ga dans CuInSe₂ se ferait par les lacunes du réseau cristallin, dont le nombre est réduit lorsque le sodium est présent.

2.4. Formation du MoSe₂

La synthèse de CIGS sur un substrat en Mo s'accompagne généralement de la formation d'une couche de MoSe₂ à l'interface entre le CIGS et le Mo, dont l'épaisseur peut aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Cette couche a un effet bénéfique sur la cellule car elle permet l'établissement d'un contact ohmique entre le CIGS et le Mo [224]. De plus, sa largeur de bande interdite (égale à 1,4 eV) plus élevée que celle du CIGS permet de diminuer les phénomènes de recombinaison à l'interface CIGS/Mo.

Néanmoins, certains effets néfastes liés au MoSe₂ peuvent être rencontrés. Ce composé a une structure hexagonale constituée de feuillets de Se-Mo-Se perpendiculaires à l'axe c de la maille, faiblement liés les uns aux autres par des liaisons de type van-der-Waals [225]. Ainsi, une orientation de l'axe c de MoSe₂ perpendiculaire à la surface du Mo peut conduire à des phénomènes de décollement. De plus, la conductivité du MoSe₂ chute fortement lorsque les feuillets sont orientés parallèlement à la surface, ce qui peut créer une résistance série importante au sein de la cellule. Orientée perpendiculairement à la surface du Mo, une épaisseur excessive de MoSe₂ peut également conduire à l'augmentation de la résistance série de la cellule [226].

La formation de ce composé est influencée par de nombreux paramètres. Ainsi, Abou-Ras *et al.* [225] ont montré que la formation du MoSe₂ se limite à quelques dizaines de nanomètres en dessous de 500°C, mais augmente drastiquement au-delà de 550°C. Ce changement de cinétique est attribué à une inversion de l'orientation du MoSe₂, dont l'axe c est perpendiculaire à la surface du Mo pour les températures inférieures à 500°C, et parallèle au-delà, facilitant ainsi la diffusion du Se dans le MoSe₂ et sa réaction avec le Mo. L'épaisseur de cette couche croît avec la durée de sélénisation [225], [227], mais également avec la pression de sélénium dans la chambre de recuit [227], [228]. Les phases présentes en surface du molybdène peuvent également impacter la formation du MoSe₂. Elle se trouve notamment diminuée par les phases riches en Ga [229]. La présence de sodium semble quant à elle accélérer la formation de MoSe₂ [35], [230], mais cet effet est tempéré par d'autres paramètres comme la température et la pression de sélénium [38], [221]. Enfin, une teneur croissante en oxygène dans le Mo diminue la formation de MoSe₂ [37], [229].

3. Procédé de sélénisation simple appliqué à un précurseur électrodéposé

Dans cette étude, un précurseur Cu-In-Ga obtenu par électrodépôt de Cu-In-Ga-O puis réduction thermique, est sélénié par recuit long sous atmosphère de sélénium. Le but est d'établir les premiers résultats de cellules avec ce nouveau procédé, et d'identifier les éventuelles limites à surmonter pour améliorer les rendements.

3.1. Conditions expérimentales

Le précurseur a été électrodéposé sur un substrat « Mo/Verre borosilicate » de (2,5x2,5) cm² à -1 V/ESM pendant 4 minutes dans un électrolyte à 80°C, composé de nitrate de sodium, de cuivre, d'indium et de gallium acidifié à pH 1,8. L'électrodépôt a ensuite été réduit dans le four Jetfirst à 600°C pendant 60 minutes, puis sélénié à 550°C pendant 55 minutes dans le four tubulaire. Lors de la sélénisation, quatre échantillons étaient présents dans la boîte en graphite, et 25 mg de sélénium en poudre ont été répartis dans les deux creusets.

3.2. Analyse de la morphologie

La Figure V-4 présente des images en section de l'échantillon CIG-ED après sélénisation. La couche séléniée mesure entre 1,5 et 2 µm d'épaisseur, et est constituée de petits grains d'au plus 500 nm de largeur. La présence de Ga dans cette couche n'est pas confirmée par EDX. Sur l'image de droite, une couche est présente à l'interface du CIGS et du Mo. Celle-ci a un aspect différent du MoSe₂ habituellement rencontrée à cette interface. Les analyses EDX indiquent la présence de Ga et de Mo dans cette couche.

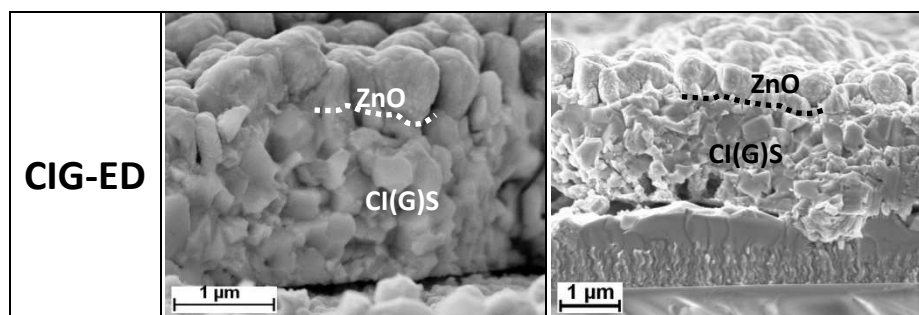


Figure V-4 : Micrographies MEB de la section de l'échantillon CIG-ED une fois la cellule complétée prise en deux endroits différents.

3.3. Analyse de la composition

3.3.1. Observations

La composition et l'épaisseur du dépôt ont été mesurées en 9 points par fluorescence X. Les taux de cuivre et de gallium, l'épaisseur et la molécularité (valeur indiquant l'écart à la stœchiométrie, égale au rapport $2Se/(Cu+3In+3Ga)$) obtenus sont présentés sur la Figure V-5. Les trois dernières mesures manquantes pour l'échantillon après sélénisation sont dues à un décollement partiel du dépôt lors

du recuit sur 1/3 de la surface. Sur cette partie du dépôt, l'interface Mo/Verre s'était déjà détériorée lors du recuit réducteur.

D'après les mesures XRF, la composition de l'électrodépôt évolue à l'issue du recuit réducteur. Le taux de cuivre augmente, passant de 0,74 à 0,94, et l'épaisseur chute légèrement, passant de 615 nm à 558 nm. Le taux de gallium reste quant à lui constant, égal à 0,33.

Après la sélénisation, le taux de cuivre devient égal à 0,75, proche de sa valeur après électrodépôt, tandis que le taux de gallium diminue à 0,26. L'épaisseur augmente et atteint 1,7 μm environ, et la molécularité est égale à 0,96.

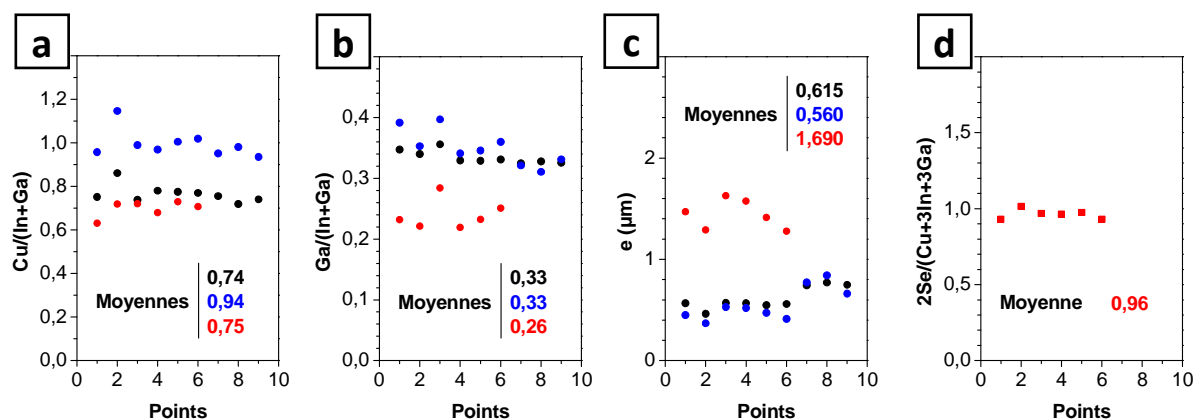


Figure V-5 : Taux de cuivre $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ (a) et de gallium $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ (b), épaisseur (c) et Molécularité $2\text{Se}/(\text{Cu}+3\text{In}+3\text{Ga})$ (d) de l'échantillon CIG-ED après électrodépôt (en noir), après réduction (en bleu) et après sélénisation (en rouge).

3.3.2. Discussion

Lors de l'électrodépôt, l'incorporation du Cu est plus importante en début de dépôt. Le taux de Cu mesuré pour l'électrodépôt est peut-être sous estimé par la XRF. A l'issue de la réduction, l'augmentation du taux de cuivre indiquée par XRF pourrait être liée à une homogénéisation du Cu dans l'épaisseur du dépôt. Le taux de Ga reste constant, suggérant une répartition constante du Ga et de l'In dans l'épaisseur du dépôt. L'épaisseur indiquée par XRF reste constante, alors que l'épaisseur du dépôt est nettement supérieure sous forme d'oxyde que métallique. Ce phénomène a déjà été expliqué dans le Chapitre II.6.1.2, et la mesure XRF de l'épaisseur pour l'oxyde doit en fait être corrigée par un facteur multiplicatif (environ égal à 10).

Après la sélénisation, la diminution du taux de gallium indiquée par XRF doit être liée à son accumulation vers la face arrière de la couche. Le signal du Ga peut alors être partiellement masqué par la partie supérieure du dépôt, et est alors sous-estimé. Cette hypothèse est justifiée par les observations MEB et les analyses EDX, qui avaient montré l'absence de Ga dans la partie sélénisée et une forte teneur de Ga à l'interface CIGS/Mo. Celui-ci semblait avoir formé un alliage avec le Mo.

Piégé sous forme d'alliage avec le Mo, celui-ci n'est pas sélénié, ce qui peut également expliquer que la molarité soit légèrement inférieure à 1.

Remarque :

Les valeurs indiquées par XRF sont à prendre avec précaution. Les résultats obtenus montrent la nécessité d'étalonner l'appareil avec des étalons spécifiques pour les dépôts d'oxydes, métalliques et séléniés pour plus de fiabilité. Ainsi, il est difficile d'établir si une évolution des mesures d'une étape à l'autre est réellement due à une variation ou à un artefact de mesure. Néanmoins, les mesures sont tout de même comparables entre deux échantillons de même type (deux électrodépôts, deux précurseurs métalliques, deux échantillons de CIGS).

3.4. Analyse structurale par DRX

La Figure V-6 présente le diffractogramme du précurseur d'oxyde après réduction et après sélénisation. Après réduction, le diffractogramme dévoile les pics caractéristiques des phases $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$, In et GaMo_3 , déjà identifiées lors de l'étude ex-situ de la réduction (Chapitre IV.5). Après sélénisation, on détecte les pics caractéristiques de CuInSe_2 , de MoSe_2 et de GaMo_3 . Cette analyse confirme l'absence de Ga dans CuInSe_2 et sa présence dans le dépôt sous forme de GaMo_3 . Cette phase s'est formée pendant le recuit réducteur, et est stable vis-à-vis de la sélénisation. D'après les observations MEB et EDX précédentes, cette phase se trouve à l'interface entre le Mo et la couche de CuInSe_2 . La ségrégation du Ga vers la face arrière du dépôt, suggérée d'après les mesures XRF, est bien vérifiée.

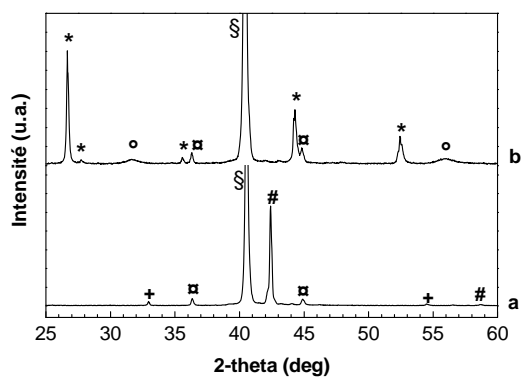


Figure V-6 : Diffractogramme de l'échantillon CIG-ED après réduction (a) et après sélénisation (b). Les différentes phases sont repérées par les symboles suivants : (§) pour Mo, (+) pour In, (*) pour CuInSe_2 , (°) pour MoSe_2 , (#) pour GaMo_3 , (#) pour $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})$ et $\text{Cu}_{11}(\text{In,Ga})_9$.

3.5. Caractérisation des cellules

L'échantillon a été gravé en 36 cellules de $0,1 \text{ cm}^2$. Suite au décollement d'1/3 du coupon de $(2,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$, seules 20 d'entre elles ont donné lieu à une mesure. Les résultats optoélectroniques sont représentés sur la Figure V-7. Les rendements sont compris entre 4,2 et 9,4 %, avec un J_{CC} moyen égal à $34,9 \text{ mA.cm}^{-2}$, un V_{CO} moyen égal à 375 mV et un facteur de forme moyen égal à 52,2.

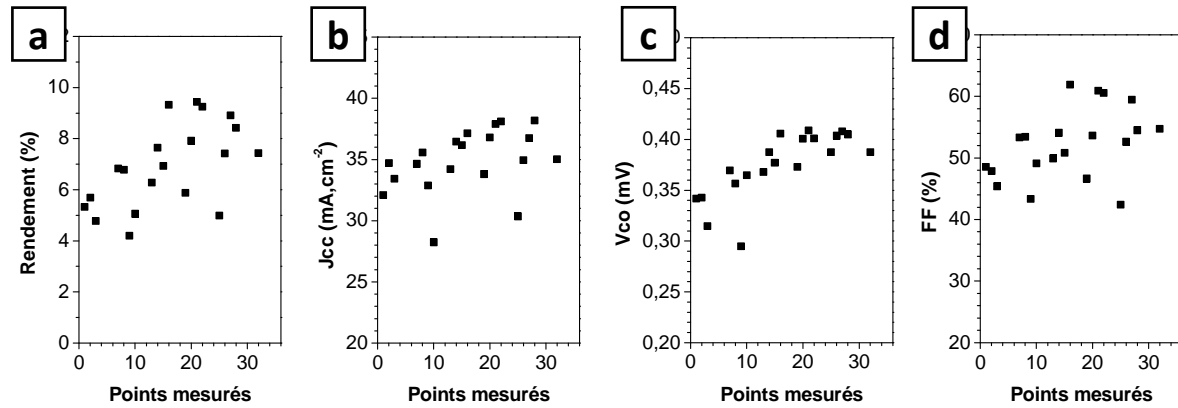


Figure V-7 : Evolution des paramètres optoélectroniques de la cellule CIG-ED de $(2,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$ en différents points. (a) Rendement de conversion, (b) courant de court-circuit, (c) potentiel de circuit ouvert, (d) facteur de forme.

La caractéristique courant-tension $J(V)$ de la meilleure cellule est présentée sur la Figure V-8. Ses caractéristiques sont les suivantes : rendement égal à 9,4 %, J_{CC} égal à $37,9 \text{ mA.cm}^{-2}$, V_{CO} égal à 409 mV et FF égal à 60,9 %. Le V_{CO} et J_{CC} ont des valeurs caractéristiques de CuInSe_2 , ce qui confirme les observations faites précédemment. La réponse spectrale de cette cellule est représentée sur la Figure V-9-a. Elle est comparée à celle d'une cellule de Cu(In,Ga)Se_2 obtenue par co-évaporation. La largeur de bande interdite de ces deux cellules est obtenue par extrapolation linéaire de la courbe $\text{EQE}^2 = f(E)$ sur l'axe des abscisses, présentée sur la Figure V-9-b. On trouve un gap de 0,97 eV pour la meilleure cellule issue de l'électrodépôt d'oxyde, ce qui correspond bien au gap du CuInSe_2 . Pour comparaison, le gap de la cellule co-évoquée est égal à 1,105 eV, ce qui correspond cette fois-ci à un gap de Cu(In,Ga)Se_2 .

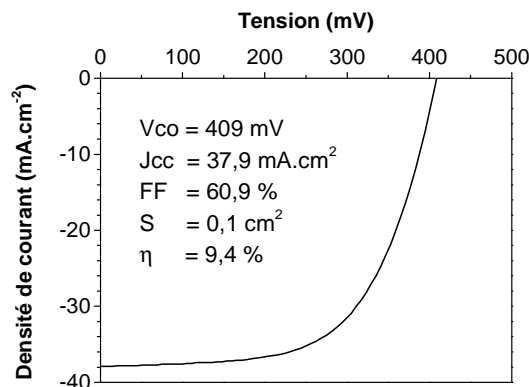


Figure V-8 : Caractéristique courant-tension $J(V)$ de la meilleure cellule de $0,1 \text{ cm}^2$.

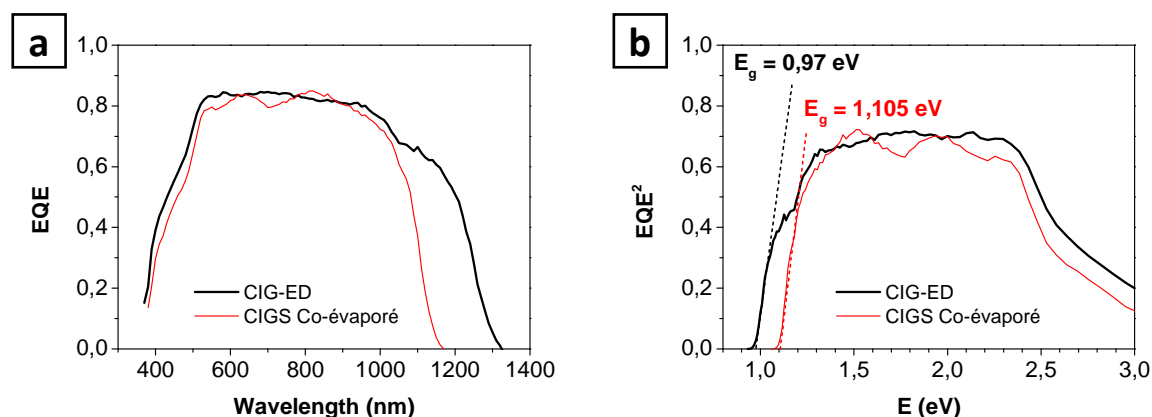


Figure V-9 : (a) Rendement quantique externe (EQE) de la meilleure cellule de $0,1 \text{ cm}^2$ (en noir), et comparaison avec une cellule de CIGS obtenue par co-évaporation (en rouge). (b) Détermination du gap de ces deux cellules.

3.6. Discussion et conclusion

La formation du composé stable GaMo_3 rend le Ga indisponible pour la formation de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. La température de réduction doit impérativement être diminuée de façon à éviter la formation de ce composé. D'après le Chapitre IV.5, la réduction à 580°C n'est complète qu'au bout de 90 minutes, mais le GaMo_3 est déjà formé à cette température. Une nouvelle baisse de la température obligera à allonger la durée de réduction déjà très longue.

L'augmentation de la concentration en hydrogène lors du recuit réducteur devrait permettre de diminuer la température de recuit, tout en réduisant le précurseur en une durée raisonnable.

De nouvelles études sur la sélénisation ont été rendues possibles par l'utilisation de précurseur métallique Cu-In-Ga obtenus par co-évaporation. Les procédés de sélénisation développés pour ces précurseurs pourront être appliqués aux précurseurs obtenus par électrodépôt d'oxydes et réduction une fois le recuit réducteur optimisé.

4. Etude d'un procédé de sélénisation multi-étapes

Le but de cette étude est de réaliser un recuit en plusieurs étapes, inspiré des études présentées dans la partie bibliographie (Chapitre V.2.3.3), de façon à homogénéiser la répartition du gallium dans la couche lors de la sélénisation. A la différence de ces études, les recuits seront réalisés avec du sélénium évaporé au lieu de H_2Se [194], [195], [217]–[219].

4.1. Conditions expérimentales

Dans cette étude, le précurseur utilisé est composé d'une couche de Cu-In-Ga co-évaporé sur un substrat SLG/Mo sur lequel a été évaporée une couche de sélénium. Sa composition et son épaisseur moyenne, mesurées par XRF avant et après évaporation de sélénium, sont indiquées dans le Tableau V-2. Le dépôt de sélénium étant réalisé sur le substrat à température ambiante, la modification du taux de cuivre du précurseur CIG après le dépôt de Se doit être un artefact de mesure.

Tableau V-2 : Composition et épaisseur moyenne du dépôt co-évaporé avant (CIG) et après (CIG-Se) évaporation de sélénium.

	Epaisseur (nm)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	2Se/(Cu+3In+3Ga)
CIG	690	0,92	0,29	0
CIG-Se	1450	0,85	0,29	0,80

Les dépôts de CIG-Se ont été recuits dans le four tubulaire à pression atmosphérique en une ou deux étapes, à différentes températures et atmosphère de recuit (avec ou sans sélénium introduit dans la boîte en graphite). Pour chaque étape, un recuit complet comprenant la montée en température, le palier et le retour à la température ambiante a dû être réalisé.

Le premier échantillon a été recuit à 350°C pendant 60 minutes en présence de sélénium (échantillon A). Les deux échantillons suivants ont également été recuits à 350°C pendant 60 minutes en présence de sélénium, puis à 560°C pendant 60 minutes en présence de sélénium (échantillon B) ou en l'absence de sélénium (échantillon C). Ces deux échantillons ont été comparés à un échantillon directement recuit à 560°C pendant 60 minutes en présence de sélénium (sans recuit intermédiaire à 350°C). Les conditions de recuit de ces échantillons sont récapitulées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Conditions de recuit en une ou deux étapes appliquées à chaque échantillon.

Echantillon	Recuit à 350°C	Recuit à 560°C
A	60 min, avec Se	-
B		30 min, avec Se
C		30 min, sans Se
D	-	60 min, avec Se

Les échantillons ont été analysés par XRF après chaque recuit pour mesurer la composition et l'épaisseur. Pour connaître les différentes structures présentes, la spectroscopie Raman et la DRX ont été utilisées à l'issue du cycle de recuit entier. La répartition du gallium dans la profondeur du dépôt a été déterminée par SIMS.

4.2. Analyse de la morphologie

La Figure V-10 présente des images de surface et en coupe faites au MEB des échantillons A, B, C, D à l'issue du recuit à 350°C (échantillon A), des recuits à 350°C puis à 560°C en présence de sélénium (échantillon B) ou en l'absence de sélénium (échantillon C), et du recuit à 560°C (échantillon D).

L'échantillon A, recuit à 350°C pendant 60 minutes en présence de sélénium, présente différents aspects, avec des zones plus ou moins bien cristallisées. Les analyses EDX permettent d'identifier la nature des différentes zones cristallines. Les plaquettes en surface de l'échantillon, caractéristiques de phase binaire, sont composées de Cu et Se. La partie supérieure de l'échantillon, mieux cristallisée que la base, est constituée de Cu, In et Se. A la base de la couche, des zones riches en In et Se, et riches en Cu et Ga sont identifiées. La surface de l'échantillon est assez rugueuse et des pores sont visibles à la base de l'échantillon.

L'échantillon B, recuit à 350°C puis à 560°C pendant 30 minutes en présence de sélénium présente un aspect nettement mieux cristallisé que l'échantillon A. La partie supérieure du dépôt est constituée de gros grains contenant du Cu, de l'In et du Se. La partie inférieure, constituée de grains de plus petite taille, est constituée de Cu, In, Ga et Se. Ces analyses montrent une ségrégation du Ga vers la face arrière du dépôt, comme c'était déjà le cas à l'issue de la première étape de recuit à 350°C (échantillon A). Une couche épaisse de MoSe₂ s'est formée lors de la sélénisation, et atteint une épaisseur comprise entre 0,8 et 2 µm. Cette variation est liée aux inhomogénéités d'épaisseur du dépôt, comprise entre 1,5 et 2,5 µm environ, et en particulier de celle de la couche riche en Ga. Plus son épaisseur est grande, plus celle du MoSe₂ est petite. On note également la présence de pores à la base du dépôt, et une rugosité de surface importante.

L'échantillon C, recuit à 350°C puis à 560°C pendant 30 minutes en l'absence de sélénium, a un aspect général mieux cristallisé et plus homogène que l'échantillon B. Le dépôt est constitué de deux couches distinctes. La couche supérieure, composée de gros grains dont le diamètre peut atteindre plusieurs µm, est composée de Cu, In, Ga et Se. L'analyse EDX ne montre pas d'inhomogénéité notable du Ga dans l'épaisseur de cette couche. La couche inférieure, dont l'épaisseur est comprise entre 0 et 500 nm, contient également les quatre éléments, mais le signal du Ga est nettement plus intense que dans la couche supérieure. Comme pour l'échantillon B, des pores sont présents à la base du dépôt. La surface est par contre moins rugueuse.

L'échantillon D, recuit directement à 560°C pendant 60 minutes en présence de sélénium, présente un aspect proche de l'échantillon B. La partie supérieure du dépôt est composée de gros grains contenant du Cu, In et Se, et la partie inférieure est composée de petits grains contenant du Cu, In, Se et Ga. L'épaisseur du dépôt est irrégulière, et la surface rugueuse. Le Mo est partiellement sélénié, et une couche de MoSe₂ de 400 nm d'épaisseur environ s'est formée.

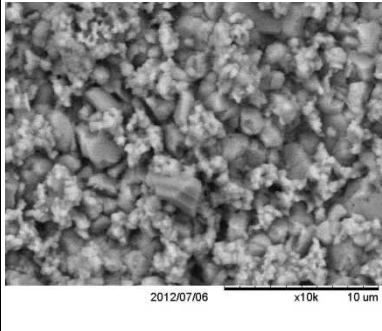
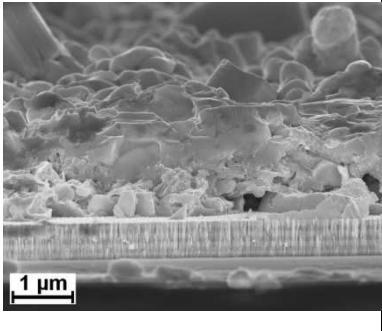
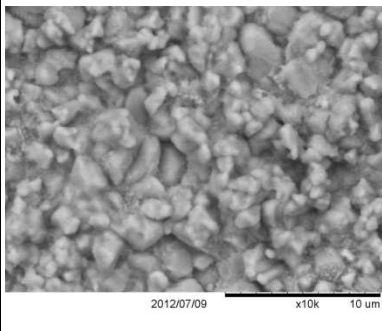
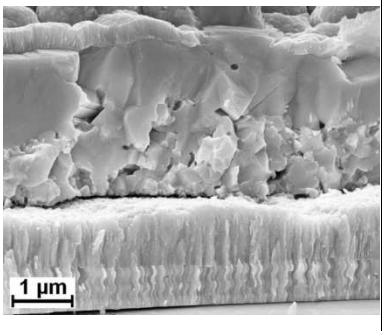
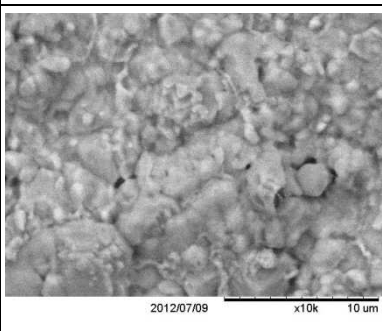
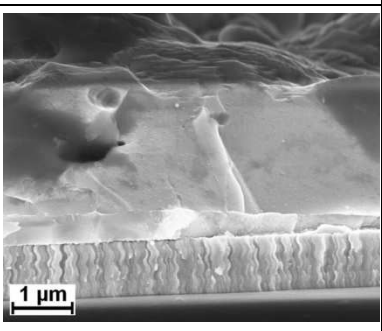
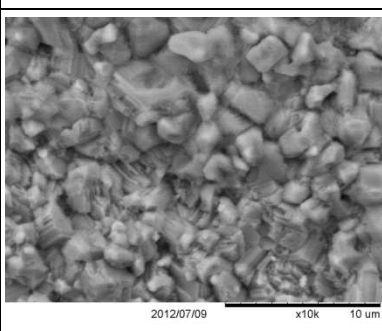
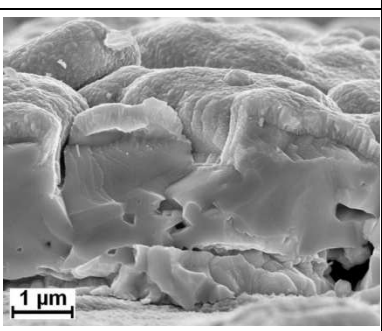
Echantillon	Conditions de recuit	Surface (MEB)	Section (MEB)
A	350°C – 60 min - Se		
B	350°C – 60 min - Se 560°C – 30 min - Se		
C	350°C – 60 min - Se 560°C – 30 min - Ø		
D	560°C – 60 min - Se		

Figure V-10 : Micrographie MEB de la surface (images de gauche) et de la section (images de droite) des échantillons.

4.3. Analyse de la composition et de l'épaisseur

4.3.1. Observations

La composition et l'épaisseur des dépôts ont été déterminées par fluorescence X. L'évolution de la molécularité $2Se/(Cu+3In+3Ga)$ et de l'épaisseur des échantillons est représentée sur la Figure V-11, et l'évolution du taux de cuivre $Cu/(In+Ga)$ et de gallium $Ga/(In+Ga)$ sur la Figure V-12. Sur chaque

échantillon, 9 mesures de fluorescence X ont été effectuées et sont représentées sur les graphiques par des cercles pour les recuits à 350°C, et par des ronds pleins pour les recuits à 560°C. Les mesures moyennes effectuées sur les dépôts avant recuit sont indiquées par un trait en pointillés sur chaque figure.

Evolution de l'épaisseur et de la moléularité (Figure V-11) :

A l'issue du recuit à 350°C, la moléularité des échantillons A, B et C est égale à 0,80, ce qui indique qu'ils ne sont pas entièrement séléniés. Ce résultat est en accord avec les observations MEB de la Figure V-10, où une sous couche métallique riche en Cu et Ga a été identifiée pour l'échantillon A. L'épaisseur mesurée, égale à 1,70 μm environ, est donc inférieure à l'épaisseur qu'aura l'absorbeur final. En comparant ces deux valeurs à la moléularité et l'épaisseur initiale des dépôts (0,80 et 1,45 μm , respectivement), on remarque que la moléularité est identique après recuit, alors que l'épaisseur augmente. Cette tendance contradictoire doit être liée à une surestimation de la teneur du dépôt en sélénium présent uniquement à la surface de l'échantillon avant le recuit.

Après recuit à 560°C en présence de sélénium, la moléularité de l'échantillon B passe de 0,80 à 1,4, et son épaisseur de 1,7 à 3 μm . Ces valeurs indiquent que le molybdène s'est partiellement sélénié, conformément à l'observation MEB de la Figure V-10. En effet, la valeur de Se utilisée pour calculer la moléularité comprend la partie de Se présente dans le précurseur, et celle présente dans le Mo sous forme de MoSe_2 . De même, l'épaisseur indiquée par la fluorescence X est surestimée par la présence de MoSe_2 .

L'augmentation de ces deux paramètres est moindre pour l'échantillon C, recuit à 560°C en l'absence de sélénium. Sa moléularité passe de 0,80 à 0,97, et son épaisseur de 1,7 à 2,1 μm . L'augmentation de la moléularité et de l'épaisseur est inattendue dans ce cas là, puisque le recuit a été réalisé en l'absence de sélénium. Cette augmentation n'est pas expliquée, mais la présence de sélénium condensé sur les parois de la boîte graphite lors d'un précédent recuit n'est pas à exclure.

Pour l'échantillon D, recuit directement à 560°C en présence de sélénium, la moléularité est égale à 1,1 et l'épaisseur à 2,5 μm . Ces mesures confirment là aussi la formation de MoSe_2 , mais en quantité moindre que pour l'échantillon B recuit à 350°C puis à 560°C en présence de sélénium. Cette tendance est en accord avec les épaisseurs de MoSe_2 relevées sur les observations MEB de la Figure V-10.

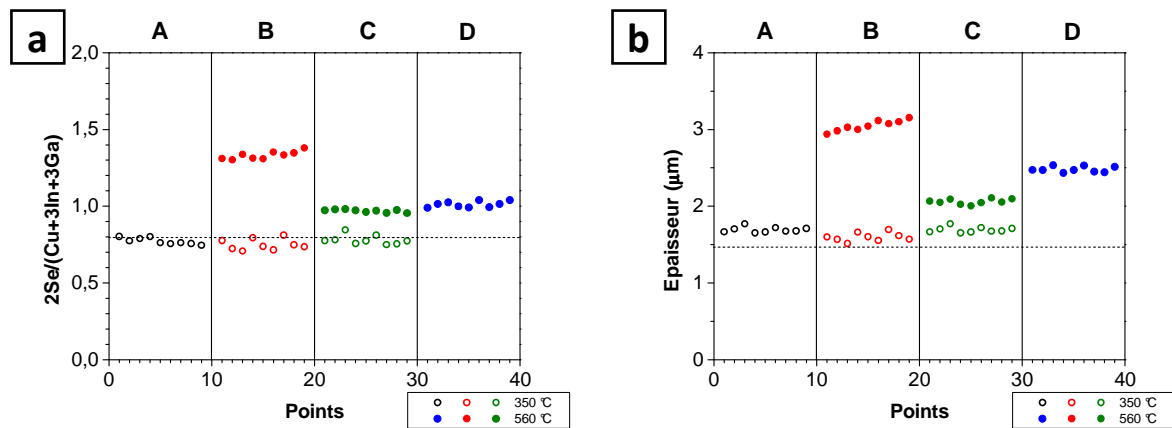


Figure V-11 : Molécularité $2Se/(Cu+3In+3Ga)$ (a) et épaisseur (b) des échantillons. Les cercles correspondent aux recuits à 350°C, et les ronds pleins aux recuits à 560°C.

Evolution du taux de cuivre et de gallium (Figure V-12) :

A l'issue du recuit à 350°C, les taux de cuivre et de gallium des échantillons A, B et C sont nettement inférieurs aux taux initiaux présents dans le dépôt CIG-Se. Ainsi, on passe d'un taux de cuivre égal à 0,85 pour le précurseur, à 0,69 pour les échantillons sélénisés à 350°C. Le taux de gallium passe quant à lui de 0,29 à 0,21.

Après recuit à 560°C en présence de sélénium, le taux de cuivre de l'échantillon B diminue de 0,69 à 0,6, et le taux de gallium de 0,21 à 0,18. En l'absence de sélénium, la diminution du taux de cuivre de l'échantillon C est moindre, passant de 0,69 à 0,67, et le taux de Ga augmente de 0,21 à 0,23.

Pour l'échantillon D, recuit directement à 560°C en présence de sélénium, le taux de cuivre est égal à 0,83 et le taux de gallium à 0,24. Ces valeurs sont semblables à celles de l'échantillon B recuit à 350°C puis à 560°C en présence de sélénium.

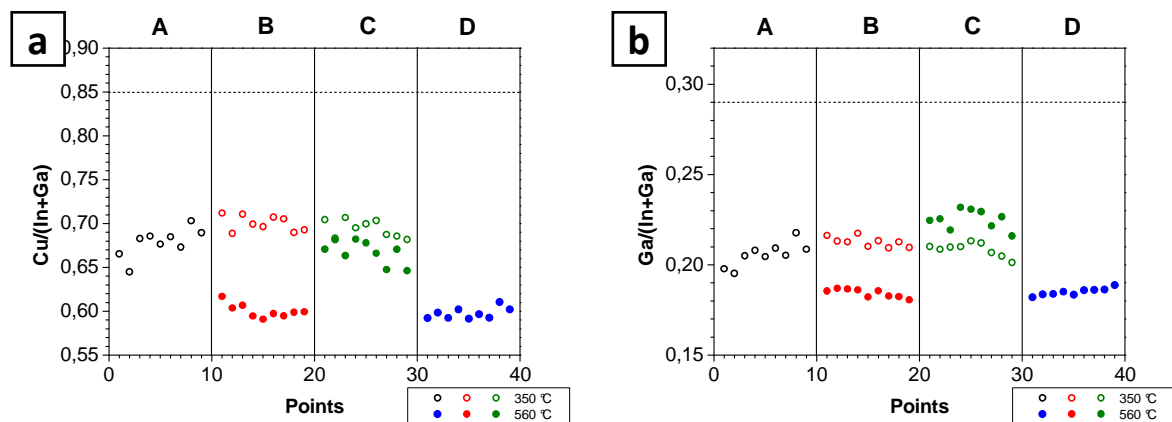


Figure V-12 : Taux de cuivre $Cu/(In+Ga)$ (a) et de gallium $Ga/(In+Ga)$ (b) des échantillons. Les cercles correspondent aux recuits à 350°C, et les ronds pleins aux recuits à 560°C.

4.3.2. Discussion

Les évolutions constatées dans le paragraphe précédent ne sont pas évidentes à expliquer, mais on peut néanmoins proposer certaines hypothèses.

A 350°C, la cinétique de sélénisation diffère selon les éléments et s'avère lente pour le Ga. Celui-ci forme un alliage métallique Cu_9Ga_4 qui s'accumule vers la face arrière, et le signal de ces deux éléments peut être atténué par les autres éléments constituant la couche en surface. Ainsi, la mesure par fluorescence X sous-estime leur valeur, et les taux de cuivre et de gallium sont également sous-estimés.

Après le recuit à 560°C, les observations MEB et analyses EDX de la Figure V-10 avaient permis d'identifier une accumulation du Ga vers la base du dépôt pour les échantillons B et D, recuit en présence de sélénium. Pour l'échantillon C, recuit en l'absence de sélénium, le Ga était réparti de façon plus homogène dans le dépôt, bien qu'une sous couche riche en Ga ait également été identifiée. L'augmentation du taux de Ga dans l'échantillon C, par rapport à la diminution pour les échantillons B et D, pourrait être liée à l'homogénéisation du Ga dans la couche. L'évolution du taux de cuivre, identique au taux de gallium pour ces échantillons, doit être liée au même phénomène.

4.4. Analyse structurale par DRX et Raman

Des analyses DRX et Raman des échantillons ont été effectuées pour identifier les phases présentes pour chaque type de recuit. Les DRX permettent une analyse dans l'épaisseur de la couche et le Raman une analyse de surface. Ces deux techniques s'avèrent complémentaires pour l'identification des phases présentes.

4.4.1. Observations

DRX

La Figure V-13 présente le diffractogramme de l'échantillon A, recuit à 350°C pendant 60 minutes en présence de sélénium. On détecte les pics caractéristiques du CuInSe_2 et de phases binaires Cu-Se, comme Cu_2Se et CuSe , ainsi que InSe . La phase métallique $\text{Cu}_9(\text{Ga},\text{In})_4$ riche en gallium est également présente. Les binaires de type Cu-Se et InSe et une phase métallique riche en Cu et Ga avaient été identifiés lors des analyses EDX et MEB de la Figure V-10. En plus de ces phases, des pics de faible intensité (comparés à ceux du CuInSe_2) pourraient être attribués à des composés de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, avec x égal à 0,3 et 0,6 environ.

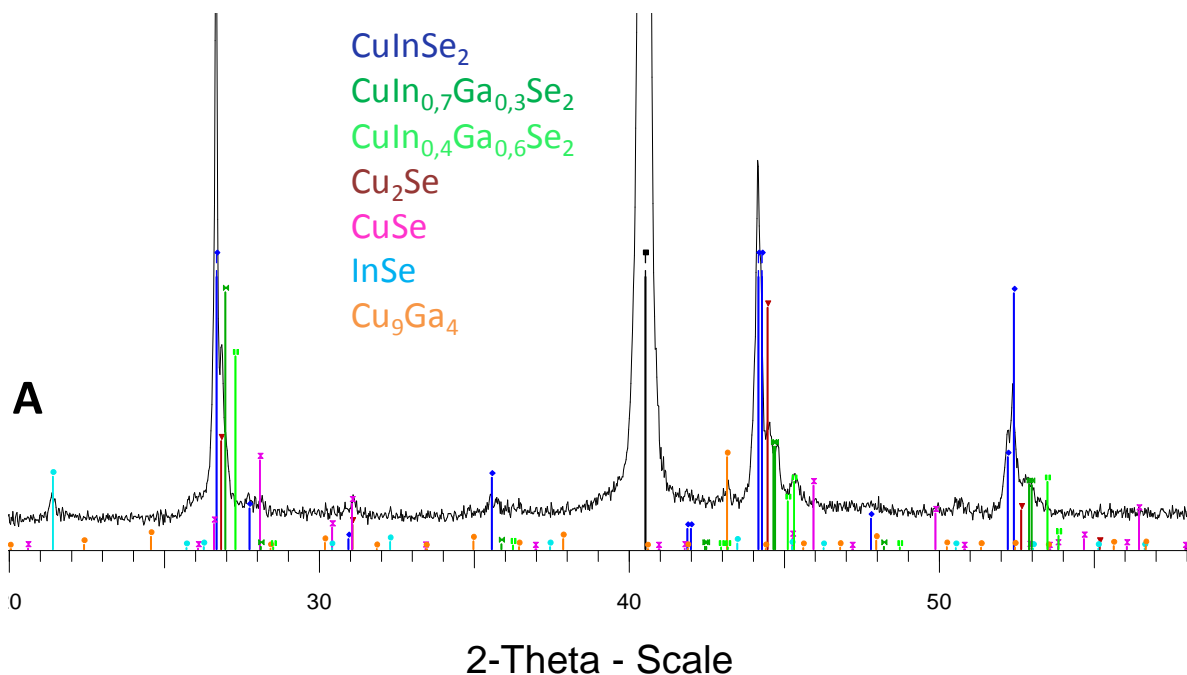


Figure V-13 : Diffractogramme de l'échantillon A (après recuit à 350°C).

La Figure V-14 présente les diffractogrammes de l'échantillon recuit à 350°C pendant 60 minutes en présence de sélénium, puis à 560°C pendant 30 minutes en présence de sélénium (échantillon B) et en l'absence de sélénium (échantillon C). Ces deux diffractogrammes sont comparés à celui de l'échantillon recuit directement à 560°C pendant 60 minutes en présence de sélénium (échantillon D). Les trois diffractogrammes présentent une ou des phases de type $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Un agrandissement local de la Figure V-14 est reporté sur la Figure V-15, afin de bien identifier ces phases. La phase CuInSe_2 est présente pour les échantillons B et D, recuit en présence de sélénium. Le pic présente une dissymétrie sur la partie droite et l'intensité du signal au pied du pic décroît progressivement entre 44,5 et 46°. Cette forme de pic est caractéristique d'une couche hétérogène de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pour laquelle le Ga s'est accumulé vers la partie inférieure lors du recuit. La couche est ainsi composée de CuInSe_2 dans la partie supérieure, puis de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ dont la teneur en Ga croît rapidement lorsqu'on se rapproche du Mo.

Le pic est décalé vers les plus hauts angles pour l'échantillon C, recuit en l'absence de sélénium lors de l'étape à 560°C, indiquant une insertion de gallium dans la chalcopyrite. D'après la loi de Vegard, la formule de ce composé est $\text{Cu}(\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17})\text{Se}_2$. Un deuxième pic de moindre intensité à 45° est également présent, indiquant la présence d'un composé plus riche en Ga. D'après la loi de Vegard, la formule de ce composé est $\text{Cu}(\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51})\text{Se}_2$.

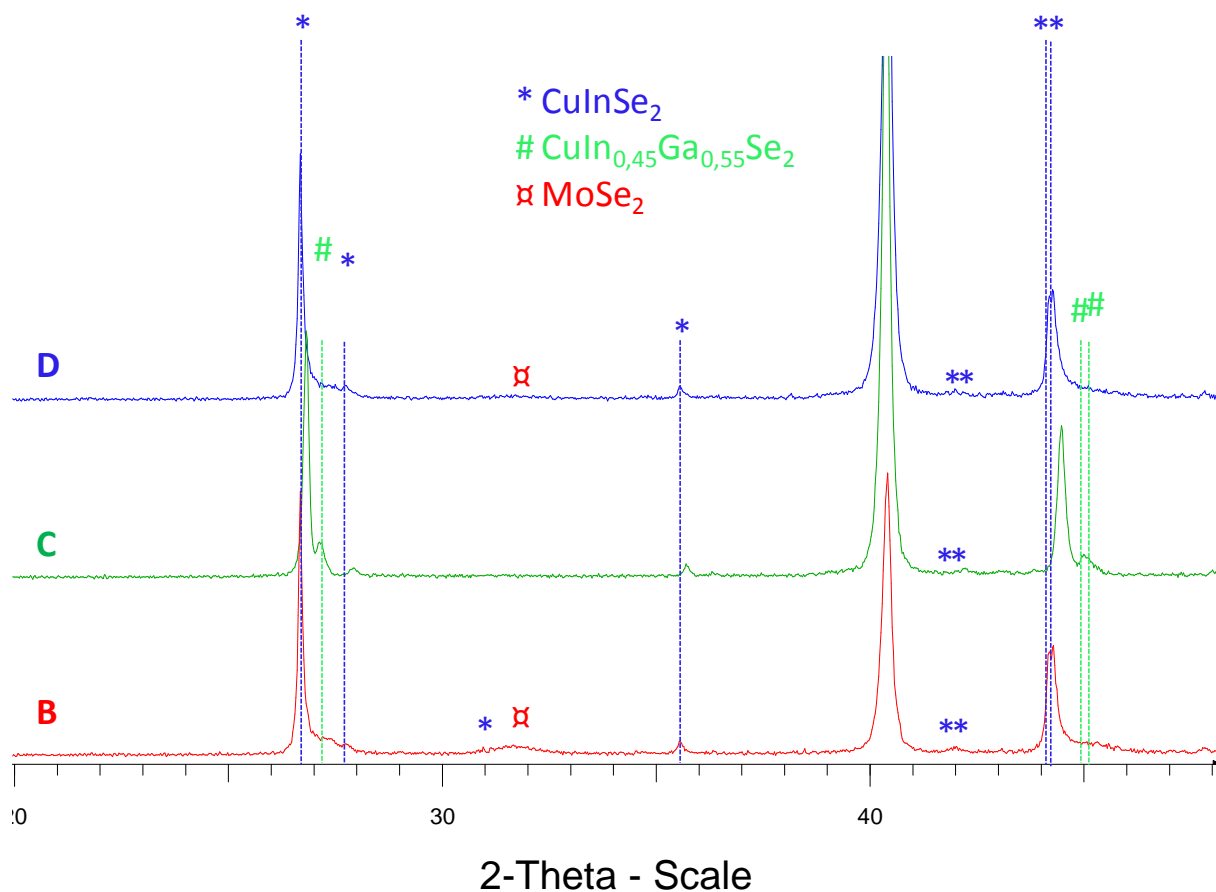


Figure V-14 : Diffractogramme des échantillons A (après recuit à 560°C en présence de Se), C (après recuit à 350°C, puis à 560°C en présence de Se) et D (après recuit à 350°C, puis à 560°C en l'absence de Se).

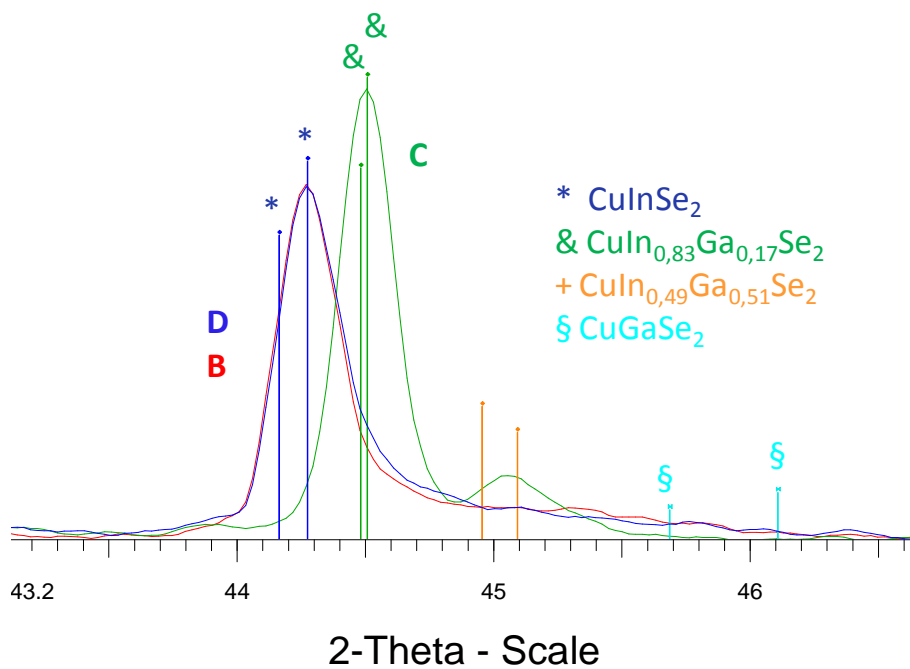


Figure V-15 : Agrandissement local de la Figure V-14.

Raman

La Figure V-16 présente les spectres Raman des échantillons A, B, C et D à l'issue de leur cycle de recuit respectif.

A l'issue du recuit à 350°C, les pics caractéristiques du mode A1 du CuInSe₂ et des binaires Cu_{2-x}Se (x = 0 à 1) sont présents dans l'échantillon A, en accord avec les observations faites en DRX (Figure V-13).

Après recuit à 560°C en présence de sélénium, les échantillons A, B et C présentent les pics caractéristiques du mode A₁ du CuInSe₂ et de la phase OVC. Celle-ci est surtout présente pour les échantillons B et D, recuits en présence de sélénium. L'agrandissement local autour du mode A1 du CuInSe₂ montre que le pic de l'échantillon B recuit en l'absence de sélénium est décalé d'environ 1,2 cm⁻¹, indiquant une possible insertion du Ga dans la maille chalcopyrite, à hauteur de 10 à 15 % environ. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus en DRX (Figure V-15).

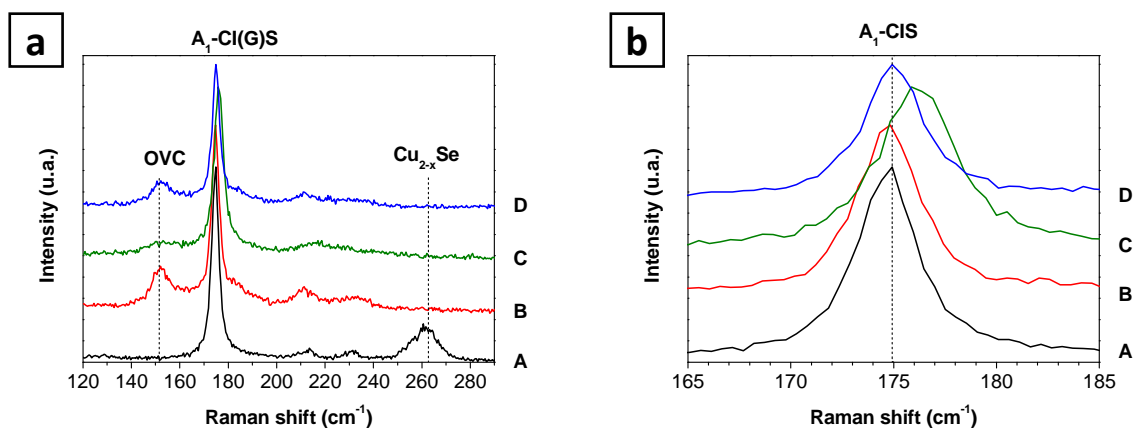


Figure V-16 : Spectres Raman des échantillons A, B, C et D (à gauche), agrandissement autour du mode A₁ du CIS (à droite).

4.4.2. Discussion

D'après les analyses DRX et Raman, un recuit à 350°C en présence de sélénium, puis à 560°C en l'absence de sélénium permet d'homogénéiser le Ga comparé au même procédé réalisé en présence de sélénium, ou lors d'un recuit en une étape à 560°C en présence de sélénium. Cette homogénéisation du Ga s'est manifestée en fluorescence X par une augmentation du taux de gallium à l'issue du deuxième recuit. Le taux de cuivre avait également augmenté, suggérant également son homogénéisation dans l'épaisseur du dépôt. Dans cette hypothèse, les échantillons B et C sont plus pauvres en cuivre en surface, ce qui rend la formation de phase OVC plus importante. La présence de cette phase confirme la faible teneur du dépôt en cuivre, constatée en XRF.

4.5. Analyse de la répartition du gallium par SIMS

Une analyse SIMS a été réalisée afin d'estimer l'évolution du taux de gallium $Ga/(In+Ga)$ dans la profondeur de la couche pour les échantillons B et C à l'issue des deux étapes de recuit. Les résultats sont présentés dans la Figure V-17. Le rapport $Ga/(In+Ga)$ a été calculé à partir du signal correspondant aux espèces $CsGa^+$ et $CsIn^+$.

Le taux de gallium n'est pas homogène dans l'épaisseur de la couche pour les deux échantillons. Néanmoins, conformément aux observations précédentes, le gradient de Ga est nettement moins marqué pour l'échantillon C, recuit à 350°C, puis à 560°C en l'absence de sélénium, comparé à l'échantillon B, recuit à 350°C, puis à 560°C en présence de sélénium. De plus, le gallium est détecté à la surface de l'échantillon C, mais pas pour l'échantillon B.

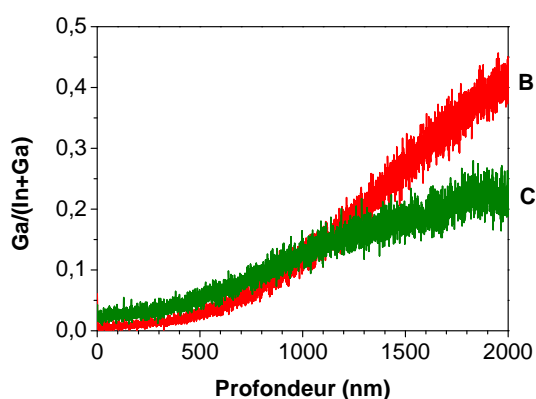


Figure V-17 : Rapport $Ga/(In+Ga)$ mesuré en SIMS (espèces détectées pour le calcul : $CsGa^+$ et $CsIn^+$) pour les échantillons recuit 60 minutes à 350°C, puis 30 minutes à 560°C en présence de sélénium (échantillon B, en rouge) ou en l'absence de sélénium (échantillon C, en vert).

4.6. Caractérisation des cellules

Une mise à l'air prolongée des échantillons lors des recuits successifs, due à un problème lors du stockage des échantillons, a conduit à une détérioration de la qualité du CIGS. Les caractéristiques optoélectroniques des cellules sont ainsi difficilement interprétables. La réponse spectrale des échantillons, représentée sur la Figure V-18, apporte néanmoins certaines informations. La largeur de bande interdite, déterminée par extrapolation linéaire de la courbe $EQE^2 = f(E)$ sur l'axe des abscisses (Figure V-18-b), confirme une meilleure homogénéité du gallium dans le $Cu(In,Ga)Se_2$. Le gap de l'échantillon B (recuit à 350°C puis à 560°C en présence de sélénium) et de l'échantillon D (recuit à 560°C en présence de sélénium) est égal à 0,99 eV, ce qui correspond au gap du $CuInSe_2$. Le gap de l'échantillon C (recuit à 350°C, puis à 560°C en l'absence de sélénium) est égal à 1,04 eV. Cette augmentation correspond bien à une insertion partielle du Ga dans le $CuInSe_2$, même si cette valeur est encore loin du gap du $CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se_2$ (égal à environ 1,15 eV).

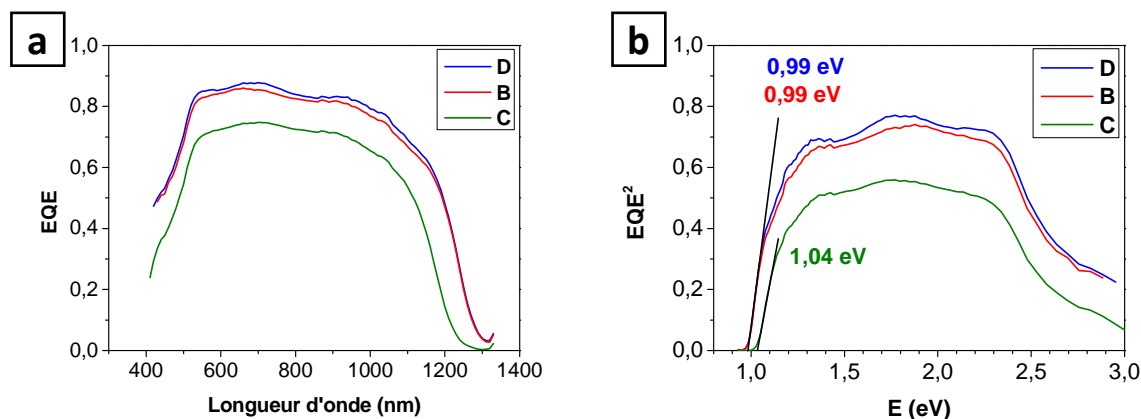


Figure V-18 : Rendement quantique externe (EQE) des échantillons B, C et D.

4.7. Discussion et conclusion

Cette série de recuits a permis de confirmer la possibilité de sélénier l'échantillon tout en évitant l'accumulation du Ga vers la face arrière du dépôt en effectuant un recuit en deux étapes, selon le même principe que les études réalisées dans la littérature sous H_2Se [194], [195], [217], [219]. La première étape consiste à sélénier l'échantillon à basse température pour former des binaires de sélénium et le ternaire $CuInSe_2$, et la seconde étape consiste à recuire l'échantillon à plus haute température en l'absence de sélénium de façon à permettre au gallium de diffuser dans l'épaisseur de la couche et de s'homogénéiser.

L'effet n'est cependant pas aussi marqué que dans la littérature. Cet effet est peut-être lié à une durée de recuit trop courte lors de la deuxième étape, ou à la présence d'un peu de sélénium lors de la deuxième étape de recuit [195].

Si deux étapes de recuits sont nécessaires pour obtenir une couche de $Cu(In,Ga)Se_2$ homogène, une troisième étape devra être ajoutée pour compléter la sélénisation du dépôt, légèrement déficitaire en sélénium à l'issue du deuxième recuit. En réalisant ce dernier recuit à une température inférieure à $500^\circ C$, ce procédé devrait également permettre de limiter très fortement la formation de $MoSe_2$, souvent excessive lors d'un procédé classique de recuit.

La présence de la phase OVC dans l'absorbeur et les taux de cuivre inférieurs à 0,7 soulignent l'importance d'enrichir le dépôt initial en Cu. La différence importante entre les taux de cuivre mesurés dans le précurseur et les absorbeurs met l'accent également sur l'incertitude des mesures par XRF, et montre la nécessité d'établir de nouveaux étalons spécifiques aux précurseurs métalliques.

5. Etude préliminaire de la sélénisation dans un four prototype

Cette étude a été réalisée dans le cadre de la qualification du prototype de four AET destiné à la sélénisation de précurseurs métalliques de cuivre, d'indium et de gallium pour la synthèse

d'absorbteurs Cu(In,Ga)Se_2 . Le but ultime est de réaliser des recuits multi-étapes comme celui présenté dans le Chapitre V.4 ci-dessus dans le même four, sans refroidissement et remise à l'air de l'échantillon entre chaque recuit. Il ne s'agit que d'une étude préliminaire. Les recuits sont faits en une seule étape et l'étude est centrée sur trois paramètres : la pression dans la chambre de recuit, la température, et la durée de recuit.

5.1. Conditions expérimentales

Dans cette étude, le précurseur utilisé est composé d'une couche de Cu-In-Ga co-évoqué sur un substrat Mo/SLG sur lequel a été évaporée une couche de sélénium. Suite à un problème lors du dépôt, l'épaisseur de sélénium est beaucoup plus fine que dans la partie précédente (Chapitre V.4.1) et ne dépasse pas 100 nm environ. Sa composition et son épaisseur moyenne, mesurées par XRF sont indiquées dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Composition et épaisseur moyenne du dépôt de Cu-In-Ga co-évoqué recouvert d'une fine couche de Se évaporé.

	Epaisseur (nm)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	2Se/(Cu+3In+3Ga)
CIG	604	1,24	0,25	0,11

La Figure V-19 présente des micrographies de surface et en section faites au MEB de l'échantillon CIG. La couche de Cu-In-Ga est constituée de gros grains denses et homogènes, et la surface des précurseurs est plane. La couche de Se déposée sur le précurseur CIG permet un recouvrement complet et homogène de sa surface.

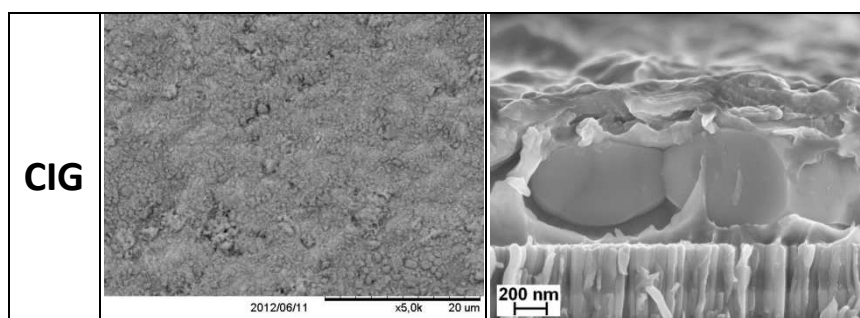


Figure V-19 : Micrographie MEB de la surface (à gauche) et de la section (à droite) de l'échantillon CIG.

Dans cette étude, trois paramètres différents ont été étudiés : la pression totale dans le four (300 et 980 mbar), la durée de recuit (30 et 60 minutes) et la température de la chambre de sélénisation (370 et 550°C) (appelée température de recuit par la suite). Les conditions de recuits relatives à chaque échantillon sont répertoriées dans Tableau V-5.

Pour ces recuits, la température de la chambre d'évaporation du Se a été fixée à 400°C. Les montées en température des deux chambres du four (évaporation et sélénisation) ont été réglées de façon à

faire coïncider les deux plateaux de température. Ces deux profils de température avaient été représentés lors de la présentation du four dans la Chapitre II.5.2 (Figure II-12).

Les échantillons ont été analysés par fluorescence de rayons X pour mesurer la composition et l'épaisseur. Pour connaître les différentes structures présentes, la spectroscopie Raman et la diffraction de rayons X ont été utilisées. Le profil de composition a été déterminé par SIMS pour certains échantillons. Les résultats optoélectroniques ont été obtenus par des mesures I(V).

Tableau V-5 : Conditions de recuit appliquées à chaque échantillon.

Echantillon	Température de sélénisation (°C)	Pression totale (mbar)	Durée (min)
CIG-1	370	980	30
CIG-2			60
CIG-3		300	30
CIG-4			60
CIG-5	550	980	30
CIG-6			60
CIG-7		300	30
CIG-8			60

5.2. Analyse de la morphologie

5.2.1. Observations

La Figure V-20 et la Figure V-21 présentent des images de surface et en section faites au MEB des échantillons recuits à 370°C et 550°C, respectivement. Sur ces figures, on peut voir l'influence importante de la pression, de la température et de la durée de recuit sur la morphologie des échantillons.

Recuits à 370°C (Figure V-20) :

Le recuit de 30 minutes à 980 mbar et 370°C (échantillon CIG-1) présente une couche partiellement sélénée. Les analyses EDX de la sous-couche, d'aspect bien cristallisé, montre la présence de Cu, de Ga et un peu d'In, mais pas de Se. La couche supérieure est composée de Cu, In et Se et présente un aspect bourgeonnant, mal cristallisé (grains très rugueux) et très poreux. On retrouve cet aspect bourgeonnant et poreux sur l'image de surface, où l'on observe des grains ronds, séparés de crevasses.

Le même recuit effectué pendant 60 minutes (échantillon CIG-2) présente le même aspect en surface. La couche semble entièrement sélénée pour cette durée de recuit, et les grains mieux cristallisés (aspect plus lisse). La couche conserve une porosité importante.

Les recuits à 300 mbar et 370°C (échantillon CIG-3 et 4) conduisent à des couches beaucoup plus denses en surface et apparemment entièrement séléniées.

Pour le recuit de 30 minutes (CIG-3), une zone poreuse délimite le dépôt en deux, avec une fine couche d'aspect mal cristallisé à la base du dépôt, proche du molybdène, et une couche supérieure plus épaisse, composée de gros grains denses et bien cristallisés. L'analyse EDX révèle la présence de Cu-In-Se pour la couche supérieure, et la présence de Ga-Se (avec des traces de Cu) dans la couche inférieure. Pour le recuit de 60 minutes (CIG-4), l'ensemble de la couche est bien cristallisé, mais on remarque toujours une zone de porosité au sein de la couche, proche du substrat. Des plaquettes, caractéristiques de phases binaires Cu-Se, sont parfois observées sur ces deux échantillons. Une plaquette est notamment visible sur l'image en tranche de l'échantillon CIG-3.

Pour tous les échantillons recuits à 370°C (CIG-1, 2, 3, 4), la couche de molybdène reste intacte et aucune couche de MoSe₂ ne semble se former. A cette température, la cinétique de réaction entre le Mo et le Se est effectivement très lente [225].

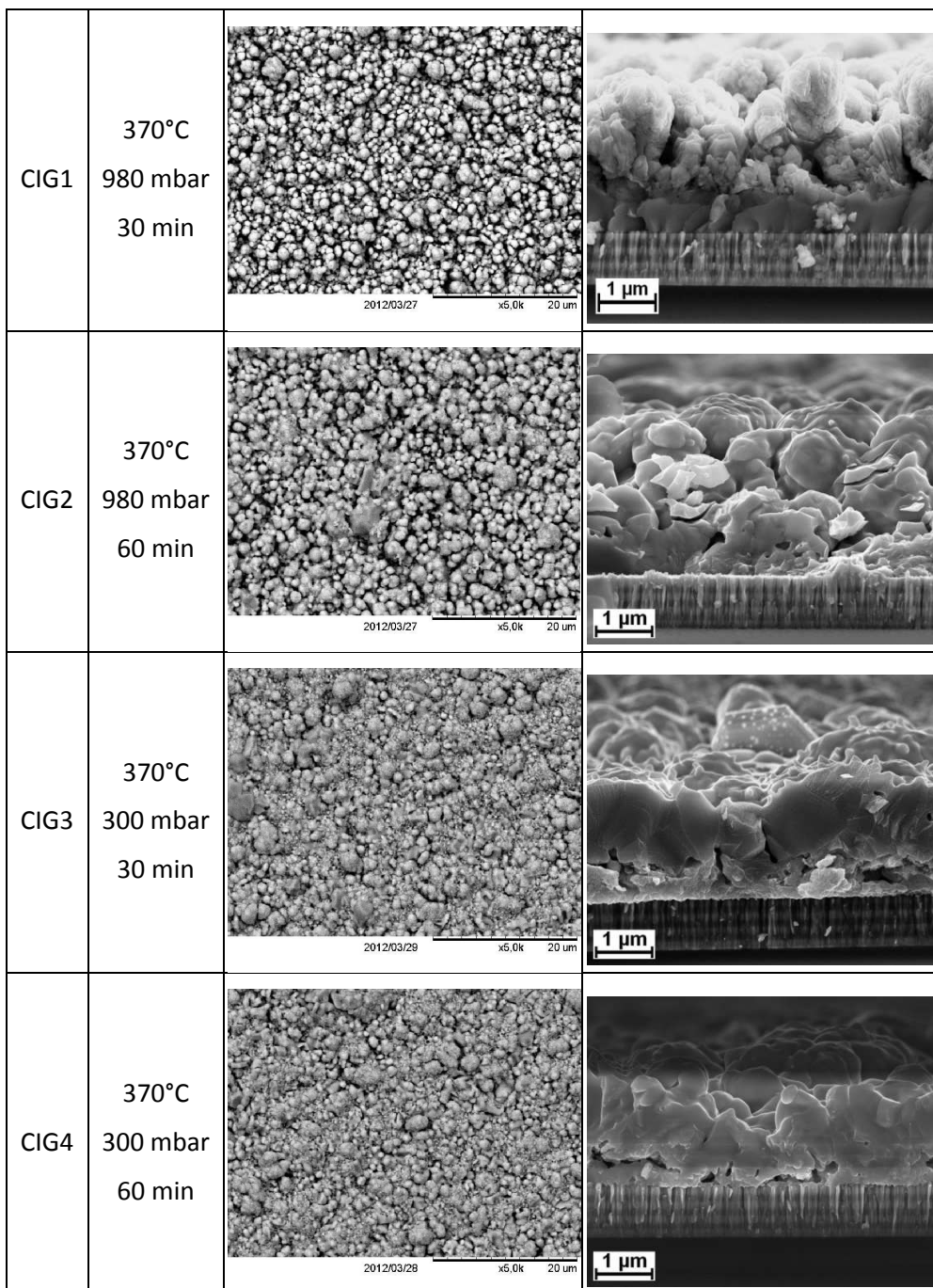


Figure V-20 : Micrographies MEB de la surface des échantillons (images de gauche) et de la section des échantillons (images de droite) pour les échantillons recuits à 370°C.

Recuits à 550°C (Figure V-21) :

Pour les recuits à 550°C, les échantillons sont bien cristallisés. La différence majeure se fait entre les différentes pressions de recuit. A 980 mbar (échantillons CIG-5 et 6), l'épaisseur de la couche de Cl(G)S est très hétérogène et la surface très rugueuse. A l'inverse, les échantillons recuits à 300 mbar (échantillons CIG-7 et 8) sont assez homogènes, et la surface nettement moins irrégulière.

A cette température, l'épaisseur de MoSe₂ est très importante et dépend fortement de la pression et de la température de recuit. Celle-ci est d'autant plus importante que la durée de sélénsation ou la pression de recuit est élevée. Pour l'échantillon recuit pendant 60 minutes à 550°C et 300 mbar (CIG-8), le molybdène est presque entièrement sélénié et l'épaisseur de MoSe₂ est proche de 3 µm, contre 1,5 µm maximum pour les autres recuits. L'épaisseur de MoSe₂ est en moyenne la plus fine pour le recuit de 30 minutes à 980 mbar (CIG-5). Dans l'ensemble, l'épaisseur de MoSe₂ et Mo résiduel est inhomogène. Par exemple, des épaisseurs de MoSe₂ égales à 450 nm et 1100 nm sont observées à 4 µm d'intervalle sur l'échantillon CIG-5.

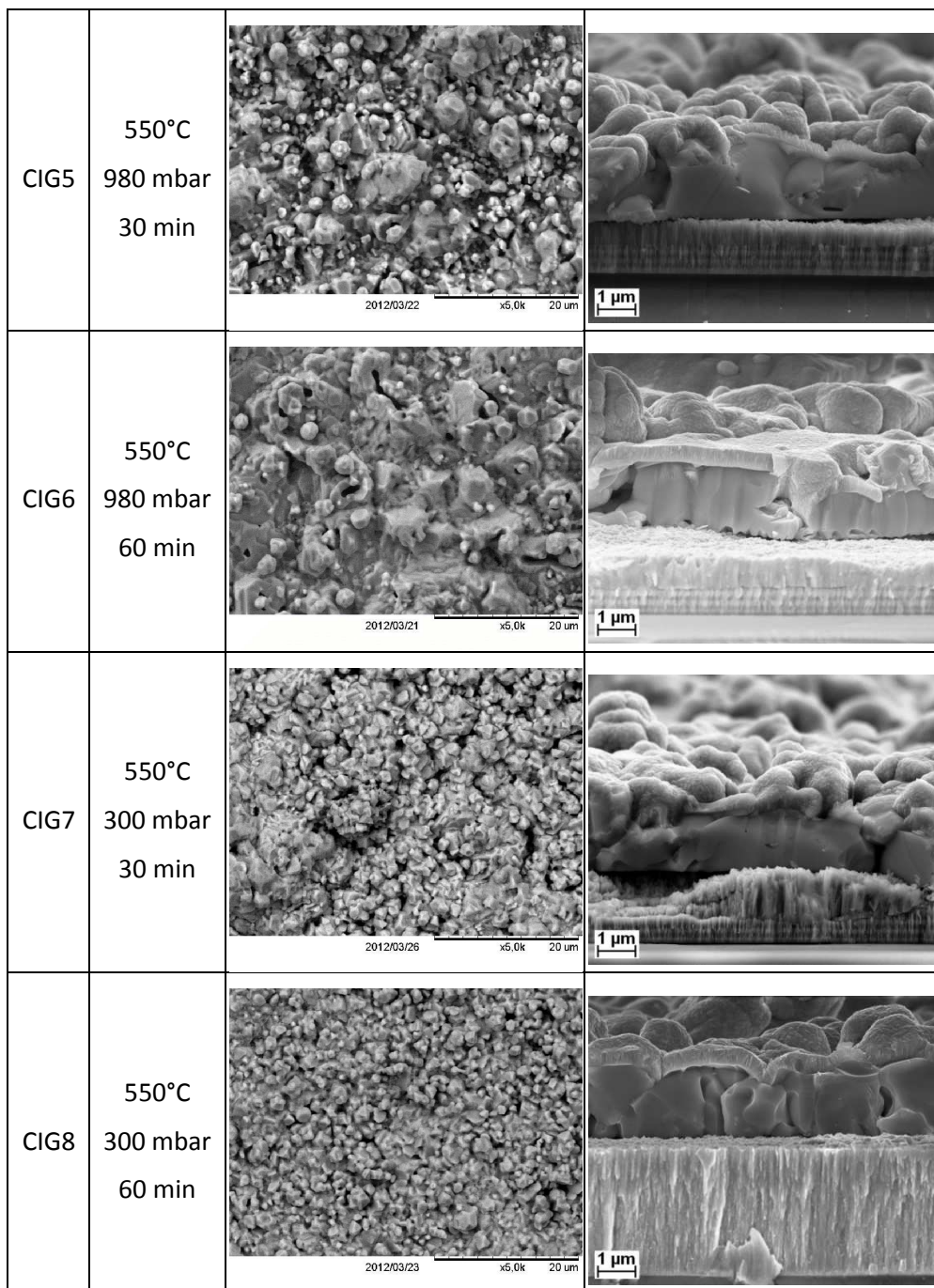


Figure V-21 : Micrographies MEB de la surface des échantillons (images de gauche) et de la section des échantillons (images de droite) pour les échantillons recuits à 550°C.

5.2.2. Discussion

Dans certaines études de sélénisation réalisée avec de la vapeur de sélénium, citées dans l'étude bibliographique (Chapitre V.2.1.1), l'échantillon et le sélénium sont présents dans la même enceinte de recuit et leur température respective est contrôlée de façon indépendante. Dans un cas, le recuit est effectué sous vide. Dans le second, il est effectué à pression atmosphérique, mais un gaz vecteur est nécessaire pour acheminer la vapeur de sélénium jusqu'à l'échantillon. La nécessité de travailler sous vide, ou avec un gaz vecteur est parfaitement illustrée dans notre cas. L'augmentation de la pression dans la chambre de recuit diminue le libre parcours moyen des molécules de sélénium. La vitesse de propagation du sélénium dans la chambre de recuit doit donc différer entre un recuit à 300 ou à 980 mbar. Pour ces deux pressions, la température de début de réaction entre le sélénium et le dépôt de Cu-In-Ga, et/ou l'évolution de la pression partielle de sélénium à proximité de l'échantillon au cours du temps peuvent alors différer, et par conséquent la cinétique de réaction également.

5.3. Analyse de la composition et de l'épaisseur

5.3.1. Observation

L'évolution de la molécularité $2Se/(Cu+3In+3Ga)$ et de l'épaisseur des échantillons est représentée sur la Figure V-22, et l'évolution du taux de cuivre $Cu/(In+Ga)$ et de gallium $Ga/(In+Ga)$ sur la Figure V-23. Sur chaque échantillon, 9 mesures de fluorescence X ont été effectuées et sont représentées sur les graphiques. Les mesures moyennes effectuées sur les précurseurs avant sélénisation sont indiquées par un trait en pointillés sur chaque figure.

Ces graphiques sont séparés en quatre colonnes. Dans chaque colonne, les ronds pleins correspondent aux recuits à 550°C, et les cercles aux recuits à 370°C. Les deux premières colonnes correspondent aux échantillons recuits à 980 mbar, pendant 30 minutes pour la première colonne (points 1 à 9) et 60 minutes pour la deuxième colonne (points 11 à 19). Les deux dernières colonnes correspondent aux échantillons recuits à 300 mbar, pendant 30 minutes pour la troisième colonne (points 21 à 29) et 60 minutes pour la quatrième colonne (points 31 à 39).

Evolution de l'épaisseur et de la molécularité (Figure V-22) :

Pour les recuits effectués à 370°C, les échantillons CIG-2, 3 et 4 (recuits respectivement à 980 mbar pendant 60 minutes, 300 mbar pendant 30 minutes et 300 mbar pendant 60 minutes) ont une molécularité égale à 1, ce qui indique que la totalité du précurseur est séléniée. L'épaisseur mesurée par XRF correspond donc à l'épaisseur de l'absorbeur et atteint 1,4 μm . La molécularité de l'échantillon CIG-1 (recuit à 980 mbar pendant 30 minutes) est inférieure ou égale à 1 et son épaisseur inférieure ou égale à 1,4 μm , ce qui indique une sélénisation partielle et inhomogène du précurseur. Cette mesure confirme les observations faites sur les images MEB (Chapitre V.5.2), où une sous couche composée de Cu, d'In et de Ga avait été identifiée sur les images MEB. On remarque que la sélénisation est complète pour les trois dernières mesures, ce qui correspond à la partie du précurseur la plus proche de la chambre d'évaporation du sélénium.

Pour les recuits effectués à 550°C (CIG-5, 6, 7, 8), la molécularité et l'épaisseur sont supérieures à 1 et 1,4 μm , respectivement. Ces valeurs indiquent que le molybdène s'est partiellement sélénié. La valeur de Se utilisée pour calculer la molécularité comprend la partie de Se présente dans le précurseur, et celle présente dans le Mo sous forme de MoSe_2 . De même, l'épaisseur indiquée par la XRF est surestimée par la présence de MoSe_2 .

On remarque que la molécularité et l'épaisseur évoluent dans le même sens que l'épaisseur de MoSe_2 observée au MEB (Chapitre V.5.2). Ces deux paramètres sont les plus grands pour l'échantillon CIG-8, pour lequel l'épaisseur de MoSe_2 est la plus importante. Inversement, ils sont les plus petits pour l'échantillon CIG-1, pour lequel l'épaisseur de MoSe_2 est la plus faible.

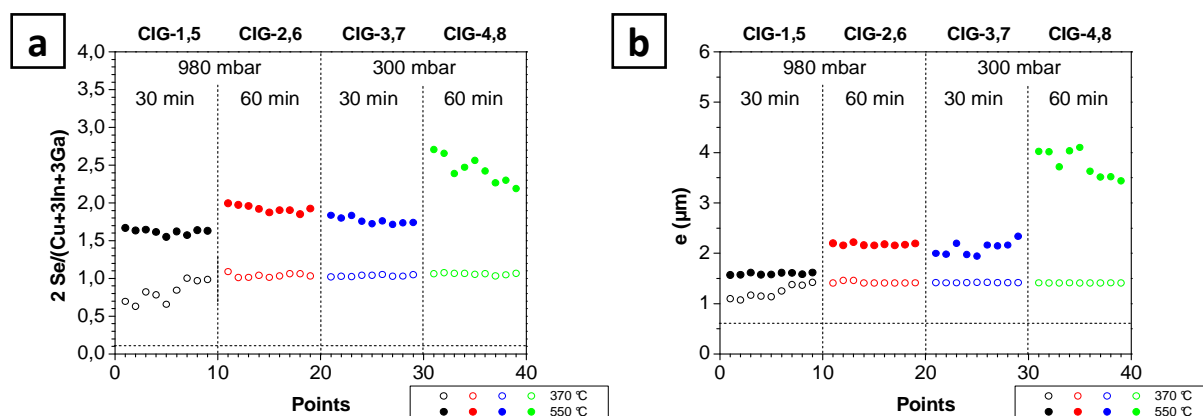


Figure V-22 : Molécularité $2\text{Se}/(\text{Cu}+3\text{In}+3\text{Ga})$ (a) et épaisseur (b) des échantillons séléniés à 980 mbar pendant 30 minutes (noir) et 60 minutes (rouges), et séléniés à 300 mbar pendant 30 minutes (bleu) et 60 minutes (vert). Les cercles correspondent aux recuits à 370°C et les ronds pleins aux recuits à 550°C. Les lignes en pointillés correspondent à la molécularité et l'épaisseur initiale du précurseur, respectivement.

Evolution du taux de cuivre et de gallium (Figure V-23) :

Pour les recuits effectués à 370°C (CIG-1, 2, 3, 4), les taux de cuivre et de gallium sont à peu près identiques, et inférieurs aux taux initiaux présents dans les précurseurs. Ainsi, on passe d'un taux de cuivre égal à 1,24 pour le précurseur, à 0,95 pour les échantillons séléniés à 370°C. Le taux de gallium passe quant à lui de 0,25 à 0,20.

Pour les recuits effectués à 550°C (CIG22-5, 6, 7, 8), les taux de cuivre et de gallium sont très différents selon les conditions de recuit. Les taux de gallium sont tous inférieurs au taux initial dans le précurseur, sauf pour l'échantillon recuit à 980 mbar pendant 30 minutes (CIG22-2). Les taux de cuivre sont quant à eux tous inférieurs au taux initial dans le précurseur. Dans les deux cas, leur évolution suit l'inverse de celle de la molécularité et de l'épaisseur de l'absorbeur.

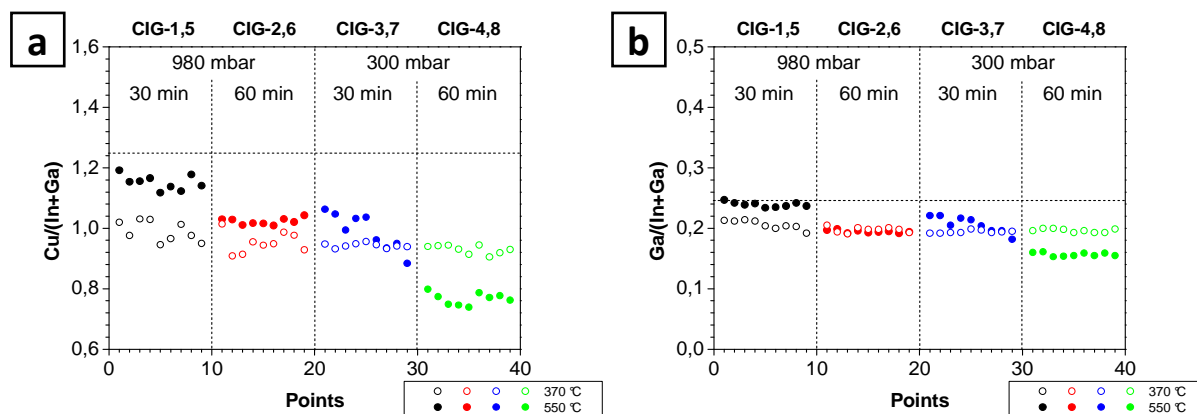


Figure V-23 : Taux de cuivre $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ (a) et de gallium $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ (b) des échantillons sélénisés à 980 mbar pendant 30 minutes (noir) et 60 minutes (rouges), et sélénisés à 300 mbar pendant 30 minutes (bleu) et 60 minutes (vert). Les cercles correspondent aux recuits à 370°C et les ronds pleins aux recuits à 550°C. Les lignes en pointillés sur les deux graphiques correspondent aux taux de cuivre et de gallium, respectivement, du précurseur avant recuit.

5.3.2. Discussion

Ces évolutions ne sont pas évidentes à expliquer, mais certaines hypothèses peuvent néanmoins être proposées.

A 370°C, la cinétique de sélénisation diffère selon les éléments et est lente pour le Ga. Celui-ci forme un alliage métallique Cu_9Ga_4 qui s'accumule vers la face arrière lors de la sélénisation [62]. Le signal de ces deux éléments, mesuré par XRF, peut alors être atténué par les autres éléments présents dans la partie supérieure du dépôt. Les taux de cuivre et de gallium sont alors sous-estimés.

A 550°C, l'évolution des taux de cuivre et de gallium varie dans un sens opposé à celui de la molécularité. Ce phénomène pourrait être dû à une diffusion du Cu et du Ga dans le MoSe_2 . La diffusion plus lente, ou inexistante de l'indium dans le MoSe_2 pourrait être liée à la taille de l'atome d'indium (1,42 Å), plus grande que celle du cuivre et du gallium (1,22 et 1,23 Å, respectivement).

5.4. Analyse structurale par DRX et RAMAN

Des analyses DRX et Raman des échantillons ont été effectuées pour identifier les phases présentes pour chaque type de recuit. Les DRX permettent une analyse dans l'épaisseur de la couche et le Raman une analyse de surface. Ces deux techniques s'avèrent complémentaires pour l'identification des phases présentes.

5.4.1. Observations

Recuits à 370°C :

La Figure V-24 présente les diffractogrammes des échantillons recuits à 370°C. On détecte les pics caractéristiques du CIS pour tous les échantillons, mais avec une cristallinité différente. Pour les

échantillons recuits à 300 mbar (CIG-3 et 4), les pics (116) et (312) vers 52-53° forment un doublet bien défini. Pour les recuits à 980 mbar, on devine un doublet de pics pour le recuit de 60 minutes (CIG-2), alors que le recuit de 30 minutes (CIG-1) présente un pic large et de faible intensité. Cette observation montre qu'une basse pression et une augmentation de la durée de recuit favorise une meilleure cristallinité.

On remarque également sur chaque diffractogramme la présence d'un pic vers 43,2° et vers 35,4°, correspondant respectivement aux familles de plans (330) et (320) du composé $\text{Cu}_9(\text{Ga},\text{In})_4$ (riche en Ga). La présence de cette phase indique que toute la couche n'est pas sélénisée, mais la faible intensité du pic principal à 43,2° et la molécularité de ces échantillons, très proche de 1, suggère que cette phase est présente en faible quantité.

A cette phase s'ajoute la phase $\text{Cu}_{16}(\text{In},\text{Ga})_9$ (riche en In) pour l'échantillon recuit à 980 mbar pendant 30 minutes (CIG-1), qui se manifeste par un pic vers 42,7°. Ceci confirme les observations faites au MEB et en EDX, où une couche composée de Cu-In-Ga a été identifiée à la base du dépôt, et la molécularité de cet échantillon, inférieure à 1. Pour cet échantillon, on note également la présence d'un pic vers 21,4° correspondant à la famille de plans (004) du composé InSe.

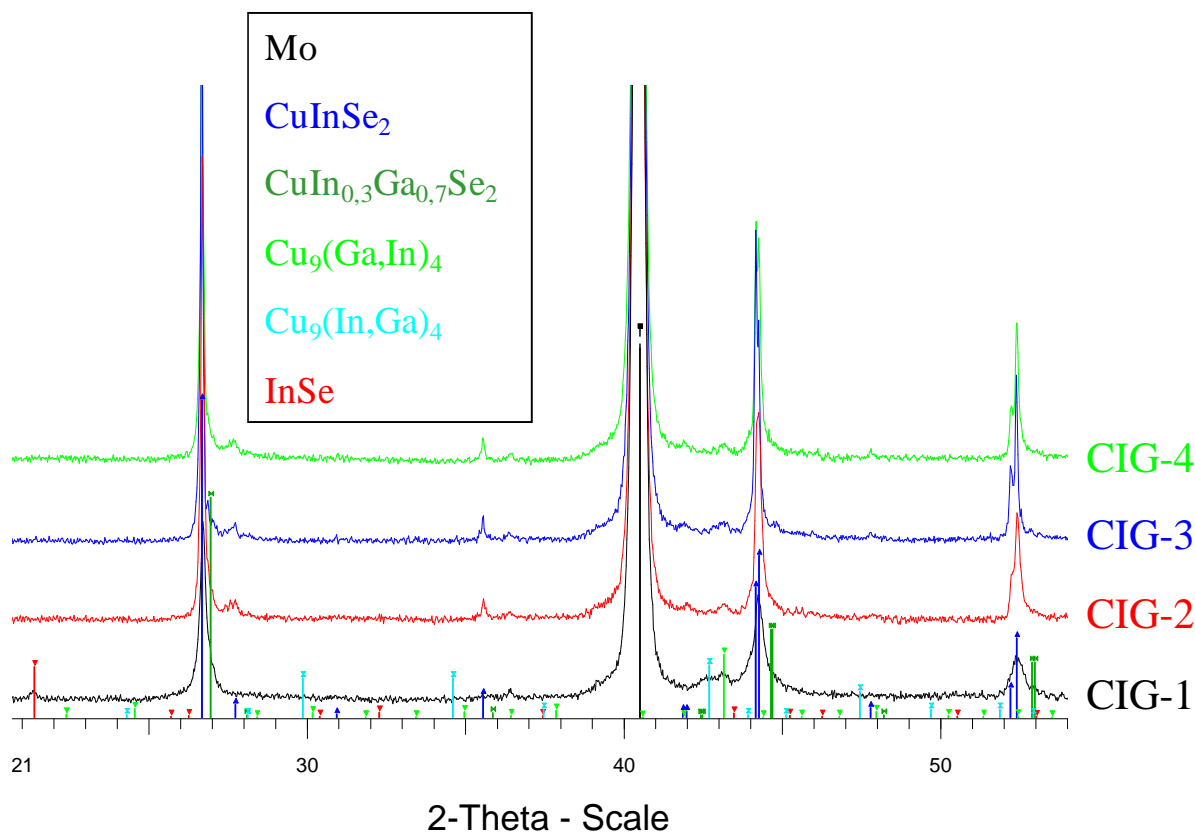


Figure V-24 : Diffractogrammes des échantillons CIG-1, 2, 3, 4 recuits à 370°C.

La figure 9 présente les spectres Raman des échantillons recuits à 370°C. Hormis la présence du pic caractéristique du mode A1 du Cl(G)S , vers 173 cm^{-1} pour les quatre échantillons, on remarque la présence d'un pic à 263 cm^{-1} caractéristique des binaires Cu-Se (Cu_{2-x}Se ou CuSe) pour les échantillons recuits à 300 mbar (CIG22-7 et 8). La présence de ces binaires avait déjà été observée au MEB.

On remarque également la présence de la structure CuAu-CuInSe_2 (pic à 183 cm^{-1}) pour l'échantillon recuit à 980 mbar pendant 30 minutes (CIG-1). L'augmentation de la durée de recuit ou du taux de sélénisation semble faire disparaître cette phase.

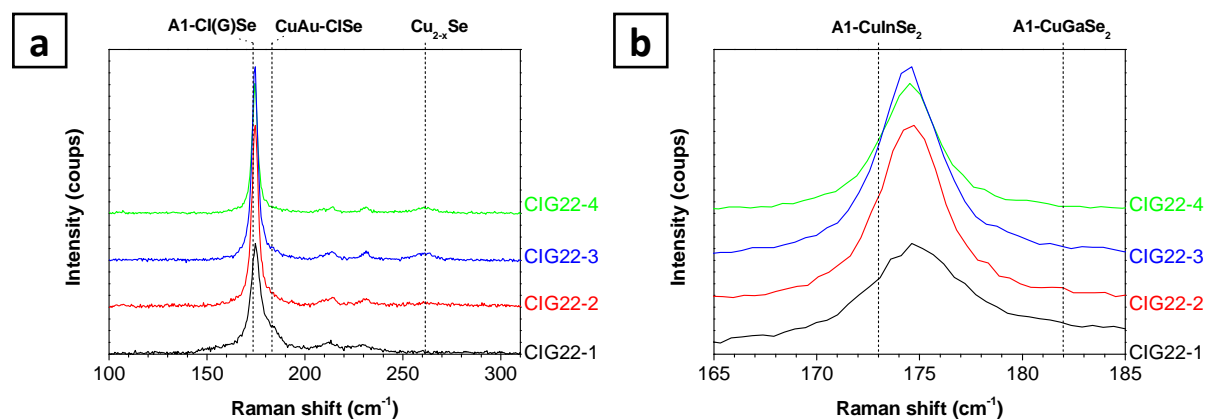


Figure V-25 : Spectres Raman des échantillons CIG-1, 2, 3, 4 recuits à 370°C (a) ; agrandissement du pic correspondant au mode A1 du CI(G)S (b).

Recuits à 550°C :

La Figure V-26 présente les diffractogrammes des échantillons recuits à 550°C . Les pics caractéristiques d'une phase de type $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sont présents pour tous les échantillons.

A ces pics s'ajoutent les deux pics correspondant aux plans (100) et (110) (à $31,4^\circ$ et $55,9^\circ$, respectivement) du MoSe_2 . L'intensité de ces pics augmente d'autant plus que celle du pic (110) du Mo (à $40,5^\circ$) diminue. Elle suit la même évolution que l'épaisseur de MoSe_2 évaluée au MEB et que la molécularité mesurée par XRF, à savoir une intensité plus forte, une molécularité plus élevée et une épaisseur plus grande pour l'échantillon recuit à 300 mbar pendant 60 minutes (CIG-5), et une intensité plus faible, une molécularité plus basse et une épaisseur plus petite pour l'échantillon recuit à 980 mbar pendant 30 minutes (CIG-5).

Pour l'échantillon recuit à 980 mbar pendant 30 minutes (CIG-5), on peut distinguer les pics correspondant aux familles de plans (330) et (320) du composé $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ (riche en Ga), avec une très faible intensité.

Pour les échantillons recuits à 980 mbar (CIG-5 et 6), on remarque également la présence d'un pic à $32,4^\circ$. Celui-ci n'a pas été clairement identifié, mais il pourrait s'agir de GaSe .

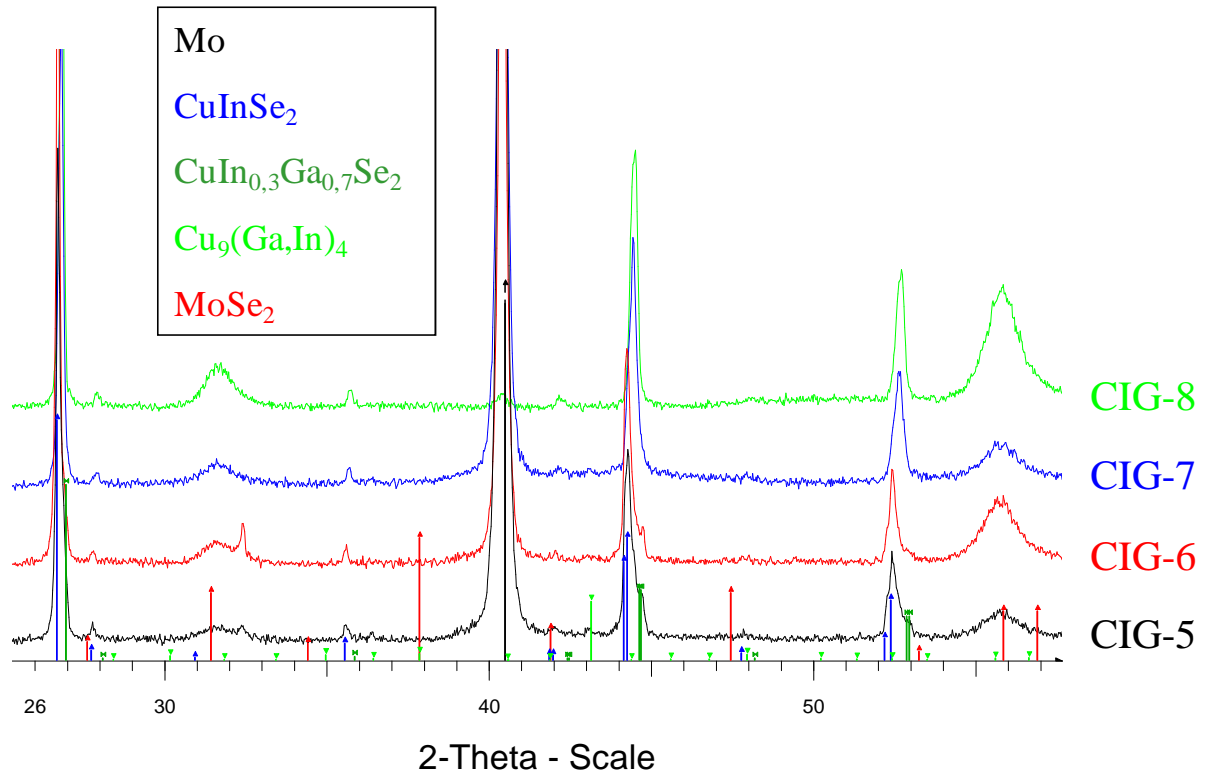


Figure V-26 : Diffractogrammes des échantillons CIG-5, 6, 7, 8 recuits à 550°C.

La différence la plus marquante est l'influence de la pression de sélénisation sur la phase CIGS. La Figure V-27 montre un agrandissement des réflexions (116) et (312) du $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ des quatre échantillons. La position exacte de ces pics est indiquée pour les phases CuInSe_2 (barres bleues) et $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ (barres vertes).

On constate que les recuits à 980mbar (CIG-5 et 6) conduisent à la formation de CuInSe_2 et $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ (en moindre quantité), avec un gradient de Ga important entre les deux couches.

Pour le recuit de 60 minutes à 300 mbar (CIG-8), on ne distingue qu'un seul pic, assez large, à $44,5^\circ$. Cela montre une meilleure répartition du gallium dans l'épaisseur de la couche. Néanmoins, la largeur assez importante du pic indique qu'il existe un gradient de gallium. En utilisant la loi de Vegard, on estime que la formule du composé est $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$.

Pour le recuit de 30 minutes à 300 mbar (CIG-7), le pic a une forme et position intermédiaire entre les échantillons CIG-5 et 6, ce qui montre une meilleure homogénéité que pour les recuits à 980 mbar, mais un gradient de gallium plus important que pour le même recuit plus long à 300 mbar (CIG-8).

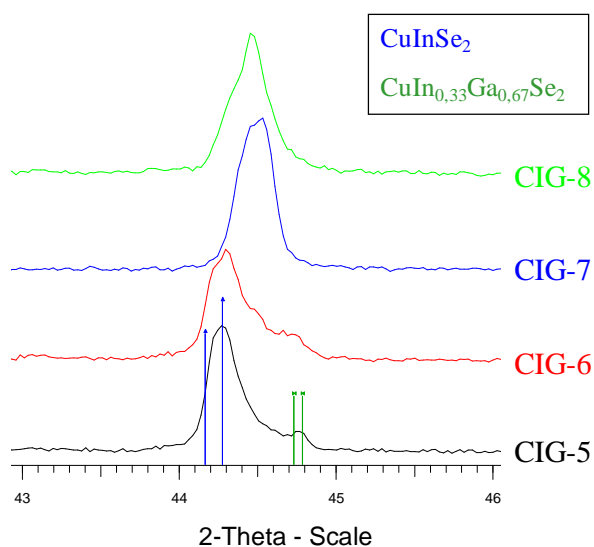


Figure V-27 : Evolution de la position du doublet de pics (116) et (312) de la phase $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ pour les échantillons CIG-5, 6, 7, 8 recuits à 550°C.

La Figure V-28 présente les spectres Raman des échantillons recuits à 550°C. Hormis la présence du pic caractéristique du mode A1 du Cl(G)S, vers 173 cm^{-1} pour les quatre échantillons, on ne voit aucun autre pic caractéristique de phases secondaires (Cu-Se, In-Se, OVC), ou structure particulière (CuAu-CuInSe₂). L'agrandissement de droite montre que le pic du mode A1 du Cl(G)S s'est décalé d'environ $0,4\text{ cm}^{-1}$ vers les nombres d'ondes plus grands pour les échantillons CIG-5, 6, 7, comparé au recuit à 370°C, et $0,75\text{ cm}^{-1}$ pour le CIG-8.

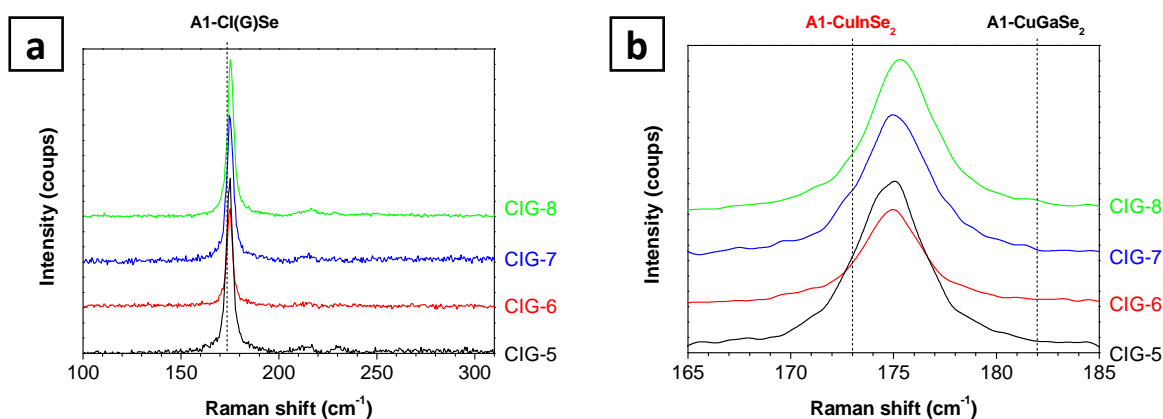


Figure V-28 : Spectres Raman des échantillons CIG-5, 6, 7, 8 recuits à 550°C (a) ; agrandissement du pic correspondant au mode A1-du Cl(G)S (b).

Discussion

A 370°C, les phases présentes sont essentiellement le CuInSe₂ et des phases métalliques de type Cu-In-Ga. Celle-ci sont en particulier présentes pour l'échantillon CIG-1, recuit à 370°C pendant 30

minutes à 980 mbar, ou les phases $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ et $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ sont détectées. Pour les autres échantillons, seuls le $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ est détecté en faible quantité. Ces résultats sont en accord avec les observations faites au MEB, ou une couche métallique avait été observée à la base de l'échantillon CIG-1. Cette phase métallique n'était pas visible pour les autres échantillons, certainement dû à une teneur très faible dans le dépôt.

Pour CIG-1, de l'InSe est également détecté. La présence de cette phase peut se justifier par une accumulation d'InSe due à un défaut de phase binaires Cu-Se (comme CuSe ou Cu_{2-x}Se). En effet, le CIS se forme principalement selon la réaction (R. V-1) avant 377°C et selon la réaction (R. V-2) après. Le Cu étant présent en grande quantité sous forme de $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ et $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$, les binaires Cu-Se sont en quantité insuffisante pour que l'InSe réagisse entièrement.

Pour les quatre types de recuit à 370°C, le décalage du pic du mode A1 du Cl(G)S vers 175 cm^{-1} ne semble pas être lié à une substitution de l'indium par du Ga dans la structure chalcopyrite, à la surface des échantillons. En effet, seul le CIS est détecté en DRX (Figure V-24), et cette température est trop basse pour que le gallium diffuse dans le dépôt pour former du CIGS [62], [209], [217].

Lors des recuits à 550°C, la phase $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ a été détectée pour l'un des échantillon (CIG-5, recuit pendant 30 minutes à 980 mbar) et la phase GaSe a été suggérée pour les recuits à 980 mbar (CIG-5 et 6).

Avec une molécularité supérieure à 1,5, la présence du composé $\text{Cu}_9(\text{Ga,In})_4$ dans un échantillon recuit à 550°C pourrait paraître surprenante. Néanmoins, la phase Cu_9Ga_4 est difficile à sélénier. Celle-ci a déjà été observée à l'interface CIGS/Mo après un recuit de 90 minutes à 450°C sous un flux de Ar- 0,35 % H_2Se [62].

Pour la même raison, les phases binaires Ga-Se se forment tardivement et on peut s'attendre à en retrouver à l'issue du recuit [216]. Avec le Ga_2Se_3 , le GaSe est la seule phase binaire de type Ga-Se stable dans la gamme de température et de pression étudiée (Figure V-3). Le pic à $42,1^\circ$ détecté sur les diffractogrammes des échantillons CIG-5 et 6 peut donc bien correspondre au composé binaire GaSe.

A l'issue de ces recuits à 550°C, un décalage de l'ordre de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ environ est observé pour les quatre échantillons. Ce décalage n'est pas suffisant pour établir une vraie corrélation entre la position du pic et la teneur du Cl(G)S en gallium dans la couche. De plus, les diffractogrammes des échantillons CIG-5 et 6, recuits à 980 mbar indiquent la présence de CuInSe_2 avec un fort gradient de gallium vers la face arrière de la couche. Rappelons que le Raman est une mesure de surface, et que le gallium peut ne pas avoir diffusé jusque là. Seul l'échantillon recuit à 300 mbar pendant 60 minutes (CIG22-3) semble présenter un décalage plus important, et confirmerait une meilleure homogénéité du gallium dans la couche et sa présence en faible quantité à la surface de l'échantillon.

5.5. Caractérisation des cellules

La Figure V-29 présente les caractéristiques courant-tension J(V) des échantillons CIG-5, 6, 7, 8.

On constate que :

- à durée de recuit égale, les rendements sont meilleurs à 300 mbar qu'à 980 mbar,
- à pression de recuit égale, les rendements sont meilleurs pour les recuits de 60 minutes que 30 minutes.

Cette évolution du rendement ne semble pas être impactée par le courant de court-circuit J_{CC} . Celui-ci est du même ordre de grandeur pour les quatre recuits étudiés, entre 25 et 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Par contre, le rendement suit la même évolution que le potentiel de circuit ouvert V_{CO} et le facteur de forme FF. En regardant les mesures de composition faites dans la Chapitre V.5.3, on constate que ces deux paramètres (en plus du rendement) suivent la même tendance que l'épaisseur et la molécularité, mais une tendance inverse de celle des taux de cuivre et de gallium. Ainsi, les rendements, V_{CO} et FF sont les plus élevés quand l'épaisseur et la molécularité sont les plus fortes, et les taux de cuivre et de gallium les plus faibles.

Les variations multiples de compositions, de teneurs apparentes en Ga du CIGS (estimées par la position du pic du CIGS en DRX) et de gradient de gallium dans la couche rendent difficiles toute interprétation des ces résultats optoélectroniques.

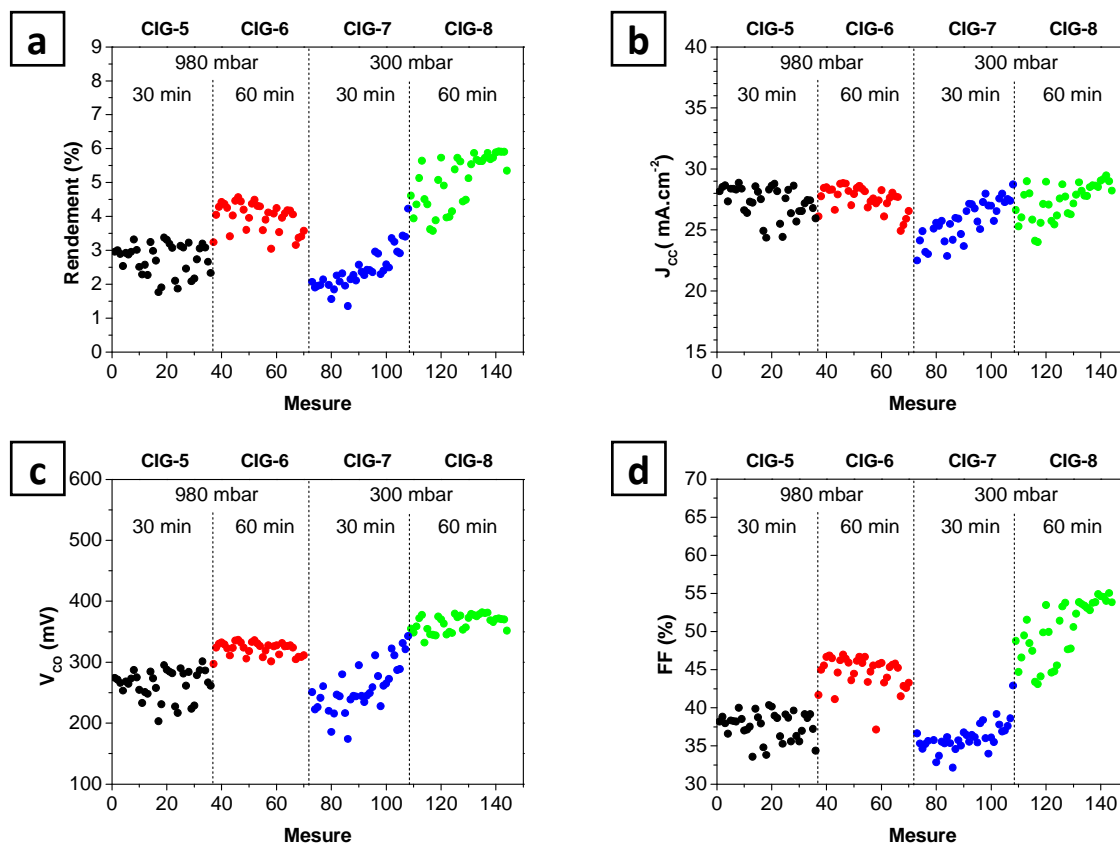


Figure V-29 : Evolution des paramètres optoélectroniques des cellules réalisées à partir des absorbeurs CIG-5, 6, 7, 8, recuits à 550°C. (a) Rendement de conversion, (b) courant de court-circuit, (c) potentiel de circuit ouvert, (d) facteur de forme.

5.6. Discussion et conclusion

En augmentant la pression dans l'enceinte de recuit, le libre parcours moyens des molécules de sélénium à l'état gazeux diminue. Ainsi, la propagation du sélénium dans l'enceinte de recuit, et l'équilibre de pression du sélénium, vont être plus longs à s'établir. Pour le recuit de 30 minutes effectué à 980 mbar et pour une température de 370°C, ce phénomène se traduit par une sélénisation incomplète, et inhomogène. Ce phénomène, déjà visible pour un échantillon de (2,5x2,5) cm² sera accentué pour une plus grande surface. De plus, l'équilibre étant plus long à s'installer, la sélénisation de l'échantillon débutera pour une température d'échantillon plus importante. Ceci peut expliquer que la composition et la morphologie des dépôts soient plus hétérogènes, et la surface plus rugueuse pour les échantillons recuits à 980 mbar. Ainsi, il semble important de travailler en basse pression (qui reste à définir) pour rendre le système plus rapide, et favoriser une diffusion rapide et homogène du sélénium dans l'enceinte de recuit.

Les observations montrent une meilleure homogénéisation du gallium dans la couche pour les dépôts recuits à 550°C et à 300 mbar, plutôt qu'à 980mbar. Néanmoins, on ne peut clairement attribuer cette évolution à la pression dans l'enceinte de recuit, ou à la température de début de sélénisation, qui semble survenir plus tôt à basse pression.

Les variations de propriétés optoélectroniques ne peuvent également pas être directement attribuées à la durée ou à la pression de recuit. Ces deux paramètres ont une influence sur la composition des échantillons et le changement initial de la composition des échantillons pourrait changer les tendances observées ici.

6. Conclusion

La sélénisation d'un précurseur Cu-In-Ga métallique, obtenu par électrodépôt d'oxydes puis réduction thermique, a permis de mettre en évidence la nécessité d'optimiser l'étape de réduction. Réalisée à trop haute température, celle-ci conduit à la formation d'un composé GaMo₃ qui piège le Ga et empêche la formation de Cu(In,Ga)Se₂. Un début d'étude sur recuit sélénisant a tout de même pu être entreprise en utilisant des précurseur Cu-In-Ga obtenus par co-évaporation.

La possibilité d'obtenir un composé Cu(In,Ga)Se₂ sans ségrégation trop marquée du Ga vers la face arrière a été démontrée, mais nécessite encore d'être optimisée pour obtenir un absorbeur homogène. L'homogénéisation du Ga dans l'épaisseur du dépôt est possible en appliquant une procédure de recuit en trois étapes. La première consiste à sélénier le précurseur métallique à basse température sous atmosphère de sélénium (300 à 400°C). La deuxième consiste à recuire le dépôt à plus haute température (environ 550°C) sous atmosphère inerte, de façon à former la chalcopyrite tout en favorisant la diffusion du Ga dans la couche. La troisième étape est destinée à terminer la sélénisation de la couche de Cu(In,Ga)Se₂ homogène, mais déficiente en sélénium, obtenue à l'issue de la deuxième étape.

L'étude réalisée dans le four AET a permis de mettre en évidence la nécessité de travailler en basse pression dans ce système. Le recuit multi-étape résumé ci-dessus pourra désormais être appliqué dans ce four. Il permettra ainsi de s'affranchir des étapes de descente en température et de mise à

Chapitre V. Sélénisation des dépôts métalliques

l'air successives de l'échantillon entre chaque étape du recuit, nécessaire lors de l'utilisation du four tubulaire.

Les procédés de sélénisation développés à partir des précurseurs co-évaporés seront prochainement appliqués aux précurseurs obtenus par électrodépôt d'oxydes et réduction, une fois le recuit réducteur optimisé.

Ces études ont également confirmé la formation possible d'une couche très épaisse de MoSe_2 . L'application d'un procédé multi-étapes de recuit, avec un contrôle adéquat de la température et de la pression de sélénium, devrait permettre de limiter sa formation. Une étude a également été réalisée sur l'ingénierie du Mo afin de contrôler exactement l'épaisseur de MoSe_2 , quelque soit les paramètres de recuit appliqués. Elle est présentée en Annexe B. Elle montre que l'ajout d'une fine surface d'oxyde de molybdène MoO_2 , de l'ordre de 60 nm, peut bloquer la sélénisation de Mo. En ajoutant une couche de Mo d'épaisseur contrôlée sur un substrat $\text{MoO}_2/\text{Mo}/\text{Verre}$, la sélénisation de l'échantillon conduit alors à une épaisseur exactement contrôlée de MoSe_2 .

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de développer un procédé novateur de synthèse de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en couche mince par l'électrodépôt en une étape d'une couche d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium, réduction thermique et sélénisation. Pour répondre à cet objectif, les trois étapes ont été étudiées afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, et d'optimiser les paramètres appliqués durant ces étapes.

Dans une première partie, l'électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium a été étudié dans un électrolyte aqueux acide. Le principe du dépôt est d'augmenter localement le pH à la surface de l'électrode par électrolyse, permettant ainsi aux cations métalliques de se déposer par précipitation. L'électrolyte de base est constitué de nitrates de sodium, de cuivre, d'indium et de gallium. L'étude thermodynamique a tout d'abord permis de déterminer la nature des oxydes pouvant se former en fonction du pH. Il s'agit de : l'oxyhydroxyde de gallium GaOOH à partir de pH 2,2, l'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ à partir de pH 3 et l'oxyde de cuivre CuO à partir de pH 5. Puis, les différentes réactions d'oxydoréduction pouvant se produire lors de l'électrolyse ont été déterminées, et les potentiels correspondant ont été calculés. La possibilité de déposer les trois oxydes à un potentiel bien supérieur au potentiel de dépôt des métaux correspondants a été démontrée.

Différentes études par voltampérométrie ont été réalisées. L'étude de l'électrolyte de nitrate de sodium sur une électrode de molybdène ou de cuivre a mis en évidence l'activité catalytique du cuivre sur la réduction des nitrates. Celle-ci débute sur le cuivre dès $-0,45$ V/ESM. En large excès par rapport aux protons, les nitrates sont réduits sous contrôle diffusionnel des protons, permettant ainsi l'augmentation du pH à la surface de l'électrode, et leur réduction directe en hydrogène n'est pas observée. En l'absence de cuivre, la réduction des nitrates sur le molybdène ne semble pas avoir lieu, et elle est remplacée par la réduction des protons en hydrogène pour les potentiels inférieurs à $-0,95$ V/ESM.

L'étude des électrolytes simples, composés de nitrate de sodium et de nitrate de cuivre, ou d'indium ou de gallium, a confirmé le rôle clé du cuivre dans ce procédé. Pour les électrolytes de nitrate d'indium et de gallium, aucun dépôt n'est formé. Pour l'électrolyte de nitrate de cuivre, la réduction du $\text{Cu}(\text{II})$ en Cu dès $-0,4$ V/ESM permet d'initier la réduction des nitrates, moteur de ce dépôt.

L'étude des électrolytes binaires, de nitrate de sodium et de nitrate de cuivre, avec du nitrate d'indium ou de gallium, a permis de préciser le mécanisme de dépôt. Le dépôt de cuivre en début d'électrolyse permet la réduction des nitrates sous contrôle diffusionnel des protons. Les nitrates sont ensuite réduits simultanément à la précipitation de $\text{In}(\text{OH})_3$ et GaOOH , sous contrôle diffusionnel des ions $\text{In}(\text{III})$ et $\text{Ga}(\text{III})$. Le dépôt du cuivre (sous forme de métal ou d'oxyde), de l'indium et du gallium (sous forme d'oxyde) est donc limité par la diffusion des trois ions métalliques, et la teneur de chaque élément dans le dépôt peut être calculée par l'intermédiaire des coefficients

Conclusion générale et perspectives

de diffusion et des concentrations des ions correspondants. Le dépôt simultané des trois éléments est possible dès -0,7 V/ESM, et la composition devient stable sur une large de gamme de potentiel, entre -1 et -1,2 V/ESM environ. L'étude de l'électrolyte ternaire a confirmé les observations précédentes.

Les paramètres de dépôt ont été optimisés lors de différentes études chronoampérométriques, notamment la composition de l'électrolyte et la durée de dépôt, à un potentiel de -1 V/ESM. Un dépôt peut ainsi être réalisé en 10 minutes à température ambiante et en 4 minutes à 80°C.

La caractérisation des dépôts a montré la formation d'une couche très poreuse, majoritairement amorphe, constituée de grains de 100 nm environ. Les différentes analyses montrent la présence de cuivre aux degrés d'oxydation 0, +I et +II, notamment les composés Cu, CuO et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. L'indium et le gallium sont également sous une forme oxydée, mais la nature exacte des oxydes n'a pu être identifiée. La couche est probablement constituée d'oxydes mixtes. Un léger gradient de composition et d'épaisseur entre le haut et le bas de l'échantillon a été mis en évidence. Il est probablement lié à des phénomènes de gravito-convection.

Dans une seconde partie, la réduction du précurseur d'oxyde Cu-In-Ga-O par recuit sous atmosphère d'hydrogène dilué dans de l'argon a été étudiée. Les prévisions thermodynamiques indiquent que la réduction des oxydes d'indium, et en particulier de gallium, est difficile. Leur réduction est rendue possible en se plaçant dans une situation hors équilibre thermodynamique.

L'étude in-situ de la réduction par ATG et DXHT sous azote et sous hydrogène diluée à 3 % dans de l'azote a permis d'identifier les différentes étapes de la réduction. Les températures de déshydratation des hydroxydes, et de la réduction des différents oxydes ont été déterminées et les phases métalliques obtenues ont été identifiées. L'oxyde de cuivre se réduit entre 200 et 300°C, tandis que la réduction de l'oxyde d'indium débute entre 300°C et 350°C. La réduction de l'oxyde de gallium semble débiter entre 400 et 500°C, mais la cinétique de réduction est très lente.

L'étude ex-situ de la réduction, par recuit sous hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon, a permis de déterminer les conditions de recuit permettant la réduction complète des oxydes. Cependant, la température de réduction est très élevée (supérieure à 600°C) et les recuits longs (60 à 90 minutes), ce qui conduit à une fragilisation de l'interface entre le molybdène et le verre. De plus, le gallium semble diffuser dans le molybdène et réagit presque entièrement pour former le composé GaMo_3 . L'utilisation d'une concentration en hydrogène plus importante lors du recuit devrait permettre de diminuer la durée et la température de recuit, et ainsi d'obtenir une couche métallique de Cu-In-Ga, sans formation de GaMo_3 .

Dans un troisième temps, les précurseurs obtenus par électrodépôt d'oxydes et réduction thermique, ont été sélénisés. La sélénisation sous atmosphère de sélénium, en 50 minutes et à 550°C, conduit à la formation de CuInSe_2 . Le gallium, piégé sous forme de GaMo_3 lors de la réduction, ne réagit pas lors de la sélénisation. Des procédés de sélénisation similaires appliqués à un précurseur métallique de Cu-In-Ga ont conduit à la formation de CuInSe_2 , et à une forte ségrégation du gallium à proximité de la couche de molybdène. Dans ce travail, malgré la présence de GaMo_3 , de nombreuses cellules ont

atteint un rendement de conversion supérieur à 8 %, avec une cellule record à 9,4 %. Ces résultats déjà prometteurs devraient être améliorés grâce à l'optimisation du recuit réducteur et de l'étape de sélénisation.

Dans l'attente d'optimiser l'étape de réduction, l'optimisation de la sélénisation a été rendue possible par l'utilisation de précurseurs métalliques obtenus par co-évaporation. Il a été montré qu'un recuit en deux étapes permet d'homogénéiser le gallium dans la couche sélénisée. La première étape, réalisée entre 350 et 370°C sous atmosphère de sélénium, permet de sélénier le précurseur métallique sous forme de composés binaires Cu-Se, In-Se, Ga-Se, et du composé ternaire CuInSe_2 . La seconde étape, réalisée vers 550°C en l'absence de sélénium permet au gallium de diffuser dans l'épaisseur de la couche et de former le composé Cu(In,Ga)Se_2 . Cette même étape, réalisée en présence de sélénium, conduit à la formation de CuInSe_2 et à une forte accumulation du gallium vers la face arrière.

Finalement, une avancée importante a été réalisée dans le développement de ce nouveau procédé. L'étude de l'électrodépôt a permis une bonne compréhension du mécanisme global de dépôt. Certains aspects peuvent être plus amplement développés, afin de préciser plus finement le mécanisme, et la nature exacte des phases déposées. De même, les conditions de dépôt peuvent être optimisées afin de diminuer le gradient de composition et d'épaisseur entre le haut et le bas de l'échantillon. L'influence de l'ajout d'un électrolyte support concentré, permettant d'augmenter la densité de l'électrolyte, pourrait notamment être étudiée. La réalisation du dépôt sur une électrode placée verticalement dans le réacteur d'électrodépôt pourrait également permettre de s'affranchir de ce phénomène.

Les études sur la réduction ont été technologiquement limitées, le four utilisé ne permettant pas d'utiliser une concentration en hydrogène supérieure à 5 %. L'arrivée à l'IRDEP d'un nouveau dispositif de recuit, compatible avec des recuits sous 100 % d'hydrogène, devrait permettre une réduction complète et rapide du précurseur d'oxydes, sans la formation de GaMo_3 .

Enfin, l'application du procédé de sélénisation en plusieurs étapes, abordée lors de ce travail, sur les précurseur d'oxydes après réduction, devrait permettre l'obtention d'un composé Cu(In,Ga)Se_2 homogène. Ce procédé nécessite encore d'être optimisé. Son application dans un procédé de recuit rapide peut également être le sujet d'une nouvelle étude.

Cette étude a abordé les aspects principaux de la synthèse du Cu(In,Ga)Se_2 par électrodépôt d'oxyde, réduction et sélénisation. Une fois ces trois étapes optimisées, d'autres aspects devront être approfondis. Le rôle clé du sodium devra notamment être étudié, et une étape de sulfuration du Cu(In,Ga)Se_2 pourrait être nécessaire pour améliorer le rendement des cellules.

Bibliographie

- [1] *Solar Energy Perspectives*. International Energy Agency, 2011.
- [2] M. Agrawal, C. Bolman, S. Carnahan, B. Merewitz, G. Phipps, M. Rogol, S. Willhaus, and T. Xu, "Solar Annual 2012: The Next Wave." Photon Consulting, 2012.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 39)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 1, pp. 12–20, 2012.
- [4] Marketbuzz, "Annual World Photovoltaic Market Review," 2012.
- [5] "First Solar Sets Another World Record for CdTe Solar PV Efficiency (NASDAQ:FSLR)." [Online]. Available: <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?releaseid=639463>. [Accessed: 16-Oct-2012].
- [6] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. 7, pp. 894–897, 2011.
- [7] "MiaSolé Sets Efficiency Record for Solar on Flexible Substrate, Plus Recent PV Highs : Greentech Media." [Online]. Available: <http://www.greentechmedia.com/articles/read/MiaSole-Sets-Efficiency-Record-for-Solar-on-Flexible-Substrate-Plus-Recent>. [Accessed: 16-Oct-2012].
- [8] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency," *Science*, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634, 2011.
- [9] R. F. Service, "Outlook brightens for plastic solar cells," *Science*, vol. 332, pp. 293–293, 2011.
- [10] L. Ribeaucourt, "Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011.
- [11] U. P. Singh and S. P. Patra, "Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells," 2010.
- [12] F. Kessler, D. Herrmann, and M. Powalla, "Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480, pp. 491–498, 2005.
- [13] D. Rudmann, D. Brémaud, A. F. da Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogg, and A. N. Tiwari, "Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 55–60, Juin 2005.
- [14] K. Granath, M. Bodegård, and L. Stolt, "The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 60, no. 3, pp. 279–293, Jan. 2000.
- [15] F. Pianezzi, A. Chirilă, P. Blösch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, and A. N. Tiwari, "Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 3, pp. 253–259, 2012.
- [16] C. A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and 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, pp. 515–519, Juin 2005.

Bibliographie

- [17] "Nanosolar: Blog." [Online]. Available: <http://www.nanosolar.com/company/blog/nanosolar-achieves-171-%20aperture-efficiency-through-printed-cigs-process>. [Accessed: 19-Sep-2012].
- [18] Brémaud D. and Tiwari A.N., "Flexible Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells and Technologies," in *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milano, 2007.
- [19] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wächter, and M. Powalla, "Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates," *Thin Solid Films*, vol. 431, pp. 392–397, 2003.
- [20] K. Herz, F. Kessler, R. Wächter, M. Powalla, J. Schneider, A. Schulz, and U. Schumacher, "Dielectric barriers for flexible CIGS solar modules," *Thin solid films*, vol. 403, pp. 384–389, 2002.
- [21] G. Bilger, T. Voss, T. Schlenker, and A. Strohm, "High-temperature diffusion barriers from Si-rich silicon-nitride," *Surface and interface analysis*, vol. 38, no. 12–13, pp. 1687–1691, 2006.
- [22] C. Y. Shi, Y. Sun, Q. He, F. Y. Li, and J. C. Zhao, "Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless-steel substrates covered with ZnO diffusion barriers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 5, pp. 654–656, 2009.
- [23] M. Bodegård, J. Hedström, K. Granath, A. Rockett, and L. Stolt, "Na precursors for coevaporated Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic films," in *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Nice, France, 1995, p. 2080.
- [24] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari, "Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films," *Nature Materials*, 2011.
- [25] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, "Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 387–391, Mai 2003.
- [26] R. J. Matson, O. Jamjoum, A. D. Buonaquisti, P. E. Russell, L. L. Kazmerski, P. Sheldon, and R. K. Ahrenkiel, "Metal contacts to CuInSe₂," *Solar cells*, vol. 11, no. 3, pp. 301–305.
- [27] L. Assmann, J. C. Bernede, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, and M. Morsli, "Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties," *Applied Surface Science*, vol. 246, no. 1–3, pp. 159–166, 2005.
- [28] M. Powalla and B. Dimmler, "Scaling up issues of CIGS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 540–546, février 2000.
- [29] Menner, "Investigations on sputter-deposited molybdenum back contacts for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *13th EPVSC*, 1995.
- [30] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, and P. K. Predecki, "Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 260, no. 1, pp. 26–31, Mai 1995.
- [31] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bär, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J. D. Denlinger, K. Ramanathan, and R. Noufi, "Chemical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo/glass interfaces in thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6119–6122, Mai 2007.
- [32] K. Granath, L. Stolt, M. Bodegård, A. Rockett, and D. J. Schroeder, "Sodium in sputtered Mo back contacts for CIGSe devices: incorporation, diffusion, and relationship to oxygen," in *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, Spain, 1997, p. 1278.
- [33] A. Rockett, J. S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M. M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson, and B. Basol, "Na in selenized Cu(In,Ga)Se₂ on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances," *Thin Solid Films*, vol. 372, no. 1–2, pp. 212–217, Sep. 2000.

- [34] A. Rockett, K. Granath, S. Asher, M. M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol, V. Kapur, J. S. Britt, T. Gillespie, and C. Marshall, "Na incorporation in Mo and CuInSe₂ from production processes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 59, no. 3, pp. 255–264, Oct. 1999.
- [35] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada, "Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/ MoSe₂/Mo structure," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 209–215, Mar. 2001.
- [36] L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Savidand, and D. Lincot, "Synthesis of Cu(In,Ga)Se₂ absorber using one-step electrodeposition of Cu-In-Ga precursor," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7241–7244, 2010.
- [37] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, and 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 *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS*, 2003, vol. 763, pp. 275–280.
- [38] D. Abou-Ras, D. Mukherji, G. Kostorz, D. Brémaud, M. Kalin, D. Rudmann, M. Dobeli, and A. N. Tiwari, "Dependence of the MoSe₂ Formation on the Mo Orientation and the Na Concentration for Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells," in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2005, vol. 865, p. 287.
- [39] M. Kemell, M. Ritala, and M. Leskelä, "Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 30, no. 1, pp. 1–31, 2005.
- [40] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C. H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, and others, "Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, no. 6, pp. 411–433, 2010.
- [41] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Batzner, F. J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, "Development of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe solar cells," *Progress in Photovoltaics*, vol. 12, no. 2–3, pp. 93–112, 2004.
- [42] C. H. Fischer, M. Bär, T. Glatzel, I. Lauermann, and M. C. Lux-Steiner, "Interface engineering in chalcopyrite thin film solar devices," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 90, no. 10, pp. 1471–1485, 2006.
- [43] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise, "Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 739–747, décembre 2004.
- [44] S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi, and others, "Fabrication of wide-gap Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 87, no. 1, pp. 541–548, 2005.
- [45] Y. Hagiwara, T. Nakada, and A. Kunioka, "Improved J_{sc} in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 267–271, Mar. 2001.
- [46] B. Sang, K. Kushiya, D. Okumura, and O. Yamase, "Performance improvement of CIGS-based modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 237–245, Mar. 2001.
- [47] J. Rousset, F. Donsanti, P. Genevée, G. Renou, and D. Lincot, "High efficiency cadmium free Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells terminated by an electrodeposited front contact," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1544–1549, juin 2011.

Bibliographie

- [48] C. H. Chang, A. Davydof, B. J. Stanbery, and T. J. Anderson, "Thermodynamic Assessment of Cu-In-Se system and application to the thin film photovoltaics," in *Proceedings of the conference record of the 25th IEEE photovoltaics specialists conference*, 1996, pp. 849–849.
- [49] D. K. Suri, K. C. Nagpal, and G. K. Chadha, "X-ray study of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ solid solutions," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 22, no. 6, pp. 578–583, Dec. 1989.
- [50] B. Tell, J. Shay, H. Kasper, and R. Barns, "Valence-Band Structure of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ Alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 10, no. 4, pp. 1748–1750, 1974.
- [51] K. Zeaiter, Y. Llinares, and C. Llinarès, "Structural and photoluminescence study of the quaternary alloys system $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, no. 3, pp. 313–329, Mar. 2000.
- [52] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig, "Efficient CuInS_2 solar cells from a rapid thermal process (RTP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 159–166, Mar. 2001.
- [53] M. Saad, H. Riazi, E. Bucher, and M. C. LuxSteiner, "CuGaSe₂ solar cells with 9.7% power conversion efficiency," *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, vol. 62, no. 2, pp. 181–185, Feb. 1996.
- [54] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, "19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, no. 3, pp. 235–239, 2008.
- [55] P. Jackson, R. Würz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlötzer, G. Bilger, and J. H. Werner, "High quality baseline for high efficiency, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 15, no. 6, pp. 507–519, 2007.
- [56] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, and A. M. Hermann, "High-efficiency $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells made from $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ precursor films," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 2, pp. 198–200, 1994.
- [57] E. Romero, C. Calderón, P. Bartolo-Pérez, F. Mesa, and G. Gordillo, "Phase identification and AES depth profile analysis of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 3B, pp. 1050–1053, Sep. 2006.
- [58] M. Ganchev, J. Kois, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, and A. Tiwari, "Preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ layers by selenization of electrodeposited Cu-In-Ga precursors," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 325–327, juillet 2006.
- [59] B. M. Basol, V. K. Kapur, A. Halani, C. R. Leidholm, J. Sharp, J. R. Sites, A. Swartzlander, R. Matson, and H. Ullal, " $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films and solar cells prepared by selenization of metallic precursors," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, no. 4, pp. 2251–2256, 1996.
- [60] N. G. Dhere and K. W. Lynn, " $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin film solar cells by two-selenizations process using Se vapor," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41–42, pp. 271–279, Juin 1996.
- [61] V. Alberts, "Band gap engineering in polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ chalcopyrite thin films," *Materials Science and Engineering B*, vol. 107, no. 2, pp. 139–147, Mar. 2004.
- [62] G. M. Hanket, W. N. Shafarman, B. E. McCandless, and R. W. Birkmire, "Incongruent reaction of $\text{Cu}-(\text{InGa})$ intermetallic precursors in H_2Se and H_2S ," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, pp. 074922–10, Oct. 2007.
- [63] W. Kyoung Kim, G. M. Hanket, and W. N. Shafarman, "Ga homogenization by simultaneous $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ reaction of Cu-Ga-In precursor," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 235–238, Jan. 2011.

- [64] G. S. Chen, J. C. Yang, Y. C. Chan, L. C. Yang, and W. Huang, "Another route to fabricate single-phase chalcogenides by post-selenization of Cu-In-Ga precursors sputter deposited from a single ternary target," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1351–1355, Août 2009.
- [65] X. Chuan-Ming, S. Yun, Z. Lin, L. Feng-Yan, Z. Li, X. Yu-Ming, Z. Zhi-Qiang, and H. Qing, "Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells by Selenization of Metallic Precursors in an Ar Atmosphere," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 23, no. 8, pp. 2259–2261, Aug. 2006.
- [66] C.-Y. Su, W.-H. Ho, H.-C. Lin, C.-Y. Nieh, and S.-C. Liang, "The effects of the morphology on the CIGS thin films prepared by CuInGa single precursor," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 261–263, Jan. 2011.
- [67] R. Caballero, C. Guillén, M. T. Gutiérrez, and C. A. Kaufmann, "CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ based thin-film solar cells by the selenization of sequentially evaporated metallic layers," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 14, no. 2, pp. 145–153, 2006.
- [68] B. M. Basol, "Technique and apparatus for depositing layers of semiconductors for solar cell and module fabrication," U.S. Patent WO2007/056224.
- [69] J. Zank, M. Mehlin, and H. P. Fritz, "Electrochemical codeposition of indium and gallium for chalcopyrite solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 286, no. 1–2, pp. 259–263, Sep. 1996.
- [70] R. Friedfeld, R. P. Raffaele, and J. G. Mantovani, "Electrodeposition of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 58, no. 4, pp. 375–385, août 1999.
- [71] J. Kois, M. Ganchev, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, and A. N. Tiwari, "Electrodeposition of Cu-In-Ga thin metal films for Cu(In, Ga)Se₂ based solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 18, pp. 5948–5952, 2008.
- [72] L. Ribeaucourt, G. Savidand, D. Lincot, and E. Chassaing, "Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper-indium-gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 6628–6637, 2011.
- [73] H. Sugimoto, T. Yagioka, M. Nagahashi, Y. Yasaki, Y. Kawaguchi, T. Morimoto, Y. Chiba, T. Aramoto, Y. Tanaka, H. Hakuma, S. Kuriyagawa, and K. Kushiya, "Achievement of over 17% efficiency with 30x30cm²-sized Cu(InGa)(SeS)₂ submodules," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, 2011, pp. 3420–3423.
- [74] S. Aksu and M. Pinarbasi, "Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films," in *Proceeding of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Seattle, USA, 2011, pp. 310–314.
- [75] B. Basol, "Commercialization of High Efficiency Low Cost CIGS Technology Based on Electroplating: Final Technical Progress Report, 28 September 2007-30 June 2009," National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO., 2010.
- [76] 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, and O. Kerrec, "Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 725–737, Dec. 2004.
- [77] R. Scheer, "Open questions after 20 years of CuInS₂ research," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 5, pp. 507–511, 2012.
- [78] R. N. Bhattacharya, M.-K. Oh, and Y. Kim, "CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, no. 0, pp. 198–202, Mar. 2012.

Bibliographie

- [79] Y.-P. Fu, R.-W. You, and K.-K. Lew, "Electrochemical Properties of Solid-Liquid Interface of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Prepared by Electrodeposition with Various Gallium Concentrations," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 9, pp. E133–E138, 2009.
- [80] J. Liu, F. Liu, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, and Y. Liu, "Effects of sodium sulfamate on electrodeposition of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 651, no. 2, pp. 191–196, février 2011.
- [81] M. E. Calixto, K. D. Dobson, B. E. McCandless, and R. W. Birkmire, "Controlling Growth Chemistry and Morphology of Single-Bath Electrodeposited $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Thin Films for Photovoltaic Application," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 6, pp. G521–G528, Jun. 2006.
- [82] B. M. Basol, "Low cost techniques for the preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ absorber layers," *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 514–519, 2000.
- [83] V. K. [us] Kapur, B. M. [us] Basol, C. R. [us] Leidholm, and R. A. [us] Roe, "Oxide-based Method Of Making Compound Semiconductor Films And Making Related Electronic Devices," U.S. Patent US6127202 (A)03-Oct-2000.
- [84] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O. I. Asensio, I. S. . Technol, and C. A. Inglewood, "Non-vacuum printing process for CIGS solar cells on rigid and flexible substrates," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, 2002*, vol. 29, pp. 688–691.
- [85] C. P. Liu and C. L. Chuang, "Fabrication of CIGS nanoparticle-ink using ball milling technology for applied in CIGS thin films solar cell," *Powder Technology*, vol. 229, no. 0, pp. 78–83, Oct. 2012.
- [86] C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, and A. N. Tiwari, "Non-vacuum methods for formation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ thin film photovoltaic absorbers," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, no. 6, pp. 434–452, Sep. 2010.
- [87] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, and A. N. Tiwari, "Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, no. 0, pp. 486–490, juin 2005.
- [88] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, V. Deline, and A. G. Schrott, "A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device," *Advanced materials*, vol. 20, no. 19, pp. 3657–3662, 2008.
- [89] T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, and D. B. Mitzi, "Solution-processed $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ absorber yielding a 15.2% efficient solar cell," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*.
- [90] T. Theresa John, M. Mathew, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, and Y. Kashiwaba, " $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, no. 1, pp. 27–36, Oct. 2005.
- [91] "Caractérisation opto-électronique des dispositifs à base de CIGS." [Online]. Available: <http://www.cnrs-imn.fr/index.php/fr/themes-de-recherche-ceses/cellules-solaires-en-couches-minces-a-base-de-cigse/116-caracterisation-opto-electronique-des-dispositifs-a-base-de-cigs>. [Accessed: 24-Jan-2013].
- [92] H. Helgeson, D. Kirkham, and G. Flowers, "Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous-Electrolytes at High-Pressures and Temperatures .4. Calculation," *Am. J. Sci.*, vol. 281, no. 10, pp. 1249–1516, 1981.
- [93] E. H. Oelkers and H. C. Helgeson, "Triple-ion anions and polynuclear complexing in supercritical electrolyte solutions," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 727–738, Mar. 1990.
- [94] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution*. 1985.

- [95] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st Edition. W. M. Haynes, 2010.
- [96] T. L. Barr, "An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 82, no. 16, pp. 1801–1810, 1978.
- [97] J. F. Moulder, J. Chastain, and R. C. King, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Eden Prairie, MN, 1995.
- [98] T. L. Barr, "Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 9, no. 3, pp. 1793–1805, 1991.
- [99] C. Wagner, "Chemical-Shifts of Auger Lines, and Auger Parameter," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 291–300, 1975.
- [100] R. Scheer, A. Pérez-Rodríguez, and W. K. Metzger, "Advanced diagnostic and control methods of processes and layers in CIGS solar cells and modules," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, no. 6, pp. 467–480, 2010.
- [101] W. Witte, R. Kniese, and M. Powalla, "Raman investigations of Cu(In,Ga)Se₂ thin films with various copper contents," *Thin solid films*, vol. 517, no. 2, pp. 867–869, 2008.
- [102] "Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5." [Online]. Available: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. [Accessed: 27-Aug-2012].
- [103] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, and 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, pp. 53–57, 2003.
- [104] V. Kapur, R. Kemmerle, A. Bansal, J. Haber, J. Schmitzberger, P. Le, D. Guevarra, V. Kapur, and T. Stempien, "Manufacturing of 'ink based' CIGS solar cells/modules," in *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08*, 2008, pp. 1–5.
- [105] V. Kapur, A. Bansal, Z. Muntasser, J. Haber, A. Trivedi, D. Guevarra, and D. Draganova, "'Ink-based' CIGS solar cells on lightweight Titanium foil," in *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2009, pp. 001396–001398.
- [106] R. S. Jayashree and P. V. Kamath, "Nickel hydroxide electrodeposition from nickel nitrate solutions: mechanistic studies," *Journal of Power Sources*, vol. 93, no. 1–2, pp. 273–278, Février 2001.
- [107] R. Chaim, G. Stark, L. Gal-Or, and H. Bestgen, "Electrochemical ZrO₂ and Al₂O₃ coatings on SiC substrates," *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 23, pp. 6241–6248, 1994.
- [108] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot, "Temperature effects on ZnO electrodeposition," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 11, pp. 2239–2248, avril 2005.
- [109] S. Peulon and D. Lincot, "Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, p. 864, 1998.
- [110] T. Pauporté and D. Lincot, "Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 20, pp. 3345–3353, juin 2000.
- [111] T. Pauporté and D. Lincot, "Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—Mechanistic aspects," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 517, no. 1–2, pp. 54–62, décembre 2001.

Bibliographie

- [112] T. Mahalingam, V. S. John, M. Raja, Y. K. Su, and P. J. Sebastian, "Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 88, no. 2, pp. 227–235, Juillet 2005.
- [113] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, and H. Minoura, "Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths," *Thin Solid Films*, vol. 451–452, pp. 166–169, Mar. 2004.
- [114] R. Janes, P. M. S. Monk, R. D. Partridge, and S. B. Hall, "Electrodeposition of thin-film rare-earth-metal oxocuprates," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6, p. 183, 1996.
- [115] M. Shirkhazadeh, "Bioactive calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 10, no. 23, pp. 1415–1417, 1991.
- [116] G. H. . Therese and P. V. Kamath, "Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides," *Chemistry of materials*, vol. 12, no. 5, pp. 1195–1204, 2000.
- [117] M. Nobial, O. Devos, O. R. Mattos, and B. Tribollet, "The nitrate reduction process: A way for increasing interfacial pH," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 600, no. 1, pp. 87–94, février 2007.
- [118] E. Chassaing and D. Lincot, "Method for Preparing an Absorber Thin Film for Photovoltaic Cells," U.S. Patent WO/2011/11076316-Sep-2011.
- [119] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 1974.
- [120] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, vol. 2. Wiley New York, 1980.
- [121] J. Auffredic, D. Louer, and M. Louer, "Topotactic Thermal-Decomposition of Copper Hydroxynitrate - Thermodynamics and Structure," *J. Therm. Anal.*, vol. 16, no. 2, pp. 329–340, 1979.
- [122] I. Schildermans, J. Mullens, B. J. Van der Veken, J. Yperman, D. Franco, and L. C. Van Poucke, "Preparation and thermal decomposition of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$," *Thermochimica Acta*, vol. 224, no. 0, pp. 227–232, Sep. 1993.
- [123] H. Tanaka and S. Terada, "Preparation and Thermal-Decomposition of Synthetic Gerhardtite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$," *J. Therm. Anal.*, vol. 39, no. 8–9, pp. 1011–1018, Sep. 1993.
- [124] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, and J. Barbier, "Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt–Cu/Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction," *Journal of Catalysis*, vol. 198, no. 2, pp. 309–318, Mar. 2001.
- [125] S. Hörold, K.-D. Vorlop, T. Tacke, and M. Sell, "Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water," *Catalysis Today*, vol. 17, no. 1–2, pp. 21–30, mai 1993.
- [126] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, and T. Kajiuchi, "Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 11, no. 1, pp. 81–98, décembre 1996.
- [127] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, and K.-D. Vorlop, "Improving the catalytic nitrate reduction," *Catalysis Today*, vol. 55, no. 1–2, pp. 79–90, Jan. 2000.
- [128] J. Warna, I. Turunen, T. Salmi, and T. Maunula, "Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 24B, pp. 5763–5773, 1994.
- [129] C. Polatides and G. Kyriacou, "Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes - reaction kinetics on bronze cathode," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, pp. 421–427, May 2005.

- [130] K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadílková, and H. Bergmann, "Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 31, no. 11, pp. 1185–1193, 2001.
- [131] G. E. Dima, A. C. A. de Vooy, and M. T. M. Koper, "Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 554–555, no. 0, pp. 15–23, Sep. 2003.
- [132] J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton, and M. F. Cardosi, "Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode," *The Analyst*, vol. 125, no. 4, pp. 737–742, 2000.
- [133] D. Pletcher and Z. Poorabedi, "The reduction of nitrate at a copper cathode in aqueous acid," *Electrochimica Acta*, vol. 24, no. 12, pp. 1253–1256, décembre 1979.
- [134] D. Reyter, D. Bélanger, and L. Roué, "Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 20, pp. 5977–5984, Août 2008.
- [135] A. C. A. de Vooy, R. . van Santen, and J. A. . van Veen, "Electrocatalytic reduction of NO_3^- on palladium/copper electrodes," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 154, no. 1–2, pp. 203–215, Mar. 2000.
- [136] O. Ghodbane, M. Sarrazin, L. Roue, and D. Belanger, "Electrochemical reduction of nitrate on pyrolytic graphite-supported Cu and Pd-Cu electrocatalysts," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 6, pp. F117–F123, 2008.
- [137] N. G. Carpenter and D. Pletcher, "Amperometric method for the determination of nitrate in water," *Analytica Chimica Acta*, vol. 317, no. 1–3, pp. 287–293, décembre 1995.
- [138] N. Aouina, H. Cachet, C. Debiemme-chouvy, and T. T. M. Tran, "Insight into the electroreduction of nitrate ions at a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 24, pp. 7341–7345, Oct. 2010.
- [139] G. E. Badea, "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 996–1001, Jan. 2009.
- [140] S. Cattarin, "Electrochemical reduction of nitrogen oxyanions in 1 M sodium hydroxide solutions at silver, copper and CuInSe_2 electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 22, pp. 1077–1081, Nov. 1992.
- [141] D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Bélanger, and L. Roué, "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 596, no. 1, pp. 13–24, Oct. 2006.
- [142] J. Christophe, V. Tsakova, and C. Buess-Herman, "Electroreduction of Nitrate at Copper Electrodes and Copper-PANI Composite Layers," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 221, pp. 1123–1136, Oct. 2007.
- [143] M. Neurock, R. A. van Santen, W. Biemolt, and A. P. J. Jansen, "Atomic and Molecular Oxygen as Chemical Precursors in the Oxidation of Ammonia by Copper," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 15, pp. 6860–6872, 1994.
- [144] H. Yang, Z. Yang, H. Liang, L. Liu, J. Guo, and Y. Yang, "Solvothermal synthesis of $\text{In}(\text{OH})_3$ nanorods and their conversion to In_2O_3 ," *Materials Letters*, vol. 64, no. 13, pp. 1418–1420, 2010.
- [145] W.-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, D.-D. Lee, and N. Yamazoe, "Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 46, no. 2, pp. 139–145, février 1998.

Bibliographie

- [146] A. Gurlo, M. Ivanovskaya, A. Pfau, U. Weimar, and W. Göpel, "Sol-gel prepared In_2O_3 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 307, no. 1–2, pp. 288–293, Oct. 1997.
- [147] D. Chu, Y. Masuda, T. Ohji, and K. Kato, "Shape-Controlled Growth of $\text{In}(\text{OH})_3/\text{In}_2\text{O}_3$ Nanostructures by Electrodeposition," *Langmuir*, 2010.
- [148] W. H. Ho and S. K. Yen, "Preparation and characterization of indium oxide film by electrochemical deposition," *Thin Solid Films*, vol. 498, no. 1–2, pp. 80–84, Mar. 2006.
- [149] S. Fujihara, Y. Shibata, and E. Hosono, "Chemical Deposition of Rodlike GaOOH and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Films Using Simple Aqueous Solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 11, p. C764, 2005.
- [150] H.-S. Qian, P. Gunawan, Y.-X. Zhang, G.-F. Lin, J.-W. Zheng, and R. Xu, "Template-Free Synthesis of Highly Uniform $\alpha\text{-GaOOH}$ Spindles and Conversion to $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, no. 4, pp. 1282–1287, Apr. 2008.
- [151] A. C. Taş, P. J. Majewski, and F. Aldinger, "Synthesis of Gallium Oxide Hydroxide Crystals in Aqueous Solutions with or without Urea and Their Calcination Behavior," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 6, pp. 1421–1429, 2002.
- [152] F. Bocheran, "Etude du dépôt de couches minces d'oxyde de gallium (Ga_2O_3) par voie électrochimique en solution aqueuse," Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (U.R.A. 216 du C.N.R.S), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Stage de DEA, 1995.
- [153] D. Pletcher and S. Sotiropoulos, "Cathodic reduction of oxygen in water and media of low ionic strength," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 91, no. 3, p. 457, 1995.
- [154] S.-E. Bae, K. L. Stewart, and A. A. Gewirth, "Nitrate Adsorption and Reduction on $\text{Cu}(100)$ in Acidic Solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 33, pp. 10171–10180, Aug. 2007.
- [155] S.-E. Bae and A. A. Gewirth, "Differential reactivity of $\text{Cu}(111)$ and $\text{Cu}(100)$ during nitrate reduction in acid electrolyte," *Faraday Discussions*, vol. 140, p. 113, 2009.
- [156] J. B. Cotton and I. R. Scholes, "Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors For Copper," *British Corrosion Journal*, vol. 2, no. 1, pp. 1–5, Jan. 1967.
- [157] S. S. El-Egamy, K. M. Ismail, and W. A. Badawy, "Corrosion behaviour of copper in acidic nitrate solutions," *Corrosion Prevention and Control*, vol. 51, no. 3, pp. 89–97, 2004.
- [158] K. Nishimura, K. Machida, and M. Enyo, "On-line mass spectroscopy applied to electroreduction of nitrite and nitrate ions at porous Pt electrode in sulfuric acid solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 36, no. 5–6, pp. 877–880, 1991.
- [159] A. W. Davies, A. Lohstroh, M. E. Özsan, and P. J. Sellin, "Spatial uniformity of electron charge transport in high resistivity CdTe ," *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, vol. 546, no. 1–2F, pp. 192–199, 2005.
- [160] N. Aouina, "Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur électrode de cuivre, en milieu neutre: Apport à la compréhension du mécanisme réactionnel.," 2010.
- [161] E. Filimonov and A. Shcherbakov, "Catalytic effect of copper ions on nitrate reduction," *Protection of metals*, vol. 40, no. 3, pp. 280–285, 2004.
- [162] S. Kariuki and H. D. Dewald, "Polarographic determination of diffusion coefficient values of $\text{In}(\text{III})$ in potassium chloride and nitrate supporting electrolytes," *Talanta*, vol. 44, no. 10, pp. 1765–1771, Oct. 1997.

- [163] S. Kariuki and H. D. Dewald, "Diffusion coefficients of gallium(III) in potassium nitrate and potassium chloride supporting electrolytes," *Electroanalysis*, vol. 9, no. 3, pp. 231–234, 1997.
- [164] D. M. Adams, *Metal-ligand and related vibrations: A critical survey of the infrared and Raman spectra of metallic and organometallic compounds*. Edward Arnold, 1967.
- [165] X. Liu, G. Qiu, Y. Zhao, N. Zhang, and R. Yi, "Gallium oxide nanorods by the conversion of gallium oxide hydroxide nanorods," *Journal of alloys and compounds*, vol. 439, no. 1, pp. 275–278, 2007.
- [166] M. Ristić, S. Popović, and S. Musić, "Application of sol–gel method in the synthesis of gallium(III)-oxide," *Materials Letters*, vol. 59, no. 10, pp. 1227–1233, avril 2005.
- [167] J. J. Yang, Y. Zhao, and R. L. Frost, "Infrared and infrared emission spectroscopy of gallium oxide alpha-GaO(OH) nanostructures," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 74, no. 2, pp. 398–403, 2009.
- [168] Y. Zhao, R. L. Frost, J. Yang, and W. N. Martens, "Size and Morphology Control of Gallium Oxide Hydroxide GaO(OH), Nano- to Micro-Sized Particles by Soft-Chemistry Route without Surfactant," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 10, pp. 3568–3579, Mar. 2008.
- [169] H. Zhao, H. Dong, L. Zhang, X. Wang, and H. Yang, "Controlled synthesis and photocatalytic properties of porous hollow In₂O₃ microcubes with different sizes," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, no. 3, pp. 921–931, Nov. 2011.
- [170] A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, and P. Lu, "Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition," *Vacuum*, vol. 83, no. 6, pp. 927–930, février 2009.
- [171] W. Kautek, M. Geuss, M. Sahre, P. Zhao, and S. Mirwald, "Multi-method analysis of the metal/electrolyte interface: Scanning force microscopy (SFM), quartz microbalance measurements (QMB), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and grazing incidence x-ray diffractometry (GIXD) at a polycrystalline copper electrode," *Surf. Interface Anal.*, vol. 25, no. 7–8, pp. 548–560, Jul. 1997.
- [172] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, and Y. R. Shen, "Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 15, pp. 2313–2316, avril 1993.
- [173] J. R. Ferraro, *LOW-FREQUENCY VIBRATIONS OF INORGANIC AND COORDINATION COMPOUNDS*. 1971.
- [174] H. Wijnja and C. P. Schulthess, "ATR–FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged γ -Al₂O₃/water interface," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 55, no. 4, pp. 861–872, avril 1999.
- [175] H. Niu, Q. Yang, and K. Tang, "A new route to copper nitrate hydroxide microcrystals," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 135, no. 2, pp. 172–175, Nov. 2006.
- [176] P. Ramamurthy and E. A. Secco, "Studies on Metal Hydroxy Compounds .12. Thermal Analyses, Decomposition Kinetics, and Infrared Spectra of Copper Basic Oxysalts," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 48, no. 22, p. 3510–8, 1970.
- [177] V. K. Kapur, M. Fisher, and R. Roe, "Nanoparticle Oxides Precursor Inks for Thin film Copper Indium Gallium Selenide (CIGS) Solar Cells," in *MRS Proceedings*, 2001, vol. 668, p. H2.6.
- [178] V. K. Kapur, M. Fisher, and R. Roe, "Fabrication of Light Weight Flexible CIGS Solar Cells for Space Power Applications," in *MRS Proceedings*, 2001, vol. 668, p. H3.5.

Bibliographie

- [179] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O. Asensio, and N. Shigeoka, "Non-vacuum processing of CIGS solar cells on flexible polymeric substrates," in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, vol. 1, pp. 465–468.
- [180] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed. Springer-Verlag, 1991.
- [181] C. Broussillou, "Relations traitement thermique – phases – adhérence dans les couches minces constituant les cellules photovoltaïques $\text{CuIn}(\text{Sx}, \text{Se}_{1-x})_2$ Electro-déposées (CISEL)," Thèse de doctorat, [s.n.], 2011.
- [182] W. Keppner, T. Klas, W. Körner, R. Wesche, and G. Schatz, "Compound Formation at Cu-In Thin-Film Interfaces Detected by Perturbed γ - γ Angular Correlations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 21, pp. 2371–2374, mai 1985.
- [183] N. Orbey, R. W. Birkmire, T. W. Russell, and G. A. Jones, "Copper-indium alloy transformations," *Journal of phase equilibria*, vol. 21, no. 6, pp. 509–513, 2000.
- [184] V. Alberts, J. H. Schön, and E. Bucher, "Improved material properties of polycrystalline CuInSe_2 prepared by rapid thermal treatment of metallic alloys in $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 12, p. 6881, 1998.
- [185] G. M. Hanket, R. Kamada, W. K. Kim, and W. N. Shafarman, "Effect of reaction temperature on $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$ formation by a sequential $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ precursor reaction process," in *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego, 2008, pp. 1–5.
- [186] A. Hölzing, R. Schurr, S. Jost, J. Palm, K. Deseler, P. Wellmann, and R. Hock, "The influence of gallium on phase transitions during the crystallisation of thin film absorber materials $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ investigated by in-situ X-ray diffraction," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7197–7200, 2011.
- [187] M. Purwins, R. Enderle, M. Schmid, P. Berwian, G. Müller, F. Hergert, S. Jost, and R. Hock, "Phase relations in the ternary Cu-Ga-In system," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5895–5898, Mai 2007.
- [188] P. R. Subramanian and D. E. Laughlin, "Cu-Ga (Copper-Gallium)," *Binary Alloy Phase Diagrams*, pp. 1410–1412, 1994.
- [189] J.-B. Li, L. N. Ji, J. K. Liang, Y. Zhang, J. Luo, C. R. Li, and G. H. Rao, "A thermodynamic assessment of the copper-gallium system," *Calphad*, vol. 32, no. 2, pp. 447–453, Juin 2008.
- [190] T. J. Anderson and I. Ansara, "The Ga-In (Gallium-Indium) System," *Journal of phase equilibria*, vol. 12, no. 1, pp. 64–72, 1991.
- [191] H. J. Chun, Y. S. Choi, S. Y. Bae, H. C. Choi, and J. Park, "Single-crystalline gallium-doped indium oxide nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 3, pp. 461–463, Jul. 2004.
- [192] M. Bodegård, K. Granath, L. Stolt, and A. Rockett, "The behaviour of Na implanted into Mo thin films during annealing," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 58, no. 2, pp. 199–208, Jun. 1999.
- [193] J. Bekker, V. Alberts, and M. J. Witcomb, "Influence of selenization techniques on the reaction kinetics of chalcopyrite thin films," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 40–43, mai 2001.
- [194] K. Kim, G. M. Hanket, T. Huynh, and W. N. Shafarman, "Three-step $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$ reaction of Cu-In-Ga precursors for controlled composition and adhesion of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 8, pp. 083710–083710–8, Apr. 2012.

- [195] J. R. Botha, S. A. Schumacher, A. W. R. Leitch, and V. Alberts, "Homogeneity of single phase Cu(In,Ga)Se₂ produced by selenisation of metal precursors: An optical investigation," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 316–319, Juillet 2006.
- [196] C. Guillén and J. Herrero, "Semiconductor CuInSe₂ formation by close-spaced selenization processes in vacuum," *Vacuum*, vol. 67, no. 3–4, pp. 659–664, Sep. 2002.
- [197] S. Ahn, K. H. Kim, J. H. Yun, and K. H. Yoon, "Effects of selenization conditions on densification of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films prepared by spray deposition of CIGS nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 11, pp. 113533–113533–7, Jun. 2009.
- [198] S.-Y. Hsiao, P.-C. Yang, H.-C. Ni, K.-Y. Yen, C.-H. Chiu, P.-S. Lin, H.-J. Chen, C.-H. Wu, S.-C. Liang, G.-Y. Ni, F.-W. Jih, C.-D. Chiang, and J.-R. Gong, "Characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ Films Prepared by Atmospheric Pressure Selenization of Cu-In-Ga Precursors Using Di-tert-Butylselenide as Se Source," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, pp. H378–H383, avril 2012.
- [199] A. H. Jahagirdar, N. G. Dhere, S. S. Kulkarni, A. A. Kadam, J. S. Shirolkar, H. Moutinho, and B. To, "Preparation and properties of CIGS and CIGSS thin films using DESe as a selenium source and H₂S as sulfur source," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE*, 2005, pp. 414–417.
- [200] M. Tahashi, K. Iinuma, H. Goto, K. Yoshino, M. Takahashi, and T. Ido, "Effect of Dimethylselenium Supply Rate on Growth of Cu(In,Ga)Se₂ Films," *IEICE TRANSACTIONS on Electronics*, vol. E95–C, no. 7, pp. 1304–1306, Jul. 2012.
- [201] H. Fritz and P. Chatziagorastou, "A new electrochemical method for selenization of stacked CuIn layers and preparation of CuInSe₂ by thermal annealing," *Thin solid films*, vol. 247, no. 1, pp. 129–133, 1994.
- [202] A. K. Graham, H. L. Pinkerton, and H. J. Boyd, "Electrodeposition of amorphous selenium," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 106, no. 8, pp. 651–654, 1959.
- [203] S. Taunier, D. Lincot, J. F. Guillemoles, N. Naghavi, and D. Guimard, *Sulfurization and Selenization of Electrodeposited Cigs Films by Thermal Annealing*. Google Patents, 2006.
- [204] D. Chakrabarti and D. Laughlin, "The Cu–Se (Copper-Selenium) system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 2, no. 3, pp. 305–315, 1981.
- [205] H. Okamoto, "In-Se (Indium-Selenium)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25, no. 2, pp. 201–201, 2004.
- [206] H. Okamoto, "Ga-Se (Gallium-Selenium)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 30, no. 6, pp. 658–658, 2009.
- [207] A. Brummer, V. Honkimäki, P. Berwian, V. Probst, J. Palm, and 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, no. 1–2, pp. 297–307, Août 2003.
- [208] F. Hergert, R. Hock, A. Weber, M. Purwins, J. Palm, and V. Probst, "In situ investigation of the formation of Cu(In,Ga)Se₂ from selenised metallic precursors by X-ray diffraction--The impact of Gallium, Sodium and Selenium excess," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, no. 11, pp. 1903–1907, Nov. 2005.
- [209] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, and M. Purwins, "A crystallographic description of experimentally identified formation reactions of Cu(In,Ga)Se₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 8, pp. 2394–2415, Août 2006.
- [210] V. Alberts, J. H. Schon, and E. Bucher, "Material properties and growth mechanism of CuInSe₂ prepared by H₂Se treatment of metallic alloys," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 10, no. 7, pp. 469–474, 1999.

Bibliographie

- [211] R. Caballero and C. Guillén, "Comparative studies between Cu-Ga-Se and Cu-In-Se thin film systems," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 107–111, février 2002.
- [212] M. Purwins, A. Weber, P. Berwian, G. Müller, F. Hergert, S. Jost, and R. Hock, "Kinetics of the reactive crystallization of CuInSe₂ and CuGaSe₂ chalcopyrite films for solar cell applications," *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, no. 2, pp. 408–413, Jan. 2006.
- [213] W. Liu, J.-G. Tian, Q. He, F.-Y. Li, C.-J. Li, and Y. Sun, "In-situ electrical resistance measurement of the selenization process in the CuInGa-Se system," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 1, pp. 244–250, Oct. 2010.
- [214] W. K. Kim, E. A. Payzant, S. Kim, S. A. Speakman, O. D. Crisalle, and T. J. Anderson, "Reaction kinetics of CuGaSe₂ formation from a GaSe/CuSe bilayer precursor film," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 12, pp. 2987–2994, juin 2008.
- [215] W. K. Kim, E. A. Payzant, T. J. Anderson, and O. D. Crisalle, "In situ investigation of the selenization kinetics of Cu-Ga precursors using time-resolved high-temperature X-ray diffraction," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5837–5842, Mai 2007.
- [216] M. Marudachalam, R. Birkmire, J. M. Schultz, and yokimcus, "Characterization of Cu-In-Ga precursors used to form Cu(In,Ga)Se₂ films," in *Proceedings of the 24th IEEE PVSC*, 1994, pp. 234–237.
- [217] M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman, and J. M. Schultz, "Preparation of homogeneous Cu(InGa)Se₂ films by selenization of metal precursors in H₂Se atmosphere," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 26, pp. 3978–3980, Décembre 1995.
- [218] M. Marudachalam, R. W. Birkmire, H. Hichri, J. M. Schultz, A. Swartzlander, and M. M. Al-Jassim, "Phases, morphology, and diffusion in CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 6, pp. 2896–2905, 1997.
- [219] V. Alberts, "Deposition of single-phase Cu(In,Ga)Se₂ thin films by a novel two-stage growth technique," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 19, no. 1, pp. 65–69, 2004.
- [220] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, and J. Palm, "A thermodynamical approach to the formation reactions of sodium-doped Cu(In,Ga)Se₂," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 147–152, Juillet 2006.
- [221] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, and H. W. Schock, "Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 161–166, Février 2000.
- [222] O. Lundberg, "Band Gap Profiling and High Speed Deposition of Cu (In,Ga)Se₂ for Thin Film Solar Cells," *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*, vol. 903, 2003.
- [223] O. Lundberg, J. Lu, A. Rockett, M. Edoff, and L. Stolt, "Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, no. 9–10, pp. 1499–1504, Sep. 2003.
- [224] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, "Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 118–122, Mai 2001.
- [225] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F. V. Kurdesau, A. N. Tiwari, and M. Döbeli, "Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 433–438, Juin 2005.
- [226] X. Zhu, Z. Zhou, Y. Wang, L. Zhang, A. Li, and F. Huang, "Determining factor of MoSe₂ formation in Cu(In,Ga)Se₂ solar Cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 101, no. 0, pp. 57–61, 2012.

- [227] L. Kaupmees, M. Altosaar, O. Volobujeva, and P. Barvinschi, "Study of Mo selenisation process on different Mo substrates," in *3rd Nordic PV Conference*, Tallinn, Estonia, 2009, p. 46.
- [228] A. Jäger-Waldau, M. Lux-Steiner, R. Jäger-Waldau, R. Burkhardt, and E. Bucher, "Composition and morphology of MoSe₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 189, no. 2, pp. 339–345, 1990.
- [229] W. Witte, R. Kniese, A. Eicke, and 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.
- [230] P. J. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, and J. H. Werner, "Formation of transparent and ohmic ZnO:Al/MoSe₂ contacts for bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and tandem structures," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 67–70, Juin 2005.

Annexe A. Résistance des électrolytes

La conductivité des principaux électrolytes étudiés dans ce manuscrit a été calculée à partir de l'équation (Eq. II-29). La résistance de ces électrolytes a ensuite été calculée à partir de l'équation (Eq. II-27) pour l'électrode à disque tournant, et à partir de l'équation (Eq. II-28) pour l'électrode carrée fixe. Les résultats sont regroupés dans le Tableau A-1.

Tableau A-1 : Conductivité et résistance électrolytique de divers électrolytes.

Type électrolyte	Concentration (mM)							κ (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)	Résistance sur EDT de diamètre égal à...		Résistance électrode fixe (d ~ 3 cm)
	Na ⁺	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	Cu ²⁺	In ³⁺	Ga ³⁺	H ⁺		0,8 cm	0,4 cm	Surface = (2,5x2,5) cm ²
NO ₃ ⁻	100	100	-	-	-	-	16	1,77.10 ⁻²	35,33	47,10	27,13
ClO ₄ ⁻	100	-	100	-	-	-	16	2,39.10 ⁻²	26,17	34,89	20,10
NO ₃ /ClO ₄ ⁻	200	100	100	-	-	-	16	2,94.10 ⁻²	21,24	28,32	16,31
Cu-NO ₃ ⁻	100	120	-	10	-	-	16	2,02.10 ⁻²	30,95	41,27	23,77
In-NO ₃ ⁻	100	130	-	-	10	-	16	2,16.10 ⁻²	28,89	38,52	22,19
Ga-NO ₃ ⁻	100	130	-	-	-	10	16	2,16.10 ⁻²	28,89	38,52	22,19
In/Cu = 0,5	100	135	-	10	5	-	16	2,22.10 ⁻²	28,20	37,60	21,66
In/Cu = 1	100	150	-	10	10	-	16	2,41.10 ⁻²	25,90	34,53	19,89
In/Cu = 1,5	100	165	-	10	15	-	16	2,61.10 ⁻²	23,94	31,92	18,39
In/Cu = 2	100	180	-	10	20	-	16	2,81.10 ⁻²	22,26	29,68	17,10
Ga/Cu = 0,5	100	135	-	10	-	5	16	2,22.10 ⁻²	28,20	37,60	21,66
Ga/Cu = 1	100	150	-	10	-	10	16	2,41.10 ⁻²	25,90	34,53	19,89
Ga/Cu = 1,5	100	165	-	10	-	15	16	2,61.10 ⁻²	23,94	31,92	18,39
Ga/Cu = 2	100	180	-	10	-	20	16	2,81.10 ⁻²	22,26	29,68	17,10

Annexe B. Contrôle de la formation de MoSe₂

Lors du recuit sélénisant, une couche de MoSe₂ se forme à l'interface CIGS/Mo. La formation de cette couche est favorisée en particulier par la température et la durée de recuit. Lors des différentes études sur la sélénisation réalisée dans le Chapitre V, une réaction excessive du sélénium avec le Mo a été remarquée pour de nombreux échantillons, conduisant à la formation d'une couche épaisse de 1 à 3 µm de MoSe₂, et dans certains cas, à la disparition presque totale de la couche de Mo. L'épaisseur excessive de MoSe₂ et la diminution importante de l'épaisseur de Mo peuvent conduire à la détérioration de la cellule, notamment en augmentant la résistance série.

Le but de cette étude est d'améliorer le contrôle de cette réaction en travaillant sur l'ingénierie du molybdène.

1. Conditions expérimentales

Cette étude a été réalisée sur une couche de molybdène de 700 nm d'épaisseur déposée sur du verre sodocalcique (Mo/Verre), et fournie par Saint-Gobain Recherche. L'influence d'un Traitement Thermique Oxydant a été étudiée sur la formation de MoSe₂. Il consiste à recuire l'échantillon à 500°C pendant 20 minutes, en remplaçant l'argon par de l'air pendant une durée contrôlée entre 1 et 60 secondes (1-3-5-7-10-15-30-60 secondes). Ces recuits ont été réalisés dans le four tubulaire.

Afin de déterminer l'influence du Traitement Thermique sur la sélénisation, chaque échantillon a été sélénié après le Traitement Thermique, et les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour un échantillon de référence, sélénié directement. La sélénisation consiste en un recuit rapide à 650°C en une minute sous atmosphère de sélénium.

Les échantillons ont été caractérisés par des observations MEB et des analyses EDX, des analyses DRX et des mesures de résistance carrée. Les épaisseurs des différentes couches ont notamment été mesurées par MEB.

2. Sélénisation de la couche de Mo sans prétraitement thermique

La Figure B-1 montre des images en section de l'échantillon Mo/Verre avant et après sélénisation. Les diffractogrammes de rayons X correspondant sont représentés sur la Figure B-2. Après sélénisation, la majeure partie de Mo (environ 550 nm sur 700 nm) a réagi avec le sélénium, formant une couche de 2,3 µm de MoSe₂. Le diffractogramme enregistré après sélénisation présente les réflexions correspondant aux plans de diffraction (100) et (110) du MoSe₂, indiquant une orientation préférentielle selon l'axe c du MoSe₂. Les feuillettes Se-Mo-Se sont donc perpendiculaires à la surface de Mo, ce qui est typique pour une croissance à une température supérieure à 500°C¹. La formation

d'une épaisseur de MoSe₂ supérieure à 2 μm est expliquée par une température de sélénisation très élevée.

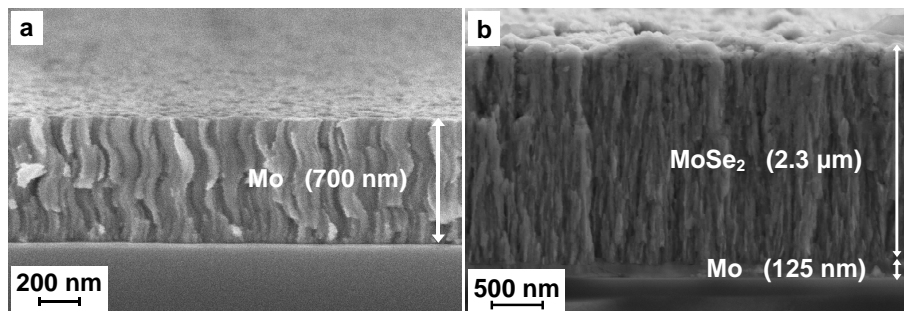


Figure B-1 : Micrographie MEB de la section de l'échantillon Mo/Verre avant (a) et après sélénisation (b).

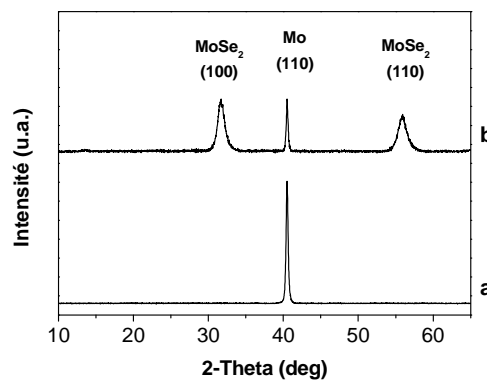


Figure B-2 : Diffractogramme de l'échantillon Mo/Verre avant (a) et après sélénisation (b).

3. Effet d'un Traitement Thermique Oxydant sur la sélénisation

3.1. Oxydation thermique de la surface de Mo

L'oxydation de la surface de Mo est réalisée lors d'un recuit sous argon à 500°C pendant 20 minutes. Afin d'obtenir différentes épaisseurs d'oxydes, l'atmosphère d'argon a été remplacée par de l'air pendant 1 à 60 secondes. L'aspect de la surface des échantillons après 5 et 60 secondes d'oxydation est présenté sur la Figure B-3-a et Figure B-3-b, respectivement.

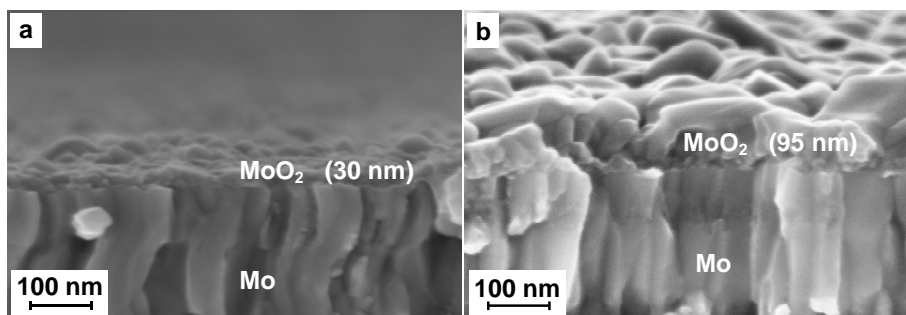


Figure B-3 : Micrographie MEB de la section de l'échantillon Mo/Verre après 5 secondes (a) et 60 secondes d'oxydation (b), conduisant à 30 nm et 95 nm d'oxyde, respectivement.

L'évolution des diffractogrammes pour différentes durées d'oxydation est présentée sur la Figure B-4. Dans chaque cas, le composé MoO₂ de symétrie monoclinique est identifié. Le composé MoO₃ n'est présent que pour des durées d'oxydation dépassant plusieurs minutes (ce résultat n'est pas présenté ici).

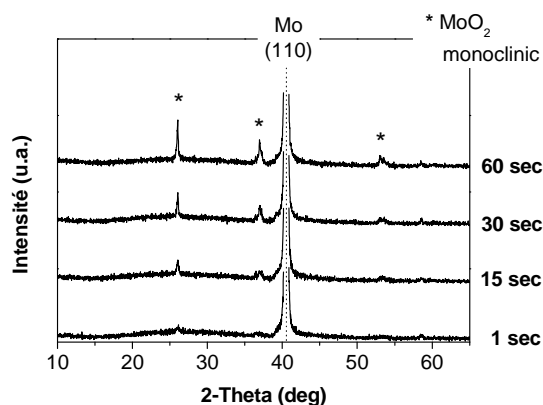


Figure B-4 : Evolution des diffractogrammes des échantillons oxydés pour différentes durées d'oxydation.

L'évolution de l'épaisseur des couches de MoO₂ formées en fonction de la durée d'oxydation est présentée sur la Figure B-5. Celle-ci augmente avec la durée d'oxydation, conformément aux observations faites en DRX (Figure B-4). Malgré l'incertitude sur la durée d'oxydation (environ 1 seconde) et l'incertitude sur l'épaisseur de MoO₂ mesurée au MEB, un profil parabolique est observé (Figure B-5). Ce type de profil indique que la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains ou d'autres passages présents dans la couche d'oxyde déjà formée. Ceci explique la diminution de la vitesse d'oxydation avec l'épaisseur de la couche de MoO₂². D'après cette figure, le coefficient de diffusion D de l'oxygène dans l'oxyde MoO₂ peut être estimé par la formule suivante :

$$\langle d \rangle = \sqrt{2D \times t_{oxydation}} \quad (\text{Eq. B-1})$$

Où $\langle d \rangle$ est la valeur moyenne de la longueur de diffusion donnée par l'épaisseur de la couche de MoO₂, et $t_{oxydation}$ est la durée d'oxydation. Dans cette expérience, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le MoO₂ à 500°C a été estimé à $7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour ce type de Mo déposé par

pulvérisation cathodique. La même expérience a été réalisée sur d'autres types de Mo et les différentes valeurs de D estimées sont comprises entre 10^{-12} et 10^{-13} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, montrant une forte influence des paramètres de dépôt du Mo sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le MoO_2 .

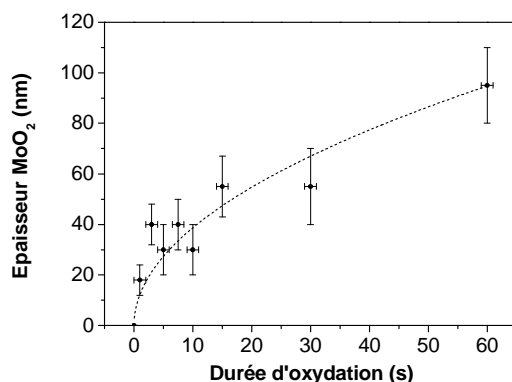


Figure B-5 : Evolution de l'épaisseur de MoO_2 formée à la surface de Mo en fonction de la durée d'oxydation à 500°C .

3.2. Sélénisation du Mo oxydé

L'aspect des échantillons après 10 et 60 secondes de Traitement thermique Oxydant et après sélénisation est présenté sur la Figure B-6-a et Figure B-6-b, respectivement. L'aspect et l'épaisseur des différentes couches sont similaires avant et après sélénisation, mais des plaquettes apparaissent sur la surface de certains échantillons. Leur taille et leur nombre diminuent avec la durée d'oxydation, puis disparaissent. D'après les analyses EDS, ces plaquettes sont composées de Mo et Se.

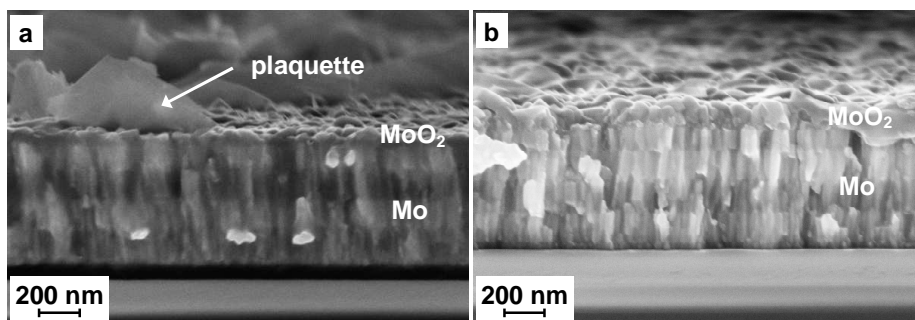


Figure B-6 : Micrographie MEB de la section de l'échantillon Mo/Verre après Traitement Thermique Oxydant pendant 10 secondes (a) et 60 secondes (b), puis sélénisation à 650°C . Des plaquettes composées de Mo et Se sont identifiées sur le premier échantillon.

Les diffractogrammes des échantillons oxydés puis séléniés sont présentés sur la Figure B-7. Ils sont similaires à ceux observés avant oxydation Figure B-4, hormis pour les faibles durées d'oxydation pour lesquelles le pic correspondant aux plans (002) du MoSe_2 est observé. La présence de ce pic indique que l'axe c de MoSe_2 est orienté perpendiculairement à la surface du Mo, alors que celle-ci était parallèle à la surface du Mo pour l'échantillon sélénié de référence (Figure B-2). L'intensité de

ces pics décroît, avant de disparaître avec l'augmentation de la durée d'oxydation, confirmant que les plaquettes observées sur la Figure B-6 correspondent à MoSe₂.

Ainsi, l'oxydation de Mo limite très fortement, et peut même empêcher la sélénisation de Mo en MoSe₂.

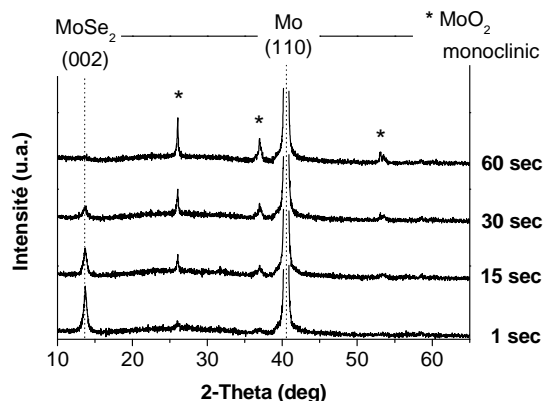
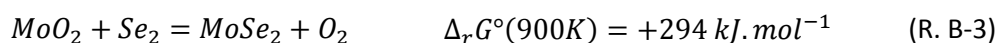
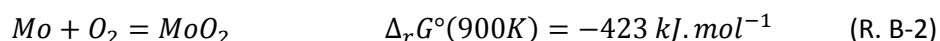
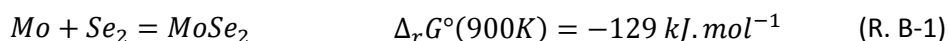


Figure B-7: Evolution des diffractogrammes des échantillons oxydés pour différentes durées d'oxydation, après sélénisation.

L'effet passivant de l'oxygène dans Mo vis-à-vis de la sélénisation a déjà été décrit par Palm *et al.*³, qui ont montré que l'épaisseur de MoSe₂ était moins importante pour des absorbeurs formés sur des couches de Mo riches en oxygène. Dans cette étude, cet effet a été confirmé et exalté, puisque la formation de MoSe₂ a été complètement inhibée lorsque les échantillons de Mo étaient protégés par une couche d'oxyde.

Pour expliquer ce comportement, les réactions suivantes et leur enthalpie libre de formation correspondante (calculée d'après les données de la référence⁴) doivent être considérées :



Sur un substrat Mo non traité, la formation de MoSe₂ se fait selon la réaction (R. B-1) et devient très importante quand le procédé de sélénisation est effectué à haute température. Quand Mo est oxydé en surface, selon la réaction (R. B-2), une couche d'oxyde MoO₂ est formée et empêche la réaction (R. B-1) de se produire. La réaction (R. B-3) doit alors être considérée lors de la sélénisation. A 900 K, l'enthalpie libre de la réaction de Mo avec l'oxygène (-423 kJ.mol⁻¹) est inférieure que celle de Mo avec Se₂ (-129 kJ.mol⁻¹). La réaction (R. B-3) est donc thermodynamiquement défavorable (+294 kJ.mol⁻¹), indiquant que MoO₂ passive Mo vis-à-vis du sélénium. La Figure B-8 présente schématiquement le mécanisme de sélénisation décrivant cette situation. Un substrat Mo nu est fortement sélénié, mais la présence d'une couche de MoO₂ sur la surface de Mo empêche la sélénisation. Pour une fine couche de MoO₂, le sélénium peut atteindre la couche de Mo, probablement à cause d'un recouvrement incomplet de la surface ou de la présence de fissures dans

la couche de MoO₂. Ceci peut expliquer la formation de plaquettes de MoSe₂ en surface des substrats faiblement oxydés.

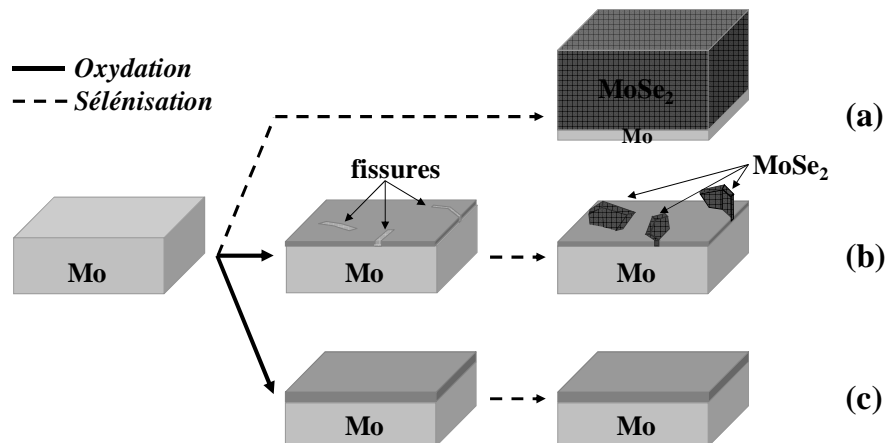


Figure B-8 : Représentation schématique de la sélénisation du substrat Mo dans trois situations. (a) Mo standard; (b) Mo recouvert d'une « fine » couche de MoO₂; (c) Mo couvert par une couche dense et couvrante de MoO₂.

3.3. Evolution de la résistance de couche

L'évolution de la résistance de couche a été étudiée afin d'évaluer l'effet de l'oxydation et de la sélénisation sur les substrats Mo/Verre. La Figure B-9 montre l'évolution de la résistance carrée des échantillons oxydés avant et après sélénisation, en fonction de la durée d'oxydation. L'oxydation de Mo a seulement une faible influence sur la résistance carrée du substrat, qui n'augmente que très légèrement avec la durée d'oxydation. Celle-ci augmente par exemple de 0,166 à 0,18 Ω/ après 60 secondes d'oxydation, malgré la formation d'une couche de MoO₂ de 95 nm d'épaisseur. Le faible impact de cet oxyde sur la résistance carrée des échantillons est expliqué par sa bonne conductivité électrique^{5,6}.

La résistivité de MoO₂ a été estimée à partir de la formule suivante :

$$\frac{1}{R_{carrée}} = \frac{1}{\rho_{Mo}/e_{Mo}} + \frac{1}{\rho_{MoO_2}/e_{MoO_2}} \quad (\text{Eq. B-2})$$

Où $R_{carrée}$ est la résistance de couche de l'échantillon oxydé, ρ_{Mo} est la résistivité de Mo dans cette étude (égale à $1,05 \times 10^{-5}$ Ω.cm), ρ_{MoO_2} est la résistivité de MoO₂, e_{Mo} et e_{MoO_2} sont les épaisseurs de Mo et MoO₂, respectivement, après l'oxydation des échantillons.

Dans cette étude, les calculs conduisent à une résistivité environ égale à 5×10^{-5} Ω.cm, ce qui est inférieur à la valeur de 2×10^{-4} Ω.cm trouvée par Nina *et al.*⁵. Cette différence peut être due à l'incertitude élevée sur les mesures d'épaisseur des couches de Mo et MoO₂, ainsi qu'à la différence des propriétés des couches de MoO₂ (concentration de défauts, taille des grains...).

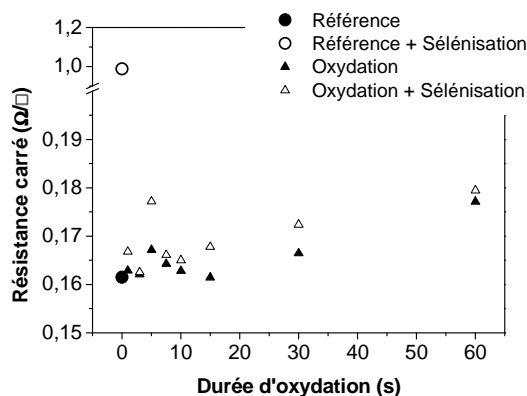


Figure B-9 : Evolution de la résistance carrée de l'échantillon en fonction de la durée d'oxydation. (●, ○) pour les échantillons de Mo de référence avant et après sélénisation, respectivement. (▲, △) pour les échantillons de Mo avant et après sélénisation, respectivement, pour différentes durées de Traitement Thermique Oxydant.

Après sélénisation, l'effet est remarquable : la résistance carrée de l'échantillon de référence atteint 0,98 Ω/□, ce qui correspond à une augmentation de 0,8 Ω/□, tandis que la résistance carrée des échantillons oxydés n'augmente pas plus de 0,15 Ω/□. En considérant une épaisseur de Mo après sélénisation égale à 125 nm pour l'échantillon de référence, et une résistivité égale à $1,05 \times 10^{-5}$ Ω.cm, la résistance carrée de cet échantillon est égale à 1 Ω.cm, ce qui est proche de la valeur expérimentale. Cela confirme que la conductivité du MoSe₂ est négligeable le long de l'axe c (parallèle à la surface de Mo). Le transport latéral des charges est donc seulement assuré par la couche restante de Mo. Une sélénisation excessive de Mo conduit donc à une détérioration importante de la qualité de la cellule en augmentant la résistance série.

Dans le cas d'un échantillon de Mo recouvert par une fine couche de MoO₂, aucune des deux couches n'est sélénisée en MoSe₂ et une conductivité latérale importante est conservée. Une légère oxydation de la surface de Mo permet donc au contact arrière de conserver de bonnes propriétés en termes de résistance carrée, tout en évitant une détérioration importante lors d'un recuit sélénisant.

4. Application du Traitement Thermique Oxydant aux cellules solaires à base de CuInSe₂

L'effet bloquant de MoO₂ contre la sélénisation de Mo a été testé dans des conditions réelles de sélénisation lors de la préparation d'un absorbeur CuInSe₂ par sélénisation à 650°C d'un précurseur CuInSe₂ électrodéposé⁷. Trois configurations de précurseurs ont été étudiées pour voir l'effet de la couche de MoO₂ sur les performances des cellules :

- a) Mo/CuInSe₂
- b) Mo/MoO₂/CuInSe₂
- c) Mo/MoO₂/Mo/CuInSe₂

La configuration a) est une couche de CuInSe₂ déposée sur un substrat Mo non traité, qui sert d'échantillon de référence. Les configurations b) et c) sont des couches de CuInSe₂ déposées sur des substrats Mo oxydés pendant 60 secondes, avec une couche de Mo de 85 nm déposées sur MoO₂

pour la configuration c). Des images MEB de la section des échantillons sont présentées sur la Figure B-10. La configuration a) conduit à la formation de 740 nm de MoSe₂, et 430 nm de Mo sont présents après la sélénisation. Pour la configuration b), l'épaisseur de Mo reste stable comparé à avant la sélénisation, et MoSe₂ n'est pas formé. Pour la configuration c), la couche de Mo déposée sur MoO₂ est entièrement sélénisée et 360 nm de MoSe₂ sont formés, mais la couche inférieure de Mo est toujours présente.

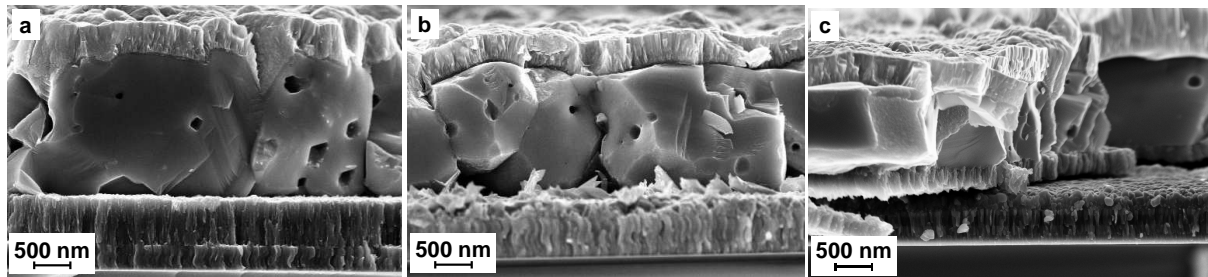


Figure B-10 : Micrographie MEB de la section de cellules solaires à base de CuInSe₂ électrodéposé et recuit à 650°C sous atmosphère de sélénium. Le substrat initial est : Mo (a), Mo/MoO₂ (b) et Mo/MoO₂/Mo (c).

Ce type de précurseur électrodéposé ne conduit qu'à des rendements de 2-3 % lors de cette expérience. Aucune tendance sûre ne peut être tirée quant à l'effet de cette couche de MoO₂ et du contrôle de l'épaisseur de MoSe₂ sur le rendement des cellules.

5. Conclusion

Lors de l'étape de sélénisation conduisant à la formation de l'absorbeur CIGS, la réaction du substrat Mo avec le sélénium est rapide et conduit à la formation d'une couche épaisse de MoSe₂, et à la diminution de l'épaisseur de Mo. Dans cette étude, il a été montré que l'oxydation de la surface de Mo permet de bloquer cette formation. Cet effet est dû à la formation d'une fine couche d'oxyde MoO₂, dont la réaction avec le sélénium est thermodynamiquement défavorable et empêche donc la réaction de Mo avec le sélénium.

Cet effet bloquant de MoO₂ vis-à-vis de la formation de MoSe₂ peut être utilisé afin de contrôler exactement l'épaisseur de MoSe₂ dans les cellules solaires à base de CIGS. Si une fine couche de Mo, d'épaisseur contrôlée, est déposée à la surface d'un substrat MoO₂/Mo/Verre, la sélénisation de l'échantillon va conduire à la formation d'une couche de MoSe₂ d'épaisseur contrôlée puisque seule la couche de Mo ajoutée sur l'oxyde MoO₂ va être sélénisée. Ce principe a été appliqué avec succès à des cellules solaires à base de CuInSe₂.

Bibliographie annexes

1. Abou-Ras, D. *et al.* Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. *Thin Solid Films* **480-481**, 433–438 (2005).
2. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. (P. Marcus and J. Oudar).
3. Palm, J. *et al.* CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors. *Thin Solid Films* **431-432**, 514–522 (2003).
4. Knacke, O., Kubaschewski, O. & Hesselmann, K. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. (Springer-Verlag, 1991).
5. Nina, K. *et al.* Direct observation of MoO₂ crystal growth from amorphous MoO₃ film. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 2995–2998 (2008).
6. Werfel, F. & Minni, E. Photoemission study of the electronic structure of Mo and Mo oxides. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **16**, 6091 (1983).
7. Lincot, D. *et al.* Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. *Solar Energy* **77**, 725–737 (2004).

Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium.

Les cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se₂ peuvent atteindre des rendements de conversion supérieurs à 20 % par un procédé de dépôt sous vide. Afin de diminuer les coûts de production, d'autres méthodes de dépôts sont envisagées. L'une d'elle, déjà développée à l'échelle industrielle, consiste à électrodéposer Cu, In et Ga successivement sur un substrat de molybdène, puis à sélénier la couche par traitement thermique réactif. L'alternative étudiée dans ce travail consiste à tirer partie de l'affinité de l'indium et du gallium pour l'oxygène en électrodéposant les trois éléments simultanément sous forme d'oxydes, puis à les réduire par recuit. Le mécanisme de dépôt est étudié par voltampérométrie et chronoampérométrie. Celui-ci est basé sur une augmentation locale du pH par réduction d'ions nitrates, permettant la précipitation des oxydes/hydroxydes de Cu, In et Ga. Les conditions d'électrodépôt sont optimisées et les dépôts sont caractérisés. La réduction des dépôts d'oxydes par recuit est ensuite étudiée sous atmosphère d'hydrogène dilué dans un gaz inerte. La cinétique de réduction de l'oxyde de Ga est très lente et les conditions de recuit mises au point conduisent à la formation de la phase GaMo₃, en plus des phases Cu-In-Ga attendues. La sélénisation à 550°C conduit à la formation de CuInSe₂ et à la ségrégation de Ga vers la face arrière de la cellule. Les premiers résultats de cellules obtenues par ce procédé ont donné un rendement de conversion maximal de 9,4 %. Un procédé de sélénisation en plusieurs étapes est développé et permet une meilleure homogénéisation du Ga dans la couche.

Mots clés : photovoltaïque, Cu(In,Ga)Se₂, CIGS, couches minces, électrodépôt, voltampérométrie, réduction, sélénisation

Synthesis of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell by electrodeposition of copper-indium-gallium mixed oxides.

Thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂ can reach conversion efficiency higher than 20 % by vacuum deposition techniques. In order to decrease the production costs, other techniques are considered. One of them, already developed at the industrial level, consists in the electrodeposition of Cu, In and Ga by stacks on a molybdenum substrate, and then to selenize the layer by reactive thermal treatment. The alternative way developed in this work consists in taking advantage of the strong affinity of indium and gallium for oxygen by electrodeposition of the three elements as oxides, then to reduce the layer by reactive annealing. The electrodeposition mechanism is studied by voltametry and chronoamperometry. It is based on a local pH increase at the electrode surface by nitrate reduction that enables copper, indium and gallium oxides/hydroxides precipitation. Electrodeposition conditions are optimized and deposits are characterized. The reduction of the oxide layer by annealing is then studied under hydrogen atmosphere diluted in an inert gas. The reduction kinetic of gallium oxide is very slow and the optimized annealing conditions lead to the formation of GaMo₃ phase in addition to the expected Cu-In-Ga alloys. The selenization at 550°C leads to the formation of CuInSe₂ and the segregation of Ga near the cell back contact. First cell results obtained by this process show conversion efficiency up to 9.4%. A multi-step selenization process is developed and enables a better Ga homogeneity in the layer.

Key-words: photovoltaic, Cu(In,Ga)Se₂, CIGS, thin-films, electrodeposition, voltametry, reduction, selenization