

# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>Liste des symboles</b>	<b>9</b>
<b>1. Étude Bibliographique</b>	<b>13</b>
1.1. Introduction . . . . .	13
1.2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque . . . . .	14
1.2.1. La jonction p-n . . . . .	15
1.2.2. Jonction idéale et jonction réelle . . . . .	17
1.2.3. Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque . . . . .	18
1.3. Les cellules solaires à base de CIGS . . . . .	20
1.4. La couche fenêtre à base d'oxyde de zinc . . . . .	22
1.4.1. Propriétés de l'oxyde de zinc . . . . .	22
1.4.1.1. Propriétés structurales . . . . .	23
1.4.1.2. Propriétés optiques . . . . .	23
1.4.1.3. Dopage et propriétés électriques . . . . .	24
1.4.2. Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc . . . . .	25
1.4.2.1. Principales techniques en phase vapeur . . . . .	26
1.4.2.2. Principales techniques en solution . . . . .	29
1.5. Étude bibliographique de la synthèse électrochimique de l'oxyde de zinc	33
1.5.1. Synthèse électrochimique d'oxydes métalliques . . . . .	33
1.5.1.1. Oxydation d'électrodes métalliques . . . . .	33
1.5.1.2. Précipitation par variation du pH à l'électrode : cas du ZnO . . . . .	34
1.5.2. Milieux électrolytiques considérés . . . . .	36
1.5.2.1. Précurseur à base d'ions nitrates . . . . .	37
1.5.2.2. Précurseur à base d'oxygène moléculaire . . . . .	38
1.5.2.3. Précurseur à base de peroxyde d'hydrogène . . . . .	40
1.6. Conclusion et problématique . . . . .	41
<b>2. Techniques expérimentales et méthodes d'analyses</b>	<b>43</b>
2.1. Introduction . . . . .	43

2.2.	Élaboration de la couche mince d'oxyde de zinc . . . . .	43
2.2.1.	Description du dispositif expérimental . . . . .	43
2.2.2.	Composition des solutions . . . . .	46
2.3.	Élaboration des contacts métalliques . . . . .	47
2.3.1.	Photolithographie . . . . .	47
2.3.2.	Évaporation de métaux . . . . .	48
2.3.3.	Électrodépôt . . . . .	49
2.3.3.1.	Description du dispositif expérimental . . . . .	50
2.3.3.2.	Composition des solutions . . . . .	50
2.4.	Caractérisation optique . . . . .	51
2.4.1.	Spectroscopie Ultra-Violet / visible / proche infrarouge . . . . .	51
2.4.2.	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	52
2.4.2.1.	Dispositif expérimental . . . . .	52
2.4.2.2.	Modèle de Drude . . . . .	52
2.5.	Conclusion . . . . .	55
<b>3.</b>	<b>Synthèse électrochimique de l'oxyde de zinc</b>	<b>57</b>
3.1.	Introduction . . . . .	57
3.2.	Étude voltampérométrique sur substrat métallique . . . . .	58
3.3.	Étude de l'électrodépôt d'oxyde de zinc en milieu chlorure . . . . .	59
3.3.1.	Dépôt électrochimique . . . . .	61
3.3.2.	Morphologie et composition . . . . .	62
3.3.3.	Propriétés structurales . . . . .	64
3.3.3.1.	Influence de la température de recuit . . . . .	65
3.3.3.2.	Influence de la concentration en ions chlorures . . . . .	67
3.3.4.	Propriétés optoélectroniques . . . . .	68
3.3.4.1.	Influence de la température de recuit . . . . .	69
3.3.4.2.	Influence de la concentration en ions chlorures . . . . .	73
3.3.5.	Discussion . . . . .	77
3.4.	Étude du dopage par le chlore en milieu perchlorate . . . . .	80
3.4.1.	Dépôt électrochimique . . . . .	82
3.4.2.	Analyse morphologique et composition . . . . .	82
3.4.3.	Analyse structurale . . . . .	84
3.4.4.	Analyse optique . . . . .	86
3.4.5.	Discussion . . . . .	90
3.5.	Étude de la présence d'un agent précurseur de bore en milieu perchlorate	92
3.5.1.	Influence de la concentration en acide borique dans la solution électrolytique sur les propriétés du film d'oxyde de zinc . . . . .	93
3.5.1.1.	Dépôt électrochimique . . . . .	94
3.5.1.2.	Analyse morphologique et composition . . . . .	95
3.5.1.3.	Propriétés structurales . . . . .	99
3.5.1.4.	Propriétés optiques et électriques . . . . .	101
3.5.1.5.	Photoluminescence . . . . .	104
3.5.2.	Réalisation de cellules solaires . . . . .	106

3.5.3.	Discussion . . . . .	108
3.6.	Conclusion . . . . .	109
<b>4.</b>	<b>Électrodépôt de couches minces de ZnO comme contact avant de cellules solaires à base de CIGS</b>	<b>111</b>
4.1.	Introduction . . . . .	111
4.2.	Étude du photo-électrodépôt d'oxyde de zinc sur CIGS . . . . .	112
4.2.1.	Comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte . . .	113
4.2.1.1.	Formation de l'interface et diagramme énergétique . . .	113
4.2.1.2.	Caractéristique courant-tension . . . . .	114
4.2.1.3.	Comportement à l'obscurité . . . . .	114
4.2.1.4.	Comportement sous éclairage . . . . .	115
4.2.1.5.	Influence du flux lumineux . . . . .	116
4.2.2.	Analyse du système CIGS/CdS/électrolyte et des conditions de dépôt de ZnO . . . . .	117
4.2.3.	Comportement photo-électrochimique du substrat CIGS/CdS dans les conditions de dépôt de ZnO . . . . .	119
4.3.	Étude de la nucléation du film d'oxyde de zinc sur CIGS/CdS . . . .	121
4.3.1.	Principe de la méthode . . . . .	121
4.3.2.	Développement et optimisation d'une méthode de dépôt . . .	123
4.3.2.1.	Influence de la densité de charges et du nombre de cycles . . . . .	123
4.3.2.2.	Analyse morphologique . . . . .	126
4.3.2.3.	Analyse structurale . . . . .	129
4.3.3.	Discussion . . . . .	130
4.4.	Optimisation du dépôt de la couche fenêtre sur petite surface . . . .	132
4.4.1.	Méthode appliquée . . . . .	132
4.4.2.	Influence de la couche d'accroche . . . . .	134
4.4.2.1.	Analyse morphologique . . . . .	134
4.4.2.2.	Caractéristiques optoélectroniques et photovoltaïques des cellules solaires . . . . .	135
4.4.3.	Performances photovoltaïques records avec un ZnO électrodéposé . . . . .	138
4.4.4.	Discussion . . . . .	139
4.5.	Étude du transfert industriel du procédé d'électrodépôt de ZnO . . .	140
4.5.1.	Dispositif expérimental . . . . .	140
4.5.2.	Développement du procédé sur grande surface . . . . .	142
4.5.3.	Caractérisations optoélectroniques et photovoltaïques des cellules solaires . . . . .	145
4.5.3.1.	Influence de la géométrie du contact métallique . . .	146
4.5.3.2.	Performances photovoltaïques records . . . . .	148
4.5.4.	Discussion . . . . .	149
4.6.	Conclusion . . . . .	150

<b>5. Électrodépôt de zinc comme contact métallique de cellules solaires</b>	<b>153</b>
5.1. Introduction . . . . .	153
5.2. L'électrozingage . . . . .	154
5.2.1. Pourquoi le zinc ? . . . . .	154
5.2.2. Conditions expérimentales . . . . .	155
5.2.3. Dépôt photo-assisté . . . . .	156
5.2.4. Quid de la technique voltampérométrie . . . . .	158
5.3. Influence de la concentration en zinc . . . . .	160
5.3.1. Étude électrochimique . . . . .	160
5.3.2. Étude morphologique . . . . .	162
5.3.3. Propriétés électriques . . . . .	164
5.3.4. Effet sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques des cellules solaires . . . . .	167
5.3.5. Discussion . . . . .	168
5.4. Influence de l'acide borique . . . . .	168
5.4.1. Étude morphologique . . . . .	169
5.4.2. Propriétés électriques . . . . .	170
5.4.3. Discussion . . . . .	171
5.5. Application à différentes technologies de cellules solaires en couches minces de type CIGS . . . . .	171
5.6. Conclusion . . . . .	173
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>175</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>179</b>
<b>A. Méthodes de préparation des échantillons</b>	<b>199</b>
A.1. Principe du <i>lift-off</i> . . . . .	199
<b>B. Études complémentaires</b>	<b>203</b>
B.1. Électrodépôt de ZnO sur une couche tampon à base de ZnS . . . . .	203
B.2. Différence entre substrats de type CIGS/CdS . . . . .	205
B.3. Détermination de la résistance de couche du ZnO électrodéposé . . . . .	206
B.4. Analyse de la composition de l'absorbeur CIGS de NEXCIS . . . . .	207
<b>C. Originaux matériaux</b>	<b>209</b>
C.1. Quand le ZnO s'exprime . . . . .	209
C.2. Le zinc autrement . . . . .	211



# Résumé

Les cellules solaires en couches minces à base de  $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$  (CIGS) représentent une technologie à fort potentiel et aux performances photovoltaïques élevées. La couche finale de l'empilement, appelée couche fenêtre, est principalement composée d'une bi-couche d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) non dopé et dopé de type  $n$  - généralement à l'aluminium - et déposée par un procédé sous vide : la pulvérisation cathodique. Cependant, cette technique demande des investissements importants et un intérêt croissant s'est porté sur le développement de techniques alternatives atmosphériques en vue d'une réduction des coûts. L'objectif de ce travail a été d'étudier la réalisation d'une couche fenêtre fonctionnelle de  $ZnO$  par un procédé d'électrodépôt photo-assisté en milieu aqueux sur des substrats de grandes dimensions. Pour y parvenir, différentes études ont été réalisées afin de déterminer les propriétés du  $ZnO$  électrodéposé et optimiser le procédé de dépôt. Dans un premier temps, l'influence de la composition de trois solutions électrolytiques sur les propriétés et le dopage du  $ZnO$  a été étudiée : le milieu chlorure ( $Cl^-$ ), le milieu perchlorate ( $ClO_4^-$ ) et un milieu mixte à base de perchlorate et d'acide borique ( $H_3BO_3$ ). Dans un second temps, la synthèse électrochimique du  $ZnO$  comme couche fenêtre a été réalisée sur des substrats de CIGS/ $CdS$ . Son étude a permis de montrer que la réalisation *in situ* d'une couche d'accroche facilite la croissance d'une couche finale dense et compacte. Cette méthode de synthèse en deux étapes a conduit à l'obtention de performances photovoltaïques élevées sur grandes surfaces avec des rendements allant jusqu'à 14,3 % pour une cellule solaire entièrement réalisée par des procédés atmosphériques.

## Mots-clés

Oxyde de zinc ; électrodépôt ; photo-électrochimie ; photovoltaïque ; couches minces ; procédés atmosphériques



# Abstract

$Cu(In, Ga)(S, Se)_2$  (CIGS) thin films based solar cells are a promising technology for high efficiency energy conversion. A window layer completes the stack of the cell. It is commonly constituted by an intrinsic and aluminum doped bi-layer of zinc oxide ( $ZnO$ ) deposited by magnetron sputtering, an expensive vacuum process. Alternative processes, using low cost and atmospheric techniques, have been developed in order to reduce the costs. The aim of this work was to achieve a functional window layer of  $ZnO$  by a photo-assisted electrodeposition process on large scale substrates of CIGS/ $CdS$  in aqueous medium and replace the sputtered one. For this purpose, several studies have been carried out in order to determine the optoelectronic properties such as doping level and mobilities of the electrodeposited  $ZnO$  and optimize the deposition process. Firstly, the effect of three different electrolytes on the zinc oxide properties and doping has been studied on metallic substrate: chloride medium ( $Cl^-$ ), perchlorate medium ( $ClO_4^-$ ) and a mixed medium of perchlorate with boric acid ( $H_3BO_3$ ). Then, electrochemical synthesis of zinc oxide as window layer has been performed on CIGS/ $CdS$  substrates. This study allowed to establish the need to synthesize an *in situ* seed layer which promotes the growth and the compactness of the final layer of zinc oxide. This two-step method has led to the achievement of high photovoltaic performances on large scale with promising efficiencies up to 14.3 % for a solar cell made entirely by atmospheric processes.

## Keywords

Zinc oxide ; electrodeposition ; photo-electrochemistry ; photovoltaic ; thin film solar cells ; atmospheric techniques



# Introduction générale

Indissociables du développement et du progrès humain, les demandes en énergie ont été en continuelle augmentation au cours des siècles. Ce constat est d'autant plus véridique dans un monde en constante évolution, qui se veut de plus en plus globalisé, et où les questions liées à l'énergie - que ce soit ses sources ou ses moyens de production - n'ont jamais été aussi prépondérantes. Face à la prise de conscience des enjeux environnementaux et écologiques, tel le changement climatique, associés à l'utilisation massive des ressources fossiles comme le charbon, le gaz et le pétrole et à leur pérennité plus qu'incertaine, les énergies décarbonées et renouvelables s'imposent comme alternative non polluante et durable. Les politiques volontaristes entreprises depuis la ratification du protocole de Kyōto en 1997, et plus récemment en 2015 avec la tenue de la COP21 à Paris, commencent à faire émerger de véritables actions concrètes avec le développement et l'implantation des énergies renouvelables à travers le monde.

Qu'elles soient éoliennes, marines ou solaires, les énergies renouvelables utilisent des ressources considérées comme inépuisables. Par exemple, le Soleil délivre à lui seul à la Terre une énergie de  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ kWh/an}$ , soit environ 6000 fois la consommation mondiale annuelle en énergie. Cette source d'énergie, abondante, sûre et inépuisable, apparaît comme idéale à exploiter par le biais de deux principes de conversion : thermique et photovoltaïque. L'énergie solaire photovoltaïque se distingue de l'énergie solaire thermique par le fait qu'elle produit directement de l'électricité, ne nécessitant ni cycle vapeur, ni turbines ; ce qui en fait un moyen de production de premier choix.

Le développement de l'énergie photovoltaïque est fulgurant depuis ces dix dernières années avec une très forte progression de la capacité installée. Elle était de 3,7 GW en 2004 et est passée à 227 GW à la fin de l'année 2015 [1, 2], connaissant une installation record de 50 GW pour cette seule année ! La croissance du marché est essentiellement portée par la Chine où près de 15 GW ont été installés mais également par le Japon, les États-Unis et l'Europe. Mais les pays émergents contribuent également à l'essor global du photovoltaïque dans le monde. En France, la capacité totale disponible est estimée à 6,2 GW. Dans sa stratégie de production d'électricité décarbonée, Électricité de France (EDF), avec sa filiale EDF Énergies Nouvelles, participe au développement de la filière et à l'installation d'un parc photovoltaïque d'une capacité globale de près de 1 GW à travers le monde [3].

Au sein de ce marché au fort potentiel, la technologie dominante est celle du sili-

cium cristallin. Représentant environ 90 % du marché, elle constitue la filière la plus mature - par sa forte relation avec les industries microélectroniques - et actuellement la plus performante avec des rendements de conversion photovoltaïque records de 25,6 % [4] pour des cellules au silicium cristallin et de 21,3 % [4] pour des cellules multicristallines. Grâce au développement de la filière et les nombreuses avancées industrielles, ces hautes performances - la limite théorique donnée par Shockley et Queisser étant d'environ 33 % [5] pour une cellule monojonction - peuvent être atteintes pour des coûts de production de plus en plus fiables. Pour autant, le procédé de fabrication est complexe, nécessitant de nombreuses étapes et des techniques de synthèse très énergivores. Ce qui rend intéressante l'étude de nouveaux matériaux semi-conducteurs et d'autres procédés pour la fabrication de cellules solaires.

Les technologies dites en couches minces représentent alors une des alternatives au silicium cristallin et couvrent à présent environ 10 % du marché. Avec des coefficients d'absorption du rayonnement solaire jusqu'à 100 fois supérieurs à celui du silicium cristallin, ces semi-conducteurs ne nécessitent que quelques microns d'épaisseur pour absorber la lumière contre environ 200  $\mu m$  pour le silicium. En conséquence, l'un des principaux avantages de ces technologies est la diminution de la quantité de matière utilisée, permettant, en théorie, une réduction des coûts de production. Parmi ces technologies émergentes, celles qui suscitent principalement les intérêts industriels voient leurs performances records s'établir non loin de celles du silicium cristallin. Ainsi, les cellules solaires en couches minces atteignent des rendements records qui progressent d'année en année : le tellure de cadmium ( $CdTe$ ) avoisine 22,1 % [4] tandis que les couches minces de la famille des chalcopyrites de type  $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$  (CIGS) atteignent avec certification les 22,6 % [6] et 22,8 % non certifié mais annoncé par Solar Frontier lors du 43<sup>ème</sup> congrès IEEE en juin 2016 à Portland (USA). Plus modestement, le silicium amorphe ( $Si:H$ ), destiné à des applications plus spécifiques, donne un rendement record de 13,6 % avec une configuration de triple jonction [4].

Enfin, la relève se prépare aussi dans les laboratoires avec l'apparition notoire de nouveaux concepts et nouveaux matériaux comme ceux de type pérovskite qui atteignent des performances très élevées mais nécessitent encore tout un travail de développement sur la stabilisation du matériau dans le temps et son adaptation à de grandes surfaces. Il a ainsi été revendiqué des performances non stabilisées de 22,1 % [4].

De tous ces matériaux, la technologie CIGS connaît un fort essor au niveau industriel mais doit voir ses performances améliorées tout en réduisant ses coûts de fabrication. Différents procédés de fabrication existent et sont développés pour synthétiser les différentes couches qui composent la cellule solaire. Actuellement, les techniques les plus représentées sont les techniques de dépôt sous vide comme la co-évaporation ou la pulvérisation cathodique, qui permettent d'atteindre les meilleurs rendements. Cependant, l'utilisation de ces techniques demande des investissements importants et leur remplacement par des techniques atmosphériques peut être un moyen d'abaisser les coûts de production. Il en va ainsi pour chaque matériau, et la couche fenêtre,

dernière strate de la cellule solaire, ne fait pas exception.

La couche fenêtre est transparente et conductrice de telle sorte que le rayonnement solaire la traverse jusqu'à la couche absorbante de CIGS et que les électrons générés puissent circuler jusqu'à leur point de collecte. Pour cela, le matériau la constituant doit avoir une énergie de bande interdite élevée et être suffisamment conducteur. Avec une énergie de bande interdite de 3,3 eV, l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) répond à ces critères et demeure le matériau le plus utilisé à ce jour. Pour accroître sa conductivité, il peut être dopé extrinsèquement par divers éléments tels que l'aluminium, le bore ou encore le chlore. La technique de synthèse qui prédomine, de par sa fiabilité et la grande qualité des films déposés, est la pulvérisation cathodique de  $ZnO:Al$ . Des voies de synthèse alternatives ont vu le jour dans le but d'abaisser les coûts d'investissement liés à ce procédé sous vide, l'une d'elle est la voie électrochimique ou plus communément appelée électrodépôt [7].

Le procédé électrochimique est une technique de dépôt adaptée aux grandes surfaces, offrant ainsi la possibilité d'effectuer une augmentation d'échelle au niveau industriel. Elle présente d'autres avantages comme la maîtrise de l'épaisseur des films déposés, la réutilisation des bains, ce qui permet un fin contrôle des matériaux sources. Dans ce travail, nous cherchons à développer et optimiser cette méthode de dépôt pour la synthèse de la couche fenêtre de la cellule solaire en utilisant les propriétés photo-électrochimiques de l'interface CIGS/ $CdS$  [8]. En outre, l'objectif est d'intégrer l'électrodépôt de  $ZnO$  dans la chaîne de fabrication des cellules à base de CIGS. Dans le cas où l'absorbeur est déposé par une méthode sous vide, le but est de ne pas réintroduire le substrat dans un bâti sous vide après l'en avoir extrait pour déposer la couche tampon par bain chimique. Dans l'autre cas de figure, où l'absorbeur est produit par une technique atmosphérique comme l'électrodépôt, la croissance du contact avant par électrochimie permettrait la réalisation de tout l'empilement de la cellule solaire par des procédés atmosphériques, ce qui constituerait un tour de force majeur. Dans ce contexte, l'objectif majeur de ce travail est l'obtention d'un matériau fonctionnel permettant d'atteindre sur des cellules de type CIGS des performances équivalentes à celles obtenues avec une couche fenêtre déposée par pulvérisation cathodique.

Le présent travail de thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre aborde l'état de l'art lié à l'énergie photovoltaïque et plus particulièrement à la technologie des couches minces de type CIGS. Un fort accent est porté sur l'oxyde de zinc,  $ZnO$ , représentant des oxydes transparents conducteurs et couche fenêtre de la cellule solaire. Matériau placé au cœur de cette thèse, les problématiques concernant ses propriétés et ses différentes voies de synthèse sont présentées avant que les différentes voies de synthèse électrochimique [9, 10] ne soient plus amplement développées.

Le deuxième chapitre revient brièvement sur les techniques expérimentales utilisées au cours des travaux présentés dans ce manuscrit. À défaut d'en faire un chapitre

catalogue, il a été pensé pour ne présenter que les techniques et méthodes jugées originales et essentielles à la compréhension des résultats obtenus. Il traite ainsi des moyens expérimentaux développés et mis en œuvre pour la synthèse et la caractérisation de l'oxyde de zinc électrodéposé.

Le chapitre suivant aborde l'étude matériau de couches minces de  $ZnO$  déposées par un procédé électrochimique dans différents milieux électrolytiques. Celle-ci s'intéresse particulièrement à l'analyse systématique des propriétés caractéristiques de l'oxyde de zinc et cherche à déterminer l'influence du milieu électrolytique sur le dopage du matériau. Ainsi, la première partie de ce chapitre se focalise sur l'étude des propriétés de l'oxyde de zinc synthétisé en milieu chlorure et du dopage présumé du matériau par le chlore. Le deuxième électrolyte étudié est un milieu perchlorate, utilisé comme alternative au bain chlorure, avant que de l'acide borique n'y soit ajouté et que son influence ne soit étudiée en troisième partie. Ces différentes études sont suivies de discussions sur les résultats obtenus et les éventuels avantages et inconvénients de leur utilisation pour la synthèse de la couche fenêtre de la cellule solaire.

Le chapitre quatre porte sur la réalisation de la couche fenêtre d'oxyde de zinc électrodéposé pour les cellules solaires à base de CIGS. La synthèse électrochimique étant tout autre sur un substrat semi-conducteur, le principe de la photo-électrochimie est explicité en première partie de ce chapitre. Elle est suivie d'une étude sur la nucléation et le dépôt *in situ* d'une couche d'accroche nécessaire à la croissance d'un film couvrant et compact avant que les résultats obtenus sur cellules solaires ne soient abordés. Enfin, nous terminons ce chapitre par le transfert du procédé aux grandes surfaces et le travail d'optimisation effectué pour atteindre les objectifs fixés.

Enfin, ce travail de thèse se conclut avec un chapitre connexe au sujet principal. En effet, le chapitre cinq ne traite pas de l'étude du  $ZnO$  mais aborde le développement de l'électrodépôt de contacts métalliques en zinc pour les cellules solaires comme alternative aux méthodes sous vide ou de sérigraphie. L'adaptabilité de la technique aux diverses technologies CIGS y est démontrée.



# Liste des symboles

$\eta$	Rendement de conversion photovoltaïque
$\mu$	Mobilité électronique en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
$\mu_{opt}$	Mobilité optique en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
$\omega_p$	Fréquence plasma
$\rho$	Résistivité en $\Omega.cm$
$\rho_c$	Résistivité de contact spécifique en $\Omega.cm^2$
$\rho_{opt}$	Résistivité optique en $\Omega.cm$
$E$	Potentiel en $V/référence$
$E_0$	Potentiel standard
$E_{BC}$	Énergie de la bande de conduction
$E_{BV}$	Énergie de la bande de valence
$E_F$	Énergie du niveau de Fermi
$E_g$	Énergie de la largeur de bande interdite ; gap
$E_{rédox}$	Potentiel rédox
$FF$	Facteur de forme
$J$	Densité de courant en $mA.cm^{-2}$
$J_{ph}$	Densité de photo-courant
$J_{SC}$	Densité de courant de court-circuit
$L_T$	Longueur de transfert
$N$	Densité de porteurs libres en $cm^{-3}$
$N_{opt}$	Densité de porteurs optique en $cm^{-3}$

$Q$	Densité de charges en $C.cm^{-2}$
$R_{\square}$	Résistance de couche en $\Omega_{\square}$
$R_C$	Résistance de contact en $\Omega$
$V_{BP}$	Potentiel de bandes plates
$V_{OC}$	Tension de circuit-ouvert
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
CBD	<i>Chemical Bath Deposition</i>
CIGS	$Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ : diséléniure/soufre de cuivre indium gallium
CIS	$CuInSe_2$ : diséléniure de cuivre indium
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DRX	Diffraction des Rayons X
ECS	Électrode au Calomel Saturée
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
EQE	<i>External Quantum Efficiency</i>
FTO	<i>Fluorine Tin Oxide</i>
GDOES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectrometry</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MOCVD	<i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i>
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PL	Photoluminescence
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>

TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i>
TLM	<i>Transmission Line Model</i>
ZCE	Zone de charge d'espace
ZSW	<i>Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg</i>



# 1. Étude Bibliographique

## 1.1. Introduction

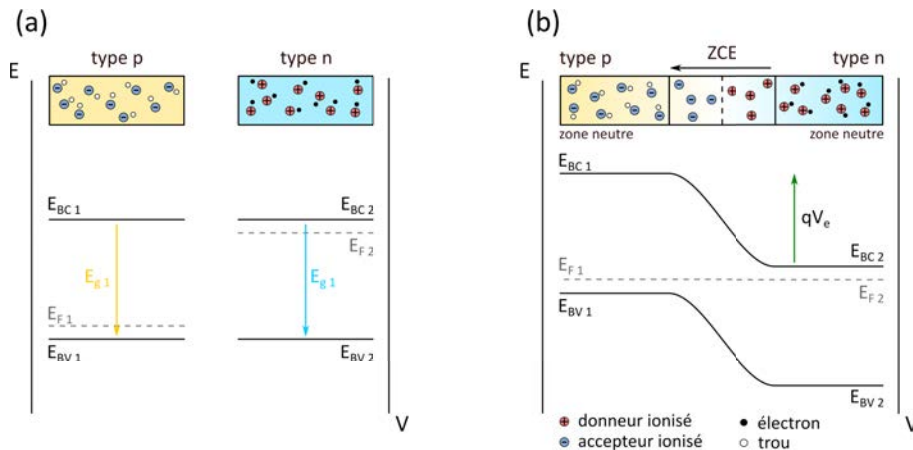
En 1839 et à la lecture, devant l'Académie des Sciences de Paris, de son *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires* [11], Edmond Becquerel jetait les fondements de l'effet photovoltaïque tel qu'il est défini aujourd'hui, à savoir la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique. Il fallut quelques décennies pour que cet effet soit réellement compris au travers des travaux sur l'effet photoélectrique, interprété par A. Einstein grâce à l'introduction des quanta de lumière : les photons. Il reçut pour cela le prix Nobel de Physique de 1921 [12]. Ce n'est que dans les années 1950 que les premières cellules photovoltaïques à base de silicium voient le jour dans les laboratoires des industries Bell [13]. Bien que relativement peu performantes à leurs débuts, leur utilité en tant que système embarqué pour les applications spatiales a vite contribué à l'essor de la technologie dans les décennies qui suivirent. En parallèle au développement de la filière silicium, d'autres technologies ont commencé à émerger afin de répondre à certains besoins industriels comme la baisse des coûts et la recherche de meilleures performances. En effet, le silicium est un semi-conducteur qui présente une bande interdite indirecte et n'absorbe pas aussi efficacement la lumière que les matériaux à bande interdite directe comme peuvent l'être les composés binaires de type *III–V* comme *GaAs* ou *InP* ou de type *II–VI* comme *CdTe*, ou leurs composés ternaires. Pour comparaison, là où une centaine de microns est nécessaire à un *wafer* de silicium pour absorber la lumière, seuls un ou deux microns de *GaAs* suffisent. Ce concept marque l'émergence des cellules solaires dites en couches minces. Dans les années 1970, des matériaux ternaires de type *I–III–VI*, dérivés de la structure chalcopyrite, ont vu le jour. Le *CuInSe<sub>2</sub>* ou CIS et ses dérivés comme le *Cu(In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub>* ou CIGS appartiennent à cette catégorie et comptent parmi les matériaux absorbeurs les plus prometteurs du fait de la possibilité d'ajuster leurs propriétés optoélectroniques selon leur composition.

L'objectif de ce chapitre est de présenter de manière globale les principes d'une cellule photovoltaïque, indépendamment de la technologie à laquelle elle se rattache, avant de se focaliser de plus en plus sur le cœur du sujet de cette thèse à savoir l'électrodépôt de l'oxyde de zinc. Pour cela, nous détaillerons l'architecture d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS pour identifier le rôle attendu de celle de *ZnO* et les caractéristiques structurales et optoélectroniques qui lui sont propres. Nous évoquerons les procédés de synthèse développés pour le réaliser, les

avantages et inconvénients qu'ils peuvent avoir avant de nous intéresser à la voie électrochimique.

## 1.2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La grande diversité de matériaux absorbeurs apparus au cours des années n'en reste pas moins régie par les mêmes principes de fonctionnement, au regard de la cellule solaire. Dans le cas des technologies en couches minces, une jonction  $p$ - $n$  s'établit entre deux semi-conducteurs pour que la lumière incidente soit convertie en électricité. Ces derniers se caractérisent par leur largeur de bande interdite, aussi appelée « gap », qui correspond à la différence d'énergie entre la bande de valence ( $E_{BV}$ ) et la bande de conduction ( $E_{BC}$ ). Le niveau de Fermi qui désigne le niveau moyen d'énergie occupé par les électrons (probabilité d'occupation de 0,5) se situe dans cette bande interdite, sa position est conditionnée par la concentration des porteurs majoritaires (trous et électrons) dans le semi-conducteur. Deux types de semi-conducteurs peuvent ainsi être distingués. Les semi-conducteurs de type  $p$ , dont les défauts de type accepteur conduisent à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous constituent alors les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi se trouve proche de la bande de valence. À l'inverse, les semi-conducteurs de type  $n$  présentent des défauts de type donneur, soit un excès d'électrons dans la bande de conduction. Ici, le niveau de Fermi se situera alors près de la bande de conduction. L'association de deux semi-conducteurs, l'un de type  $p$  et l'autre de type  $n$ , conduit à la formation d'une jonction  $p$ - $n$ . La **Figure 1.1** montre les diagrammes d'énergie des semi-conducteurs avant et après la mise en contact.



**Figure 1.1. :** Diagramme d'énergie des semi-conducteurs de type  $p$  et de type  $n$  (a) avant et (b) après la mise en contact des deux éléments de la jonction, décrivant la position des bandes de valence ( $E_{BV}$ ) et de conduction ( $E_{BC}$ ), les niveaux de Fermi ( $E_F$ ) respectifs et l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ).

### 1.2.1. La jonction p-n

Cette jonction, clé essentielle au bon fonctionnement du dispositif photovoltaïque, est composée d'un semi-conducteur de type  $p$  et d'un semi-conducteur de type  $n$ . Lorsque les deux semi-conducteurs sont constitués du même matériau mais diffèrent par le type de dopage, comme c'est le cas pour le silicium cristallin, on parle d'homojonction. Dans le cas contraire où les matériaux semi-conducteurs sont différents, comme pour les couches minces, on parle d'hétérojonction [14].

La mise en contact des deux éléments de la jonction entraîne une modification de la structure de bande. Les niveaux de Fermi s'équilibrent du fait de la migration des porteurs majoritaires de chaque semi-conducteur de part et d'autre de la jonction par diffusion de charge, ce qui entraîne une courbure des bandes du diagramme comme montré sur la **Figure 1.1b**. Les électrons diffusent de la région  $n$  vers la  $p$ , conduisant à la formation d'une charge fixe positive du côté  $n$  constituée de donneurs ionisés. Un phénomène identique est observé dans la région  $p$  avec l'apparition d'une charge négative due aux accepteurs ionisés du fait de la diffusion des trous vers le côté  $n$ . Dans cette région déplétée en porteurs de charge, appelée zone de charge d'espace (ZCE), les semi-conducteurs sont électriquement chargés, mais de signes opposés. Il s'établit alors une différence de potentiel à l'interface ( $V_e$ ), créant ainsi un champ électrique non nul, orienté de  $n$  vers  $p$ .

À l'équilibre, les niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs sont égaux mais il est possible de les désaligner en polarisant la jonction. La polarisation en direct de la jonction abaisse la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs, facilitant la diffusion des électrons du côté  $n$  vers  $p$ . Au contraire, la polarisation en inverse augmente cette barrière, bloquant le passage des électrons. Ce comportement est celui d'une diode qui est passante ou bloquante selon le sens du courant. L'équation définissant la caractéristique courant-tension d'une diode idéale est la suivante :

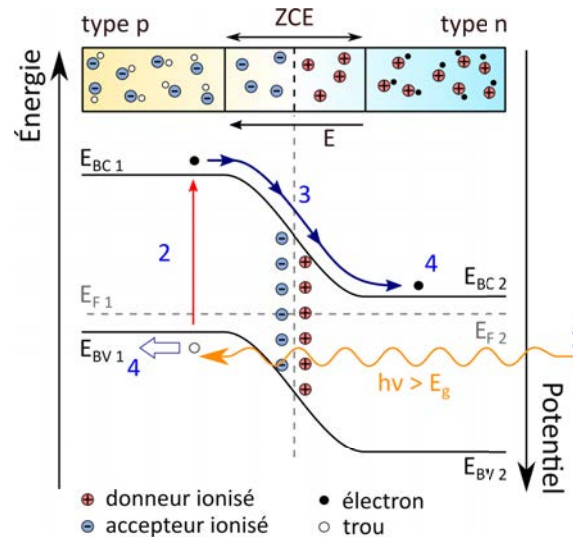
$$I = I_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right) \quad (1.1)$$

où  $I_0$  est le courant de saturation,  $q$  la charge élémentaire,  $n$  le facteur d'idéalité de la diode,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Cette équation est généralement exprimée en considérant les densités de courant  $J$  comme étant le rapport entre le courant  $I$  et la surface  $S$ .

Le comportement décrit précédemment s'applique lorsque la jonction est placée dans l'obscurité. La **Figure 1.2** montre le diagramme énergétique de la jonction placée sous éclairage. Les photons incidents, dont l'énergie  $h\nu$  est supérieure à l'énergie de bande interdite  $E_g$ , sont absorbés par le semi-conducteur. L'excitation des électrons, qui résulte de cette absorption, entraîne une perturbation du système. Les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction en laissant des trous dans celle-ci. Dans le cas d'un semi-conducteur isolé, les charges se recombinent

suite à la désexcitation des électrons. Mais dans le cas d'une jonction  $p-n$ , l'action du champ électrique et du gradient de concentration de porteurs de charge va permettre à une partie des électrons photo-générés de diffuser vers le semi-conducteur de type  $n$  avant de se recombiner. Le déplacement des électrons entraîne l'apparition d'un photo-courant ( $J_{ph}$ ) de porteurs minoritaires, dont le signe est opposé à celui du courant de porteurs majoritaires. Sous illumination, l'équation de la densité de courant devient :

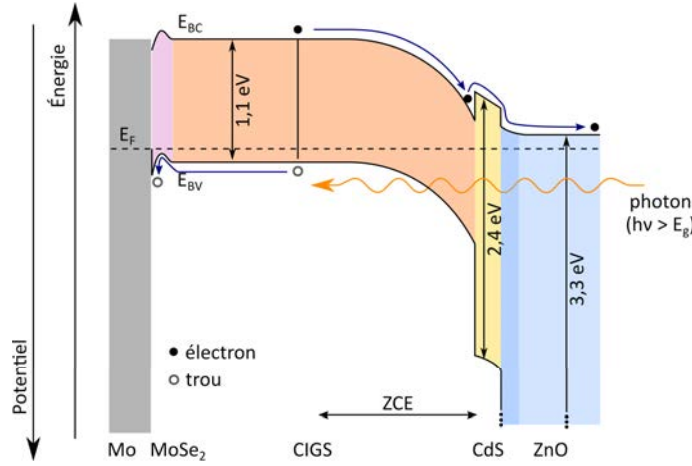
$$J = J_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right) - J_{ph} \quad (1.2)$$



**Figure 1.2. :** Diagramme d'énergie d'une jonction  $p-n$  sous illumination (en situation de circuit ouvert). (1) absorption par le semi-conducteur d'un photon d'énergie  $h\nu$ ; (2) création d'une paire électron-trou; (3) séparation des porteurs de charges; (4) collecte des porteurs.

La **Figure 1.3** présente le diagramme de bandes typique d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS.





**Figure 1.3. :** Diagramme de bandes d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS.

### 1.2.2. Jonction idéale et jonction réelle

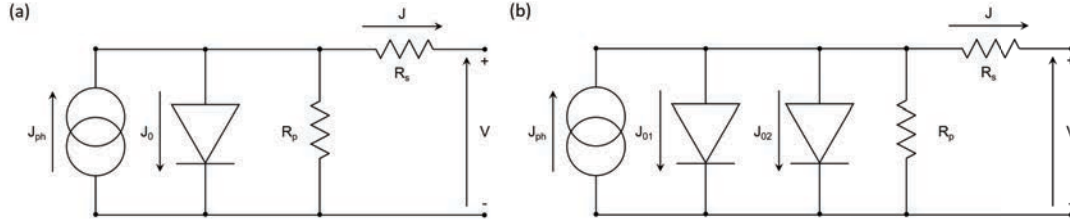
Le comportement de la cellule solaire et plus particulièrement de la jonction  $p-n$  peut être apparenté à celui d'une diode. L'Équation 1.2 correspond au fonctionnement d'une diode dite idéale sous éclairnement mais, dans la pratique, la cellule solaire est constituée d'une superposition de différentes couches qui lui font adopter un comportement non idéal. Des phénomènes supplémentaires sont alors à prendre en compte dans l'établissement de l'équation de la diode. Les contributions majeures sont liées à des voies additionnelles de conduction dans la structure de la cellule solaire. Des résistances parasites appelées résistances séries ( $R_s$ ) et parallèles ( $R_p$ ) sont respectivement liées aux résistances entre les couches et aux court-circuits dans la cellule solaire. Une ou plusieurs diodes, plus complexes, tenant compte des phénomènes de recombinaison survenant dans la cellule peuvent s'ajouter. Un modèle à une (**Figure 1.4a**) ou deux diodes (**Figure 1.4b**) peut être utilisé pour caractériser le comportement d'une cellule solaire.

Le circuit équivalent d'une cellule CIGS est généralement représenté par un modèle à deux diodes [15]. Dans ce modèle, la caractéristique courant-tension sous illumination est régie par l'équation suivante :

$$J = J_{01} \left( e^{\left( \frac{q(V - J R_s)}{n_1 k T} \right)} - 1 \right) + J_{02} \left( e^{\left( \frac{q(V - J R_s)}{n_2 k T} \right)} - 1 \right) + \left( \frac{V - J R_s}{R_p} \right) - J_{ph} \quad (1.3)$$

où  $J_{01}$  et  $n_1$  représentent respectivement la densité de courant de saturation idéale et le facteur d'idéalité de la première diode où  $n_1$  est de l'ordre de 1 (mécanisme de courant idéalement dominé par la recombinaison dans la zone neutre),  $J_{02}$  et  $n_2$

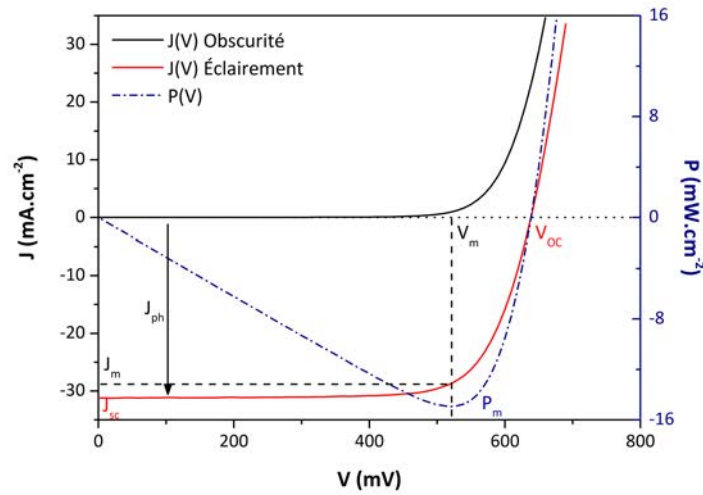
représentent quant à eux le densité de courant de saturation non idéale et le facteur d'idéalité de la seconde diode, où  $n_2$  est proche de 2 (mécanisme de courant dominé par la recombinaison dans la zone de charge d'espace).  $R_s$  et  $R_p$  sont respectivement les résistances séries et parallèles.



**Figure 1.4. :** Schéma équivalent d'une cellule solaire pour un modèle à une diode (a) et à deux diodes (b).

### 1.2.3. Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque

La **Figure 1.5** montre un exemple de caractéristique courant-tension  $J = f(V)$  d'une cellule solaire de type CIGS à l'obscurité et sous illumination. Cette mesure détermine les performances optoélectroniques d'une cellule photovoltaïque et permet d'identifier les paramètres les plus importants définissant le comportement de la cellule : la tension de circuit-ouvert ( $V_{OC}$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{SC}$ ), le facteur de forme ( $FF$ ) et le rendement de conversion ( $\eta$ ).



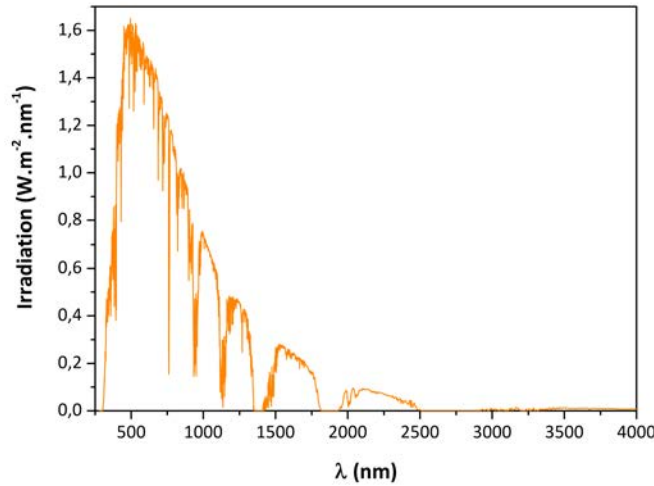
**Figure 1.5. :** Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire de type CIGS à l'obscurité (en noir) et sous illumination (en rouge), et représentation de la puissance en fonction de la tension.

La tension de circuit-ouvert ( $V_{OC}$ , en  $mV$  ou  $V$ ) est calculée lorsque le courant circulant dans la cellule est nul ; la densité de courant de court-circuit ( $J_{SC}$ , en  $mA.cm^{-2}$ ) correspond au photo-courant généré par la diode lorsque la tension est nulle ; un point de fonctionnement correspondant à la puissance maximale ( $P_{max}$ , en  $mW.cm^{-2}$  ou  $W.cm^{-2}$ ) peut être déterminé aux coordonnées  $V_m$  et  $J_m$  ; le facteur de forme ( $FF$ , en %) décrit la forme de la caractéristique et constitue le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule solaire et la puissance définie par le produit  $J_{SC} \times V_{OC}$ . Ce paramètre permet d'évaluer l'écart à l'idéalité de la diode et s'exprime comme suit :

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{P_{max}}{J_{SC} \times V_{OC}} \quad (1.4)$$

Le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque ( $\eta$ , en %) se définit alors comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente ( $P_{inc}$ ). Son expression est donnée par l'Équation 1.5 :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{J_m \times V_m}{P_{inc}} \quad (1.5)$$



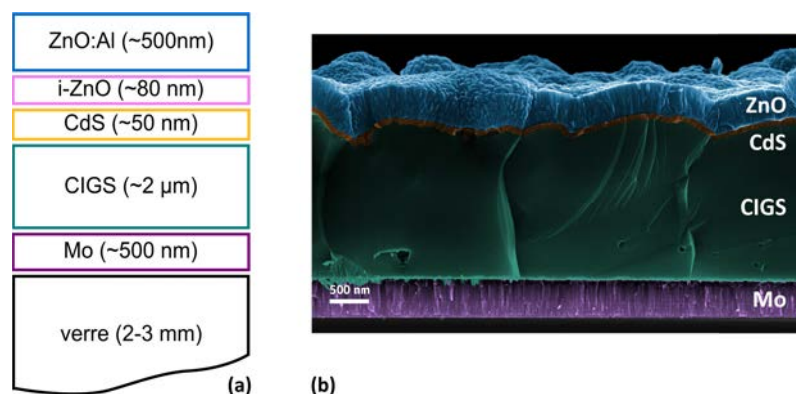
**Figure 1.6. :** Spectre solaire AM1.5G.

En pratique, la puissance lumineuse incidente fournie par le Soleil est fonction du jour et de la position sur Terre. C'est pourquoi elle est fixée par convention à  $1000 W.m^{-2}$  (soit  $P_{inc} = 100 mW.cm^{-2}$ ) pour les moyens d'essais, avec une distribution

spectrale correspondant au spectre solaire AM1.5G présenté sur la **Figure 1.6**. Il correspond au spectre solaire mesuré au niveau de la mer lorsque le Soleil atteint un angle de  $48,2^\circ$  par rapport à l'horizon et après avoir traversé une épaisseur de 1,5 atmosphère. La caractérisation des cellules et modules photovoltaïques se fait dans des conditions standards de pression et de température (1 atm et  $25^\circ\text{C}$ ).

### 1.3. Les cellules solaires à base de CIGS

La cellule solaire en couches minces de type  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$  est constituée d'un empilement successif de différentes couches aux propriétés semi-conductrices dont la configuration classique est représentée sur la **Figure 1.7**. Chaque couche joue un rôle spécifique et a vu ses propriétés optiques et électriques optimisées au cours de nombreuses études. Celles-ci sont largement décrites dans la littérature existante et encore abondamment enrichies par des thèses et autres travaux. Les propriétés des différentes couches seront décrites succinctement dans les paragraphes suivants, mais font l'objet d'ouvrages de synthèse et de revues plus détaillées [14, 16, 17, 18].



**Figure 1.7.** : Architecture classique d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS : (a) Schématiquement représentée et (b) micrographie d'une section réalisée au microscope électronique à balayage (MEB).

La confection de la cellule solaire à base de CIGS débute communément par le dépôt d'un contact arrière métallique, généralement en molybdène. Ce matériau, choisi pour son point de fusion élevé et sa faible diffusion dans les films semi-conducteurs, est déposé par pulvérisation cathodique sur un substrat avec une épaisseur variant entre 500 nm et  $1\ \mu\text{m}$ . Le substrat est classiquement du verre sodocalcique, car il a été montré que le sodium contenu dans le verre pouvait diffuser à travers le molybdène et contribuer à améliorer les performances photovoltaïques de l'absorbeur

CIGS [19, 20]. Le verre représente néanmoins une part non négligeable du coût d'une cellule solaire [21] et peut être remplacé par des matériaux moins onéreux, plus légers et souples comme un feuillard métallique tel que l'acier inoxydable [22] ou polymère comme le polyimide [23], offrant ainsi de nouvelles possibilités aux technologies solaires en couches minces.

S'en suit la synthèse de la couche de  $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ , un semi-conducteur  $I-III-VI_2$  de type  $p$  appelé absorbeur et qui a pour fonction d'absorber les photons du rayonnement solaire afin de générer les paires électrons-trous. Ce matériau présente la particularité d'avoir une énergie de bande interdite modulable en fonction de la proportion de gallium qu'il contient. Elle varie ainsi de 1,0 eV pour du  $CuInSe_2$  à 1,7 eV pour du  $CuGaSe_2$ , ce qui influe sur les propriétés optoélectroniques de la cellule solaire [18]. L'appellation de technologie en couches minces est justifiée du fait qu'une épaisseur d'environ  $2\ \mu m$  est suffisante pour absorber la majeure partie des photons dont l'énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite de l'absorbeur [24], là où une épaisseur environ cent fois supérieure est nécessaire pour un *wafer* de silicium. Il existe différentes voies de synthèse pour la réalisation de l'absorbeur. La plus performante et répandue est une technique sous vide basée sur le principe de la co-évaporation [25, 26]. Toutefois, des techniques alternatives ont émergé comme la pulvérisation cathodique [27, 28] ou le dépôt électrochimique combiné à un traitement thermique [29, 30, 31].

Une fine couche de sulfure de cadmium  $CdS$ , d'une cinquantaine de nanomètres, est ensuite déposée sur l'absorbeur. Communément appelée couche tampon, elle est principalement réalisée via un dépôt en bain chimique (CBD : *Chemical Bath Deposition*) [32]. Cette couche est un semi-conducteur de type  $n$  qui permet d'assurer la jonction  $p-n$  avec l'absorbeur tout en servant d'interface avec la couche fenêtre. Le  $CdS$  est la couche tampon la plus répandue et qui, pendant un temps, a permis d'obtenir les meilleures performances. Cependant, le matériau possède quelques limites telles que sa toxicité et son gap d'environ 2,4 eV conduisant à des pertes dues à l'absorption des photons de haute énergie. Ces inconvénients ont encouragé la recherche et le développement de matériaux alternatifs comme le sulfure d'indium  $In_2S_3$  ou le sulfure de zinc  $ZnS$  pour le remplacer [33]. Une couche à base de  $ZnS$  apparaît comme le successeur le plus prometteur au  $CdS$  déposé par CBD du fait de son grand gap, pouvant être ajusté entre 3,3 et 3,8 eV selon la proportion d'oxygène dans le matériau. Son utilisation a d'ores et déjà permis d'atteindre de hautes performances proches des records de la technologie CIGS [34, 35]. La CBD est la technique de synthèse la plus utilisée pour réaliser la couche tampon mais d'autres voies sont explorées comme le dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés [36] (ALD : *Atomic Layer Deposition*), la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition* : CVD) [33] ou encore le dépôt électrochimique [37].

Enfin, la couche fenêtre vient compléter l'empilement de la cellule solaire. Elle est classiquement composée d'une bi-couche d'oxyde transparent conducteur (TCO : *Transparent Conductive Oxide*) : l'oxyde de zinc. Une fine couche de  $ZnO$  intrinsèque

quement dopée d'environ 80 nm recouvre la couche tampon, elle est très résistive et vise à diminuer les courts-circuits. La couche fenêtre est ensuite complétée par environ 400 à 500 nm de  $ZnO$  dopé à l'aluminium présentant une conductivité élevée. Cet oxyde très transparent laisse passer les photons incidents jusqu'à l'absorbeur et permet également la collecte des charges grâce à sa conductivité. La face avant peut être complétée par une grille métallique, apposée sur la couche fenêtre afin d'assurer une meilleure collecte des charges tandis qu'une couche anti-reflet peut également être réalisée pour minimiser la réflexion de la lumière par la couche fenêtre.

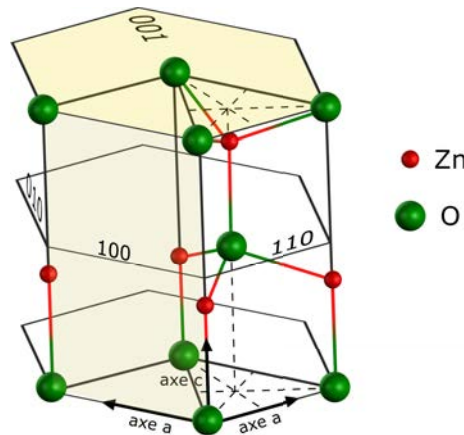
## 1.4. La couche fenêtre à base d'oxyde de zinc

Comme évoqué précédemment, la couche fenêtre de la cellule solaire doit pouvoir transmettre la lumière incidente aux couches inférieures et conduire efficacement les charges jusqu'au contact. Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux semi-conducteurs qui remplissent ces conditions du fait de leur grande largeur de bande interdite qui est souvent supérieure à 3 eV et de leur faible résistivité. Les propriétés optoélectroniques de certains de ces composés, comme l'oxyde d'étain  $SnO_2$  (dopé au fluor : FTO, *Fluorine-doped Tin Oxide*), l'oxyde d'indium  $In_2O_3$  (dopé à l'étain : ITO, *Indium Tin Oxide*) ou l'oxyde de zinc  $ZnO$ , s'accordent bien avec celles des autres matériaux constituant la cellule solaire [38, 39, 40]. Cependant, la question récurrente du coût, de la toxicité et de l'abondance des matériaux rend le  $ZnO$  très intéressant, par rapport à l'ITO par exemple, et justifie son emploi de plus en plus important comme fenêtre avant dans l'élaboration de cellules photovoltaïques. Dans cette section, nous nous pencherons uniquement sur le cas de l'oxyde de zinc en évoquant ses propriétés et les principaux moyens d'élaborations.

### 1.4.1. Propriétés de l'oxyde de zinc

Au-delà de son intérêt certain pour la filière photovoltaïque, l'oxyde de zinc est un matériau dont les nombreuses propriétés trouvent une application dans une multitude d'industries. Il est notamment utilisé comme additif dans les industries plastiques, pharmaceutiques ou cosmétiques mais sert également dans l'industrie micro-électronique comme composant des diodes électroluminescentes, capteur piézoélectrique ou électrode transparente. Ses propriétés photocatalytiques sont également grandement étudiées pour la dégradation d'agents chimiques [41, 42]. De nombreux ouvrages et publications ont dressé un état de l'art exhaustif sur les propriétés et applications du  $ZnO$  [40, 43, 44, 45]. Afin d'éviter la redondance et un effet catalogue, seront rappelées ici les propriétés les plus importantes pour l'application concernée, soit une application photovoltaïque.

### 1.4.1.1. Propriétés structurales



**Figure 1.8.** : Structure cristalline de l'oxyde de zinc de type Wurtzite avec ses principaux plans cristallins.

L'oxyde de zinc est connu à l'état naturel par les minéralogistes sous la forme d'un minéral appelé Zincite. Semi-conducteur de type  $II - VI$ , il adopte une structure hexagonale compacte de type Wurtzite, représentée par la **Figure 1.8**. L'unité de maille, parallèle à l'axe  $c$ , est constituée d'une succession de plans d'atomes d'oxygène et d'atomes de zinc. Elle contient deux molécules de  $ZnO$  où l'atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre, et inversement. Les paramètres de maille d'une telle structure sont les suivants [46] :  $a = 3,2498 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2066 \text{ \AA}$ .

La différence importante de rayon ionique qui existe entre le cation  $Zn^{2+}$  ( $r_{Zn^{2+}} = 0,60 \text{ \AA}$ ) et l'anion  $O^{2-}$  ( $r_{O^{2-}} = 1,38 \text{ \AA}$ ) qui composent la structure, entraîne la formation d'espaces vides entre les atomes. Il apparaît ainsi qu'environ 55% du volume du cristal demeure inoccupé. Cette structure que l'on peut qualifier de lacunaire est propice à l'insertion en position interstitielle d'atomes de zinc ou d'impuretés.

### 1.4.1.2. Propriétés optiques

Le  $ZnO$  bénéficie d'une largeur de bande interdite très élevée qui varie de 3,1 à 3,4 eV suivant les techniques de synthèse utilisées et le dopage extrinsèque du matériau. Cependant, la valeur de référence de l'énergie de bande interdite  $E_g$  d'un  $ZnO$  non dopé est communément admise à 3,3 eV [47]. Cette caractéristique est nécessaire pour que le matériau soit transparent. En effet, avec une  $E_g > 3 \text{ eV}$ , l'énergie du spectre du visible  $h\nu$  ( $1,65 < h\nu < 3,26 \text{ eV}$ ) est insuffisante pour être absorbée par un mécanisme de transition électronique, de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cette gamme de longueurs d'onde, le matériau possède un indice de réfraction d'environ 2,0 qui varie en fonction de la longueur d'onde [48].



Avec une excitation lumineuse, d'une énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, l'oxyde de zinc est capable d'émettre des photons. Ce phénomène de luminescence varie selon les caractéristiques du  $ZnO$ . Ainsi, le rayonnement émis peut aller du proche UV ( $\lambda = 350$  nm) au visible ( $\lambda = 550$  nm, rayonnement vert) [49]. L'exciton, dont l'énergie de liaison est égale à 60 meV, se manifeste par un pic d'absorption à une énergie proche de celle du gap.

#### 1.4.1.3. Dopage et propriétés électriques

Lorsque le  $ZnO$  est suffisamment dopé par un élément extérieur, il devient un semi-conducteur dégénéré, c'est-à-dire que son niveau de Fermi est situé à proximité de la bande de conduction, voire dedans. Ainsi, à température ambiante, la bande de conduction est occupée par des électrons, rendant le TCO conducteur.

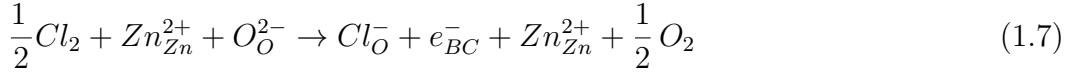
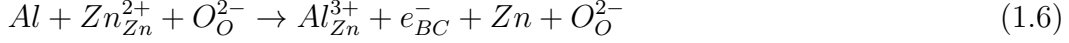
La structure cristalline du  $ZnO$  décrite précédemment est celle envisagée idéalement. Dans ces conditions, la très grande largeur de bande interdite du matériau le rendrait isolant. Or, le  $ZnO$  dispose de caractéristiques intrinsèques propres à un semi-conducteur de type  $n$ , dues à un excès d'électrons dans son réseau. Cet excès d'électrons peut être généré par des défauts apparents dans la structure cristalline, induisant un déséquilibre stœchiométrique de l'oxyde. En effet, il s'avère que la structure du  $ZnO$  présente des lacunes d'oxygène  $V_o$  ou bien un excès de zinc, placé dans des sites interstitiels  $Zn_i$ , créant ainsi des centres donneurs d'électrons. Ce  $i-ZnO$ , intrinsèquement dopé, se caractérise néanmoins par une résistivité qui augmente à mesure que l'écart à la stœchiométrie se réduit.

Cependant, les causes de la conductivité naturelle du  $ZnO$  sont sujettes à débat. Certains y voient davantage un effet dopant de l'hydrogène  $H$ . Son caractère amphotère ne semblant pas s'exprimer dans le  $ZnO$ , le ferait uniquement agir comme un donneur en le liant à un atome d'oxygène pour former une liaison  $OH$  [50, 51]. Cette supposition est valide puisque l'hydrogène est présent dans toutes les techniques de synthèse et que sa diffusion n'est pas contrôlable.

La conductivité du matériau peut encore être améliorée par un dopage extrinsèque qui consiste en l'incorporation d'impuretés dans le réseau cristallin du semi-conducteur. Ces éléments dopants peuvent s'insérer dans la maille par deux types de mécanisme : substitutionnel ou interstitiel. Un dopage cationique peut être différencié d'un dopage anionique. Dans le premier cas, les éléments dopants appartiennent généralement aux groupes III et IV [52, 53, 54] du tableau périodique (avec une nette préférence pour le groupe III) et se substituent dans le réseau à un atome de zinc ou se positionnent en site interstitiel. Les éléments fréquemment utilisés sont le bore  $B$  [55, 56, 57], l'aluminium  $Al$  [58], le gallium  $Ga$  [59] ou encore l'indium  $In$  [60, 61]. En admettant que le  $ZnO$  forme un cristal ionique, des électrons de la couche de valence de ces éléments vont être utilisés pour créer la liaison ionique avec les atomes d'oxygène tandis que ceux excédentaires, libres, pourront diffuser dans le cristal et être cédés dans la bande de conduction. Dans le cas du dopage anionique,



les éléments dopants sont des halogènes qui appartiennent au groupe VII du tableau périodique et viennent se substituer à l'atome d'oxygène. Les plus utilisés sont le fluor  $F$  [62] et le chlore  $Cl$  [63, 64]. Les équilibres suivants présentent un exemple de dopage cationique et un exemple de dopage anionique :



Il existe donc une grande variété d'éléments pouvant potentiellement doper le  $ZnO$ , ce qui suscite l'engouement de nombreuses équipes. Le **Tableau 1.1** rassemble les propriétés électriques de quelques  $ZnO$  dopés par l'insertion des éléments susnommés et synthétisés par différents procédés. Il apparaît que la conductivité de la couche de  $ZnO$  est grandement améliorée par le dopage et que cela permet également d'influer directement sur la mobilité des charges dans le matériau qui se retrouve dépendante de l'élément dopant et de la quantité de dopants introduite.

**Table 1.1. :** Comparaison des propriétés électriques à température ambiante du  $ZnO$  dopé par différents éléments.

Matériau	Méthode	Résistivité ( $\Omega.cm$ )	Mobilité ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	Référence
$i-ZnO$	Pulv. Cath.	$\sim 10^{13}$	-	[65]
$ZnO:B$	Pulv. Cath.	$\sim 6.10^{-4}$	39	[52]
$ZnO:B$	LPCVD	$\sim 2.10^{-3}$	33	[57]
$ZnO:B$	Électrochimie	$\sim 8.10^{-3}$	86 (?)	[66]
$ZnO:Al$	Pulv. Cath.	$\sim 5.10^{-4}$	24	IRDEP
$ZnO:Al$	Photo-MOCVD	$\sim 6.10^{-4}$	33	
$ZnO:Al$	CBD	$\sim 5.10^{-3}$	11	[68]
$ZnO:Ga$	Pulv. Cath.	$\sim 5.10^{-4}$	20	[54]
$ZnO:Ga$	PLD	$\sim 7.10^{-4}$	20	[59]
$ZnO:In$	Pulv. Cath.	$\sim 3.10^{-4}$	47	[61]
$ZnO:F$	LPCVD	$\sim 10^{-3}$	20-40	[69]
$ZnO:Cl$	MOCVD	$\sim 10^{-3}$	10	[64]
$ZnO:Cl$	PLD	$\sim 6.10^{-4}$	25	[70]
$ZnO:Cl$	Électrochimie	$\sim 2.10^{-3}$	18	[71]

### 1.4.2. Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un matériau fascinant qui présente la particularité de pouvoir être synthétisé par une grande diversité de procédés, lui conférant des propriétés propres à

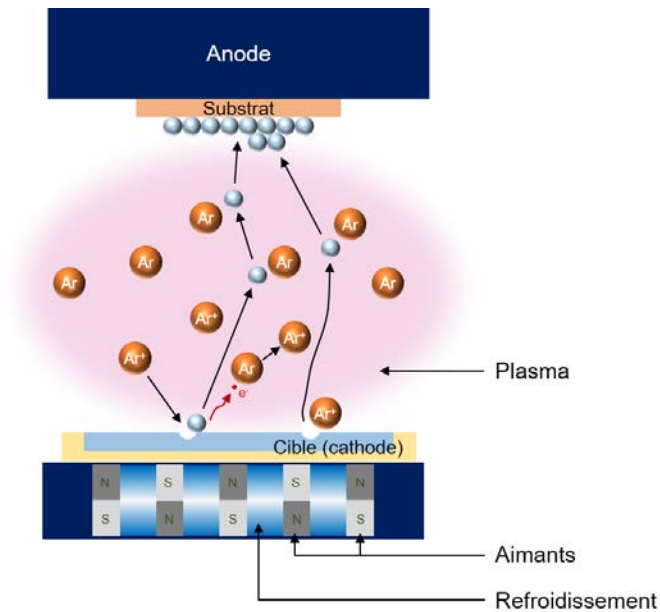
chaque technique. Deux types de techniques peuvent être identifiés : les techniques de dépôt en phase vapeur, ou sous vide, et les techniques de dépôt en solution, souvent atmosphériques. Dans la première catégorie se regroupent généralement les techniques les plus performantes - mais aussi les plus coûteuses - comme la pulvérisation cathodique [72], le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition* : CVD) [56, 73, 74], l'ablation laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition* : PLD) [75] ou encore l'épitaxie par jets moléculaires (*Molecular Beam Epitaxy* : MBE) [76]. Appartient à la seconde catégorie, la plupart des techniques faisant intervenir des solutions chimiques, aqueuses ou non-aqueuses, comme l'électrodépôt [9, 77] qui sera évoqué dans la section 1.5, le dépôt par bain chimique [31], le dépôt par sol-gel [78], ou encore le dépôt hydrothermal [79, 80]. D'autres procédés de synthèse, plus atypiques, ont également vu le jour comme le dépôt par impression d'encre [81] ou bien le dépôt par plasma à basse puissance [82, 83]. Entreprendre une revue complète et détaillée de toutes les techniques de synthèse serait inapproprié au travail que nous proposons ici. Nous nous intéresserons uniquement aux principales techniques utilisées pour la synthèse de couches minces applicables aux technologies photovoltaïques en les décrivant succinctement et énumérant les caractéristiques du *ZnO* pouvant être obtenues.

#### 1.4.2.1. Principales techniques en phase vapeur

##### Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, ou *magnetron sputtering* en anglais, est le procédé de dépôt qui s'est imposé au cours des années comme la référence en matière de synthèse de couches minces d'oxyde de zinc dopé et non dopé. Cette technique, qui nécessite un vide très poussé (autour de 1 Pa [72]), est basée sur l'ionisation d'un gaz, souvent inerte d'*Ar* ou de *N<sub>2</sub>* mais pouvant être mélangé à un gaz réactif comme *O<sub>2</sub>*, afin de générer un plasma confiné près d'une cible (la cathode) par la combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique. La **Figure 1.9** présente schématiquement les bases du procédé. Les atomes ionisés du plasma sont accélérés jusqu'à la surface de la cible et la bombardent avec suffisamment d'énergie pour en arracher des atomes. Les atomes du matériau cible, pulvérisés avec une énergie cinétique élevée, peuvent alors se déposer sur le substrat pour former des films minces très adhérents.

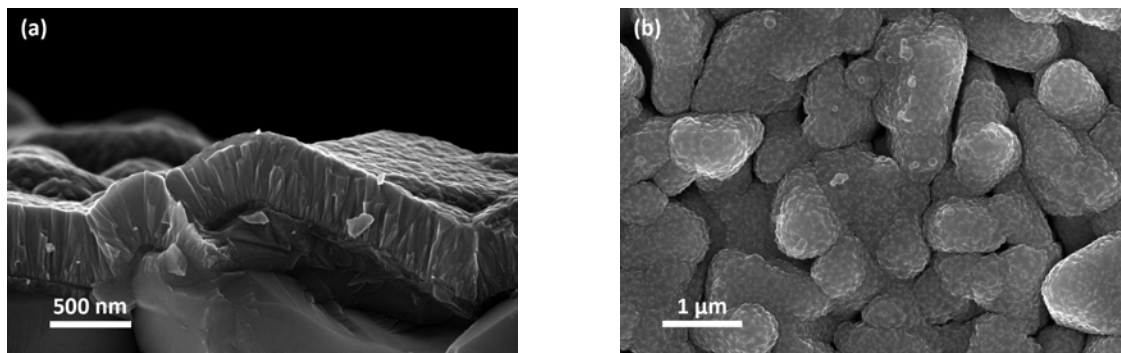
Dans le cas de la synthèse du *ZnO:Al* par pulvérisation cathodique, la cible source du matériau à déposer est généralement une céramique de *ZnO* contenant un pourcentage donné d'*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* [84, 85] mais peut être également constituée d'un alliage *Zn:Al* dans le cas où *O<sub>2</sub>* est utilisé comme gaz réactif [86, 87]. La technique permet l'obtention de couches homogènes d'une très grande qualité, comme le montrent les micrographies de la **Figure 1.10**, et dont l'épaisseur est finement contrôlée. Des exemples de *ZnO* dopés synthétisés par pulvérisation cathodique sont présentés dans le **Tableau 1.1**. Dans chaque cas, les résistivités des couches sont très basses, de l'ordre de  $10^{-4} \Omega.cm$ , ce qui représente un argument de poids pour l'utilisation à



**Figure 1.9. :** Représentation schématique du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

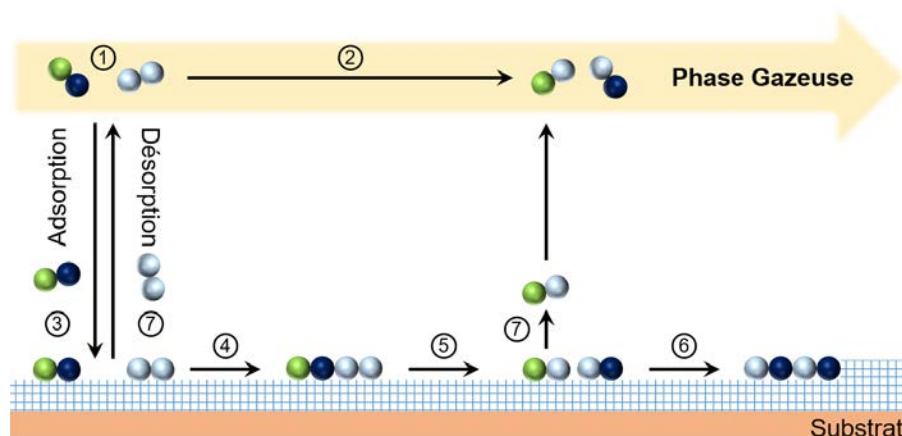
large échelle de cette technique. C'est d'ailleurs par cette technique qu'est réalisée la couche fenêtre de la grande majorité des cellules solaires à base de CIGS aux performances records [26, 88, 89].

Le procédé peut être adapté pour déposer des couches minces sur de très grandes surfaces - NEXCIS réalisait sa couche fenêtre par pulvérisation cathodique sur des panneaux de 60 x 120 cm<sup>2</sup> par exemple - ce qui nécessite alors la réalisation d'un appareillage très sophistiqué et volumineux, demandant de lourds investissements financiers.



**Figure 1.10. :** Micrographies réalisées au MEB de la coupe (a) et de la surface (b) d'une couche mince de  $ZnO:Al$  déposée par pulvérisation cathodique sur une surface rugueuse de CIGS.

## Dépôt chimique en phase vapeur



**Figure 1.11.** : Représentation schématique du mécanisme de synthèse d'une couche mince par un procédé CVD.

Cette méthode de synthèse permet de réaliser des couches minces à partir de précurseurs métalliques gazeux qui réagissent chimiquement à la surface d'un substrat chauffé. Les dépôts se déroulent sous vide mais un vide bien moins poussé qu'avec le procédé de pulvérisation cathodique. L'appellation CVD regroupe une variété de techniques spécifiques comme le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD : *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*), par assistance plasma (PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) ou encore par flux alternés (ALD : *Atomic Layer Deposition*), qui permettent l'obtention de couches très homogènes, denses et adhérentes au substrat. Les précurseurs couramment employés pour la synthèse du  $ZnO$  par cette méthode sont des alkyles de métaux comme le diéthylzinc (DEZ) pour la source de zinc et  $H_2O$  ou  $O_2$  comme source d'oxygène [57, 64, 67]. Le dopage du  $ZnO$  peut être envisagé de manière contrôlée en ajoutant à la phase gazeuse un précurseur de l'élément dopant, conférant au matériau de bonnes caractéristiques optoélectroniques comme le montre le **Tableau 1.1**. Néanmoins, il existe certaines limitations à l'emploi de ces techniques, et notamment la température à laquelle le substrat est porté. En effet, les réactions chimiques ont généralement lieu à des températures élevées pouvant entraîner la modification des propriétés des matériaux constitutifs du substrat. Peut être citée en exemple l'utilisation d'un substrat CIGS/ $CdS$  qui impose au procédé une température ne pouvant excéder  $200^\circ C$ , au risque de détériorer la jonction  $p-n$  [90, 91, 92] et, fatalement, les performances photovoltaïques de la cellule solaire.

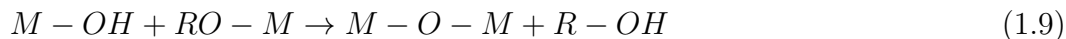
La **Figure 1.11** représente les principales étapes qui régissent un dépôt de couches minces par une technique CVD. Un gaz vecteur, souvent inerte, transporte les molécules de précurseurs (1) à proximité du substrat dans un réacteur. Il arrive que sous certaines conditions des réactions chimiques aient lieu entre les précurseurs dans la phase vapeur (2), entraînant une mauvaise qualité du dépôt. Mais dans le

cas où celles-ci sont contrôlées, les molécules de précurseurs s'adsorbent à la surface du substrat (3), diffusent (4) et réagissent entre elles par décomposition thermique (5). Il y a alors nucléation (6) ou incorporation à un plan cristallin déjà existant du produit de la réaction pour former un film solide. Les sous-produits et résidus de la réaction, plus volatils, se désorbent (7) avant d'être évacués du réacteur par le gaz vecteur.

#### 1.4.2.2. Principales techniques en solution

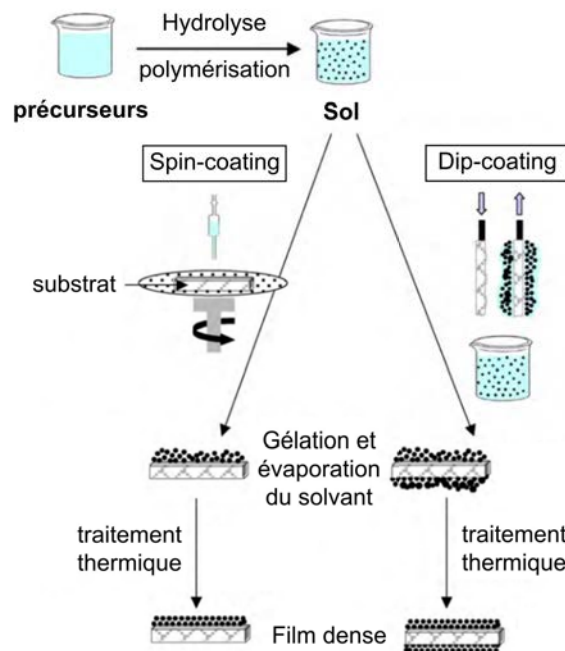
##### Sol-gel

La technique de sol-gel - contraction de solution-gélification - est une voie de synthèse de couches minces par « chimie douce ». Celles-ci sont généralement réalisées dans des solutions organiques contenant des alcoxydes métalliques comme l'acétate de zinc ( $Zn(OOCC\text{H}_3)_2$ ) dans le cadre de la synthèse de  $ZnO$  [78]. Elle repose sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante et à pression atmosphérique, aboutissant à la formation d'un réseau d'oxyde selon les réactions suivantes (où  $M$  représente le métal et  $OR$  un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné) :



Ces réactions conduisent à la formation d'un gel constitué de chaînes  $M - O - M$  ou  $M - OH - M$ , constituant un réseau encore gonflé de solvant et de réactifs n'ayant pas réagi. Une étape de recuit ou calcination est alors nécessaire afin d'évaporer ces résidus et obtenir une couche mince.

La **Figure 1.12** montre les deux procédés suivis pour la réalisation de couches minces : le trempage-retrait (*dip-coating*) et l'enduction centrifuge (*spin-coating*). La première consiste à tremper le substrat dans une solution puis à le retirer à une vitesse donnée qui conditionne l'épaisseur de la couche déposée, celle-ci est ensuite séchée et recuite pour donner un matériau cristallin [93, 94, 95]. La technique par enduction centrifuge consiste à verser le sol ou le gel à la surface du substrat subissant une rotation, la force centrifuge permet alors de l'étaler de manière uniforme et homogène tandis que la vitesse de rotation assure le contrôle de l'épaisseur du futur film [96, 97]. Comme pour la technique de trempage, le film est séché et recuit. Ces voies de synthèse permettent d'obtenir des films homogènes et très fins de quelques dizaines de nanomètres, il est alors généralement nécessaire de réaliser plusieurs étapes successives de dépôt/séchage afin d'obtenir un film plus épais.



**Figure 1.12.** : Aperçu des deux principales techniques de synthèse par sol-gel. Extrait de [78].

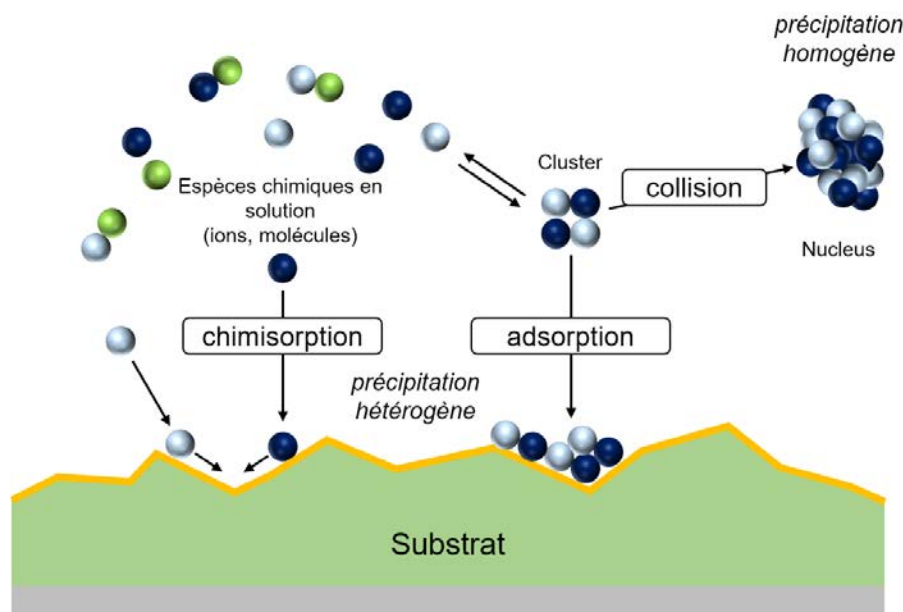
Plusieurs études portant sur le dopage à l'aluminium du matériau par le procédé sol-gel ont été réalisées par différentes équipes. Par trempage, Tang et Cameron [93] rapportent avoir obtenu des résistivités de l'ordre de  $7 - 10 \cdot 10^{-4} \Omega.cm$  tandis qu'Ohyama *et al.* [98] et Lin et Tsai [99] décrivent plutôt une couche de  $ZnO : Al$  avec une résistivité d'environ  $7 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$ . De la même façon, Lee et Park [100] et Musat *et al.* [101] obtiennent respectivement par *spin-coating* des résistivités de  $1,1 \cdot 10^{-2} \Omega.cm$  et  $1,3 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$ . Néanmoins, tous ces résultats sont obtenus après des étapes de recuit à haute température, pouvant dépasser les  $600^\circ C$ . Ces conditions particulières sont un frein majeur à l'utilisation du procédé sol-gel pour la réalisation de la couche fenêtre d'une cellule solaire de type CIGS.

### Dépôt par bain chimique

Bien que préférentiellement utilisée pour la synthèse de la couche tampon, la méthode de dépôt par bain chimique (CBD) est un autre exemple de procédé de dépôt par voie liquide adapté à la synthèse de  $ZnO$ . Pendant liquide du dépôt chimique en phase vapeur, elle met en jeu des phénomènes similaires comme l'adsorption et la désorption des espèces, leur réaction à la surface du substrat accompagnée d'une phase de nucléation et de croissance. La **Figure 1.13** présente le principe du procédé CBD en distinguant les deux types de précipitation pouvant être observés : une

précipitation dite homogène qui survient dans le milieu réactionnel conduisant à la formation de particules et une autre dite hétérogène qui survient au voisinage du substrat. C'est cette dernière qui conduit à la formation du film mince selon un mécanisme réactionnel complexe dont deux modèles sont principalement mis en avant par la littérature [102]. Le plus simple consiste à considérer que les ions présents en solution diffusent à la surface du substrat par chimisorption et précipitent. Le second stipule que les particules colloïdales formées dans le milieu réactionnel, par précipitation homogène, s'adsorbent à la surface du substrat.

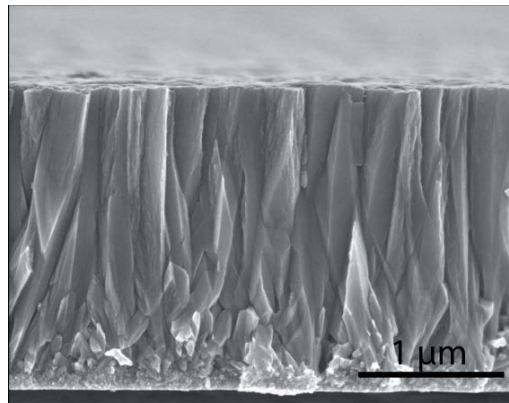
Dans une solution aqueuse, les cations métalliques  $M^{z+}$  sont solvatés par l'eau formant des espèces du type aqua  $[M(OH_2)_n]^{z+}$ ,  $[M(OH_2)_{n-p}(OH)_p]^{(z-p)+}$  et hydroxyde  $[M(OH)_z]$ , où la liaison  $M-OH_2$  est polarisée, facilitant la déprotonation de la molécule d'eau coordonnée. Afin de former l'oxyde métallique, des réactions de condensation doivent survenir, impliquant deux types de mécanismes : la réaction entre une espèce aqua et un hydroxyde (Équation 1.10) et la déshydratation d'hydroxydes (Équation 1.11) [103].



**Figure 1.13. :** Représentation schématique du procédé de dépôt par bain chimique pouvant conduire à la formation d'une couche mince.



La synthèse de  $ZnO$  par CBD entre dans le procédé de fabrication de la couche tampon à base de  $Zn(O, S)$  mais son utilisation pour la réalisation de la fenêtre avant reste encore peu répandue. La solution est composée d'un sel de zinc et d'un complexant - généralement un sel d'ammonium, éthanolamine ou ammoniacque  $NH_4OH$  - qui sert également à ajuster le milieu à un pH basique. Hagendorfer *et al.* [31, 68] ont étudié la synthèse par CBD de  $ZnO : Al$  en vue d'une application photovoltaïque et ont montré qu'il est possible d'obtenir des couches homogènes, très compactes telle celle présentée sur la **Figure 1.14** et très transparentes à basse température et dans des conditions bas coûts. Pour cela, une barre d'aluminium immergée dans la solution alcaline est utilisée comme source métallique. Sa cinétique de dissolution assure une faible concentration en aluminium au début du procédé, n'affectant pas la croissance du  $ZnO$ . En effet, l'aluminium sous sa forme solvatée  $[Al(OH)_4]^-$  inhibe la formation du  $ZnO$  à concentration élevée. En outre, l'ajout de citrates assure la densification de la couche, lui conférant une faible résistivité de  $5.10^{-3} \Omega.cm$  et une mobilité de  $11 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  après un post-traitement sous UV. En ce sens, ils se distinguent de Miyake *et al* [104] qui utilisent un sel de nitrate d'aluminium  $Al(NO_3)_3$  comme source d'aluminium, obtenant un film avec une résistivité d'environ  $3.10^{-2} \Omega.cm$  et une très faible mobilité.



**Figure 1.14.** : Micrographie d'une coupe de  $ZnO : Al$  déposé par bain chimique. Extrait de [68].

Cependant, afin de servir de base à la nucléation et à la croissance de la couche de  $ZnO$  par CBD, une fine couche d'accroche de  $ZnO$  est préalablement réalisée par pulvérisation cathodique, un procédé sol-gel ou l'utilisation de nanoparticules. Dans l'optique de substituer au procédé sous vide une technique atmosphérique directement après le dépôt de la couche tampon par CBD, cette étape supplémentaire peut représenter une certaine limitation quant à la simplification des procédés de synthèse utilisés pour la réalisation d'une cellule solaire en couches minces.



## 1.5. Étude bibliographique de la synthèse électrochimique de l'oxyde de zinc

La synthèse électrochimique ou plus précisément dépôt électrochimiquement assisté, soit communément appelé électrodépôt, est la dernière voie de synthèse du  $ZnO$  que nous aborderons dans ce chapitre. L'électrodépôt est une technique de synthèse qui présente de nombreux avantages. D'un point de vue économique, c'est une méthode considérée à bas coûts du fait d'une température de travail n'excédant pas  $90^{\circ}\text{C}$ , la réutilisation des bains et l'utilisation de composés abondants en solution, le plus souvent aqueuse, à pression atmosphérique. De plus, la technique est connue pour ne nécessiter que des équipements relativement peu onéreux et être aisément adaptable à plus grande échelle. D'un point de vue matériau, le rendement faradique, plutôt élevé, du dépôt - aux alentours de 80-90 % - assure la croissance de couches de grande qualité dont l'épaisseur et la géométrie (nanocolonnes, nanofils, porosité...) peuvent être contrôlées par les conditions expérimentales.

### 1.5.1. Synthèse électrochimique d'oxydes métalliques

La synthèse d'oxydes métalliques est vieille comme le monde, ou plutôt depuis que l'Homme a su fabriquer des objets métalliques même s'il lui a fallu quelque temps avant de comprendre que l'air et l'eau étaient source d'oxydation. Mais cette voie d'oxydation naturelle a été dépassée par l'oxydation anodique de films métalliques avant qu'une voie de synthèse plus originale, consistant à précipiter les cations métalliques, ne commence à émerger. Le  $ZnO$  appartenant à la catégorie de ces oxydes métalliques, il n'échappe pas à la règle.

#### 1.5.1.1. Oxydation d'électrodes métalliques

Un métal s'oxyde naturellement à l'air et en présence d'eau, il se forme alors une couche oxydée qui peut passiver le métal. Cette oxydation naturelle est cinétiquement assez lente et n'est pas suffisante pour répondre aux besoins technologiques et industriels. Elle peut donc être amplifiée et mieux contrôlée en l'effectuant par électrolyse. De nombreux métaux (nickel, zinc, aluminium, titane, zirconium...) constituant l'électrode elle-même ou déposés en films minces sur une électrode peuvent ainsi être oxydés électrochimiquement par application d'un courant anodique selon la réaction générale suivante, où  $M$  est considéré comme un métal bivalent :



La couche d'oxyde ainsi formée sert généralement à protéger les métaux. Dans le cas de l'oxyde de zinc, une couche mince peut être obtenue par oxydation d'une anode

en zinc [105, 106], elle contient cependant un excès de zinc et souvent décrite comme « *dark oxide* ». En outre, cette technique peut nécessiter l'application d'un potentiel très élevé (pouvant atteindre plusieurs dizaines de volts), ce qui la rend peu adaptée à la synthèse sur un substrat semi-conducteur comme le CIGS - l'alliage risquant de se décomposer.

Une autre voie, moins agressive, réside dans la synthèse sous atmosphère oxydante. Le feuillard ou film de zinc est recuit entre 300 et 400°C en présence d'oxygène et/ou d'eau [107, 108]. Toutefois, l'oxydation semble incomplète et donne une morphologie relativement poreuse.

### 1.5.1.2. Précipitation par variation du pH à l'électrode : cas du ZnO

Lors de l'oxydation de métaux par voie électrochimique, il a été observé qu'un précipité, s'avérant être l'hydroxyde métallique, peut se former à la surface de l'électrode conjointement à l'oxyde. Dans le même esprit, Switzer *et al* ont proposé une voie de synthèse permettant la précipitation électrochimique de cations métalliques sous forme d'hydroxydes et d'oxydes [109, 110]. Celle-ci repose sur la génération d'espèces basiques, comme les ions hydroxydes  $OH^-$ , au voisinage de l'électrode par réduction électrochimique. Oxydes et hydroxydes précipitent communément à un pH approprié, qui diffère selon les espèces métalliques. Néanmoins, les réactions générales mises en jeu peuvent se traduire par les équilibres chimiques suivants :

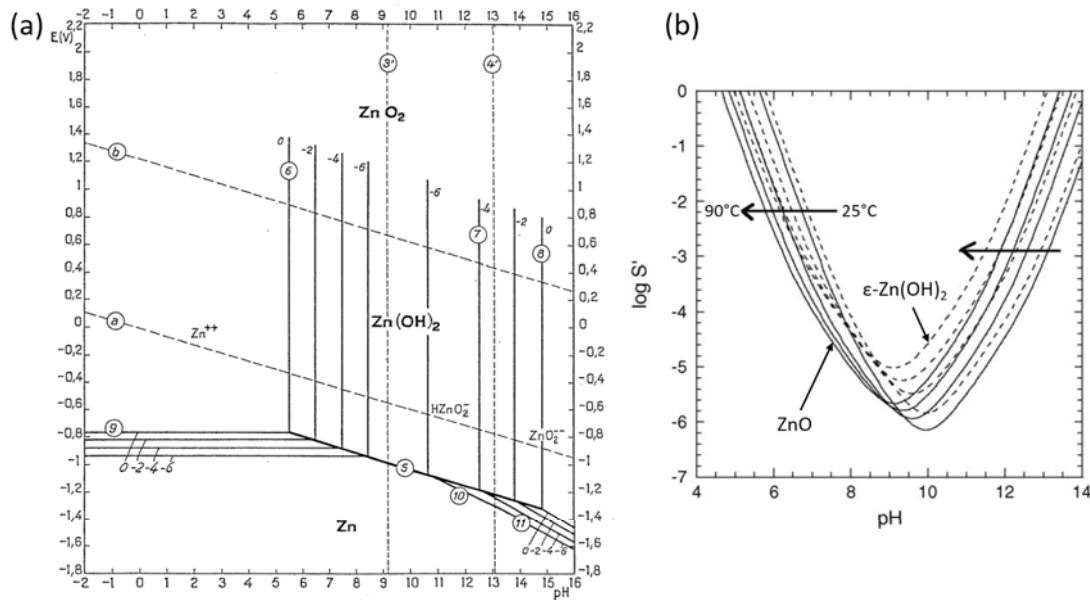


L'apport d'ions hydroxydes  $OH^-$  peut se faire par le biais de différents précurseurs. Ceux envisagés sont l'eau, les ions nitrates  $NO_3^-$ , le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  ou encore l'oxygène moléculaire  $O_2$ , dissous en solution, qui par réduction électrochimique génèrent des ions hydroxydes à la surface de l'électrode selon les réactions suivantes :





Cette technique de synthèse a fait des émules et a été appliquée à différents éléments métalliques. En exemple, peuvent être cités les composés à base de thallium [111], de zirconium [112, 113], de nickel [114], de titane [115], d'étain [116] et d'autres encore comme ceux à base de cuivre, de gallium et d'indium [30]. Enfin, des études ont également été menées par Peulon *et al.* [9, 117] et Izaki *et al.* [10] sur le cas de la formation de l'oxyde de zinc, que nous approfondirons ultérieurement.



**Figure 1.15. :** (a) Diagramme potentiel-pH du zinc à 25°C ; (b) Effet de la température sur la solubilité conditionnelle du  $Zn(II)$  en présence de 0,1 M de  $Cl^-$  et considérant  $ZnO_{(s)}$  (en ligne pleine) et  $\epsilon-Zn(OH)_2_{(s)}$  (en ligne pointillée) comme composés solides. Extraits respectivement de [118] et [119].

Le diagramme potentiel-pH du zinc, construit par Pourbaix en **Figure 1.15a** [118], montre que l'hydroxyde de zinc peut se former à partir de pH 9. Cependant, le diagramme ne prévoit pas la formation du  $ZnO$ . C'est S. Peulon qui par l'étude des diagrammes de solubilité du zinc, comme ceux de la **Figure 1.15b**, montre que la précipitation du  $ZnO$  est plus stable que celle de l'hydroxyde [117]. Ainsi, si la

concentration en  $OH^-$  à l'électrode est suffisante pour déplacer le pH, l'oxyde de zinc peut précipiter selon les réactions suivantes :



La synthèse du composé se fait donc en deux étapes successives : tout d'abord la réduction électrochimique du précurseur d'ions hydroxydes puis la précipitation de l'ion  $Zn^{2+}$  avec les ions  $OH^-$  suivie d'une déshydratation. La perte d'une molécule d'eau, permettant le passage de l'hydroxyde à l'oxyde, implique que la solution soit chauffée entre 70 et 90°C [119]. *Stricto sensu*, la synthèse de  $ZnO$  n'est pas réalisée électrochimiquement mais initiée par électrolyse. Par abus de langage et par souci de simplification, nous parlerons d'électrodépôt. La méthode paraît simple mais pour être applicable au zinc et à d'autres éléments métalliques, il faut que le potentiel standard de l'élément considéré soit inférieur à celui du système du précurseur d'oxygène. Cette contrainte est primordiale pour obtenir le composé oxygéné souhaité et non un mélange d'oxyde et/ou hydroxyde et de métal pur. En cela, le zinc est, pour ainsi dire, l'élément idéal car son potentiel standard est très négatif comparé à celui des précurseurs évoqués précédemment - excepté celui de l'eau.



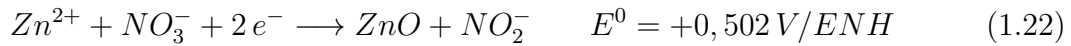
La gamme de potentiels assez large permet l'obtention d'un composé oxygéné sans formation du zinc métallique. Néanmoins, la croissance et les propriétés de l'oxyde de zinc électrodéposé peuvent être grandement influencées par la nature du précurseur d'oxygène d'une part et par l'électrolyte d'autre part. Les études menées dans ces différents milieux sont décrites dans la section suivante.

### 1.5.2. Milieux électrolytiques considérés

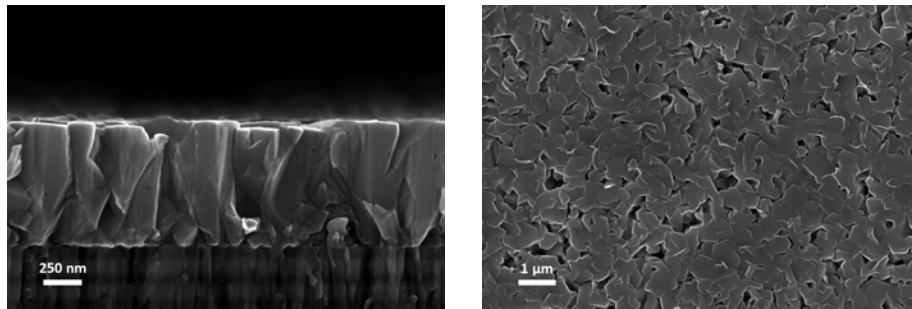
La nature de l'électrolyte peut influencer les propriétés liées à la croissance des films électrodéposés mais également ses propriétés optoélectroniques. Dans cette section, nous énumérons les différents précurseurs d'oxygène couramment utilisés pour la synthèse de  $ZnO$ , ainsi que les propriétés propres à chaque système, d'un point de vue aussi bien électrochimique que matériau.

### 1.5.2.1. Précurseur à base d'ions nitrates

L'utilisation des ions nitrates comme précurseurs d'oxygène pour la synthèse de  $ZnO$  a été mise en avant par Izaki *et al.* [77, 10, 120] selon la réaction décrite par l'Équation 1.16. Dans ce mécanisme réactionnel, décrit par Yoshida *et al.* [121], deux électrons sont échangés pour générer deux ions hydroxydes et conduire à la réaction globale suivante :



L'équipe japonaise utilise pour cela une solution chauffée à 60°C contenant un précurseur de nitrate de zinc  $Zn(NO_3)_2$  dont la concentration optimale est estimée à 0,1 M [10], au delà, l'excès de  $OH^-$  favorise la formation d'hydroxyde de zinc et inhibe la formation de  $ZnO$  au profit de la formation d'un sel basique de zinc  $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8$ . Le  $ZnO$  synthétisé par cette méthode adopte une structure de type Würtzite dont le plan préférentiel semble changer avec les conditions de dépôt. Il apparaît très orienté selon l'axe  $c$  à faible concentration et à faible densité de courant (en valeur absolue) et semble davantage orienté selon le plan (001), parallèle au substrat, à mesure que ces deux grandeurs augmentent. Les études en fonction du potentiel de dépôt montrent une vitesse de croissance relativement élevée, de l'ordre de  $0,1 \mu m.min^{-1}$  à  $-1,05 V/ECs$ , tandis que les premières caractérisations des propriétés optoélectroniques accordent au matériau électrodéposé une transparence d'environ 70% et une énergie de bande interdite de 3,3 eV. Les films ainsi déposés semblent avoir une concentration de porteurs de l'ordre de  $10^{19} cm^{-3}$ .



**Figure 1.16. :** Micrographies de  $ZnO$  électrodéposé à l'IRDEP en milieu nitrate sur un substrat de verre/molybdène.

Cette méthode de synthèse, simple et aux premiers résultats prometteurs, a servi de base aux travaux de nombreuses équipes qui ont cherché à comprendre les mécanismes de croissance [121, 122, 123, 124, 125] et de dopage intrinsèque [126], développer la méthode pour différentes applications comme la formation de nanofils [127, 128, 129, 130, 131] ou encore réaliser par voie électrochimique des films de

$ZnO$  dopé extrinsèquement [66, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138]. Dans ce dernier cas, les auteurs montrent les effets sur les propriétés optoélectroniques de l'ajout d'un élément dopant, déterminant généralement par impédance électrochimique la concentration de porteurs. Aragonès *et al.* [136] et Baka *et al.* [137] s'accordent, par exemple, en estimant la concentration de porteurs d'un  $ZnO : Al$  comprise entre 3 et  $5.10^{20} cm^{-3}$ . Cependant, les grandeurs électriques comme la mobilité des charges ou la résistivité du matériau demeurent souvent absentes des différentes études.

Exceptée l'étude préliminaire de Kemell *et al.* [132], il n'y a pas eu, à notre connaissance, de travaux utilisant le  $ZnO$  électrodéposé en milieu nitrate comme fenêtre avant pour les cellules solaires de type CIS ou CIGS, bien que plusieurs études mettent en avant cette possible application [139, 130]. La méthode de synthèse semble davantage être préférée pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques organiques [140, 141, 142, 143, 144, 145].

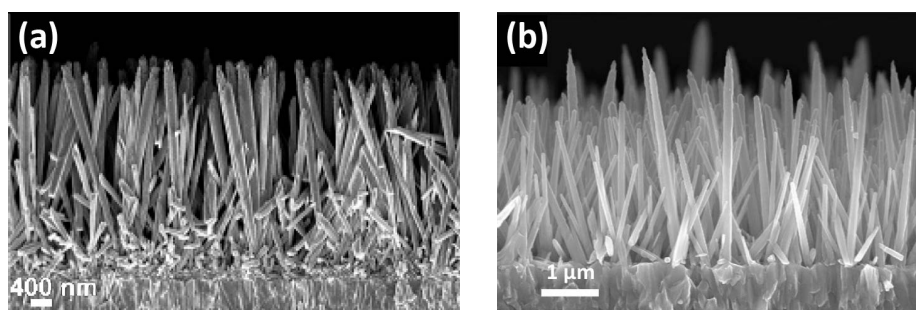
### 1.5.2.2. Précurseur à base d'oxygène moléculaire

L'emploi de l'oxygène moléculaire  $O_2$  comme précurseur d'oxygène constitue l'autre avancée majeure dans la synthèse par électrodépôt de l'oxyde de zinc. Peulon et Lincot ont ouvert cette voie [9, 117]. S. Peulon décrit dans sa thèse [7] et dans l'article [117] le comportement des différentes espèces dans le milieu réactionnel pour en déterminer les conditions expérimentales propices à la synthèse du  $ZnO$  selon la réaction globale suivante :



Dans ces études, l'électrodépôt a lieu en milieu chlorure, dans une solution composée de chlorure de zinc  $ZnCl_2$  et de chlorure de potassium  $KCl$ , et chauffée entre 60 et 80°C. La concentration en zinc est portée à 5 mM - et ne doit pas dépasser 20 mM, au risque qu'un hydroxychlorure de zinc  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  précipite sous forme de plaquettes à la surface de l'électrode et inhibe la formation du  $ZnO$  [146] - tandis que l'électrolyte support est maintenu à une concentration de 0,1 M pour assurer la bonne conductivité de la solution. Cette méthode impliquant le dioxygène dissous dans la solution, il est nécessaire de l'en saturer par un bullage continu de ce gaz. La solubilité du dioxygène en milieu aqueux est relativement faible et décroît légèrement avec l'augmentation de la température, passant de 1,2 mM à température ambiante à 0,8 mM à 80°C. La réduction du dioxygène en ions hydroxydes, selon l'Équation 1.18, devient alors le facteur limitant de la croissance du  $ZnO$ . S. Peulon rapporte une vitesse de croissance d'environ  $0,015 \mu m.min^{-1}$  à  $-1,0 V/ECS$  - soit environ dix fois moins qu'en milieu nitrate. Néanmoins, cette vitesse de croissance plus lente permet d'obtenir un matériau d'une grande qualité, transparent avec une énergie de bande interdite de 3,5 eV et préférentiellement orienté selon l'axe  $c$ .

Comme les travaux d'Izaki, ceux de Peulon ont servi - et servent encore - de point de référence à nombre d'études. Nous pouvons dès lors distinguer plusieurs axes de recherche suivis par différents groupes. Le premier porte sur l'étude du matériau, sa synthèse et la caractérisation de ses propriétés. D. Lincot *et al.* ont poursuivi les travaux sur le  $ZnO$ , explorant l'influence de différentes conditions expérimentales comme l'influence du potentiel, la composition de l'électrolyte [147], de la température [119] ou de la réduction de l'oxygène [148] sur le mécanisme réactionnel et les propriétés du matériau. De plus, la qualité du matériau a été démontrée par Pauporté *et al.* avec la croissance épitaxiale du  $ZnO$  électrodéposé sur un substrat de  $GaN$  [149]. En outre, ces études différentes montrent que la synthèse du  $ZnO$  est limitée par la diffusion du dioxygène à l'électrode, mais également par la formation de l'oxyde lui-même qui réduit significativement les densités de courant. Néanmoins, la qualité du matériau électrodéposé se trouve améliorée avec l'augmentation de la température de la solution, nécessaire à la déshydratation de l'hydroxyde de zinc. Pour approfondir ces études, Lupan *et al.* [150] ont étudié les effets d'un post-traitement thermique sur le matériau, et observent notamment par diffraction des rayons X (DRX) un décalage du pic (002) - caractéristique de l'orientation selon l'axe  $c$  des colonnes de  $ZnO$  - avec l'augmentation de la température. Un effet similaire est observé en photoluminescence et au niveau du front d'absorption en transmission optique - le gap passant de 3,5 eV à 3,3 eV après un recuit à 400°C. Les auteurs en concluent qu'un traitement thermique améliore les propriétés structurales du matériau par un réarrangement des atomes mais que la présence d'atomes de chlore dans la maille, due à la composition de l'électrolyte, pourrait toutefois modifier les propriétés du  $ZnO$ . Ce point rejoint la conclusion déjà avancée par Rousset *et al.* [151] sur le dopage extrinsèque par le chlore du  $ZnO$  électrodéposé.



**Figure 1.17. :** Nanofils de  $ZnO$  électrodéposés sur un substrat de verre/FTO : (a)  $[ZnCl_2] = 5.10^{-4}$  M,  $[KCl] = 4$  M, 80°C ; (b)  $[ZnCl_2] = 2.10^{-4}$  M,  $[KCl] = 0,1$  M, 90°C. Extraites respectivement de [152] et [153].

La grande versatilité de la morphologie du  $ZnO$  induite par les conditions expérimentales a été mise à profit par le groupe de C. Lévy-Clément qui s'est spécialisé dans l'étude des nanofils [152, 154, 155, 156] et a publié plusieurs travaux s'intéressant à l'influence de l'électrolyte sur leur croissance [157, 158, 159]. Les nanofils, de diamètre inférieur à 50 nm, comme ceux présentés en **Figure 1.17**, se forment



plus favorablement lorsque la concentration en zinc dans la solution est très faible, inférieure à la concentration de travail établie par S. Peulon. Tena-Zaera *et al.* ont montré que la concentration en ions chlorures dans la solution influe grandement sur la croissance du matériau, en effet les ions  $Cl^-$  s'adsorbent à la surface de l'oxyde, favorisant la croissance latérale du  $ZnO$ . Pauporté *et al.* arrivent à synthétiser des nanofils dans des conditions similaires et montrent de surcroît la possibilité de commuter les propriétés hydrophiles de la couche en hydrophobes par un simple post-traitement chimique [153].

Les architectures nanostructurées que peut adopter l'oxyde de zinc électrodéposé, comme les nanofils [160, 161, 162] ou les films poreux [163, 164], sont notamment recherchées pour diverses applications photovoltaïques telles que les cellules solaires organiques à colorant ou encore les cellules solaires à base de perovskite, actuellement en plein essor. Mais ce sont ses propriétés optoélectroniques intrinsèques qui le rendent intéressant pour la filière des chalcogénures en couches minces. Il a d'abord été envisagé de l'utiliser comme couche tampon en remplacement de la couche de  $CdS$  [165] avant que Rousset *et al.* ne montrent le potentiel du matériau sur cellule solaire de type CIGS [166, 167]. Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre 4.

Nous n'avons présenté néanmoins qu'un seul type d'électrolyte, le plus répandu à base de  $KCl$ , mais il en existe d'autres, en milieu aqueux et non-aqueux, pouvant être couplés avec l'utilisation de l'oxygène moléculaire comme précurseur d'hydroxydes. L'un des plus utilisés et qui n'a pourtant pas fait l'objet d'études approfondies est le milieu perchlorate  $ClO_4^-$ , car souvent utilisé comme référence pour la comparaison avec le milieu chlorure [147, 151]. Nous lui donnons voix au chapitre dans le chapitre 3. Ces deux sels peuvent également être employés en milieu non-aqueux comme le DMSO (diméthylsulfoxyde) [165, 168].

### 1.5.2.3. Précurseur à base de peroxyde d'hydrogène

Enfin, la troisième source génératrice d'ions hydroxydes est le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ . Ce composé, très soluble en solution, se réduit en hydroxyde selon l'Équation 1.17 à un potentiel plus élevé que l'oxygène moléculaire. Son utilisation pour la synthèse d'oxyde de zinc a été mise au point par Pauporté et Lincot [169, 170] et obéit au mécanisme réactionnel suivant :



Les conditions expérimentales sont similaires à celles développées avec un précurseur à base d'oxygène moléculaire et permettent d'atteindre des propriétés identiques [170, 171]. Seule la vitesse de dépôt est différente, elle peut atteindre  $0,25 \mu m.min^{-1}$  à  $-1,0 V/ECS$  dans les conditions fixées de l'étude et semble dépendante de la concentration en peroxyde. Néanmoins cette vitesse de croissance est limitée par la



diffusion du zinc à l'électrode et les faibles propriétés catalytiques du  $ZnO$  à réduire  $H_2O_2$ .

Cette voie de synthèse paraît avantageuse avec une vitesse de croissance du  $ZnO$  élevée et contrôlable par la quantité de peroxyde d'hydrogène introduite dans la solution. Cependant, ce composé présente l'inconvénient majeur de ne pas être stable et de se décomposer naturellement, entraînant des problèmes de reproductibilité.

## 1.6. Conclusion et problématique

Ce chapitre, construit avec la volonté de déconstruire la cellule solaire, a permis d'aborder dans un premier temps les grands principes qui régissent le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et plus particulièrement la technologie, dite en couches minces, de type CIGS. Dans cette architecture, chaque couche a son importance et des enjeux propres, qu'ils soient purement physico-chimiques avec les propriétés des matériaux, écologiques ou encore économiques avec les différents procédés existants pour les synthétiser. Nous nous sommes intéressés à une couche en particulier : la couche fenêtre réalisée en oxyde de zinc. Après une revue non-exhaustive des caractéristiques intrinsèques du  $ZnO$  et celles attendues pour une couche fenêtre, les différents procédés de synthèse conventionnels permettant sa réalisation ont été présentés. Il apparaît que les techniques sous vide permettent, aujourd'hui, d'obtenir le matériau avec les caractéristiques les plus intéressantes pour une application photovoltaïque : à savoir une grande transparence et une conductivité élevée grâce au dopage extrinsèque par différents éléments tels que l'aluminium ou le bore. Cependant, ils nécessitent généralement des investissements conséquents qui sont multipliés avec une augmentation d'échelle. Pour pallier cet inconvénient, nous nous sommes attelés à développer une technique alternative, moins onéreuse et plus simple à mettre en place, qui fait fi (en théorie) des augmentations d'échelle : l'électrodépôt.

C'est sur ce procédé que repose la problématique de cette thèse. Différentes méthodes sont envisageables pour faire croître des films de  $ZnO$ , nous les avons évoquées et décrites précédemment. Elles présentent toutes des avantages et inconvénients mais nous avons pris le parti de travailler avec un précurseur d'oxygène moléculaire. Dans les chapitres suivants, nous aborderons les différentes études réalisées avec ce précurseur, en tenant compte de l'influence des milieux électrolytiques sur les propriétés des films électrodéposés. Ces études, essentiellement focalisées sur l'aspect matériau de l'oxyde de zinc font peu de place à la partie synthèse. Cet aspect plus complexe est développé lors du passage d'un substrat métallique au dépôt sur cellule solaire qui nécessite une phase de nucléation particulière. En effet, la morphologie compacte du film déposé comme face avant de la cellule solaire devient primordiale et relève de la croissance du  $ZnO$ , elle-même fortement liée à la nature du substrat. Nous nous intéressons ainsi à la synthèse de l'oxyde de zinc directement sur une cellule solaire de type CIGS avec une architecture conventionnelle. L'enjeu étant de réaliser une couche fenêtre fonctionnelle répondant à des caractéristiques

similaires que celle déposée par un procédé sous vide afin d'obtenir des performances photovoltaïques comparables.

## 2. Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

### 2.1. Introduction

Avant d'aborder les résultats propres à ce travail de recherche, il est approprié de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées qui ont permis de les obtenir. Dans ce chapitre, nous négligeons la description des moyens conventionnels usités dans le domaine comme la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X ou encore la caractérisation des cellules solaires. Nous nous concentrons davantage sur les éléments qui font l'originalité de ce travail en commençant par les dispositifs expérimentaux permettant la synthèse des matériaux étudiés avant de finir sur la caractérisation optique du TCO, élément central dans la détermination des propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc.

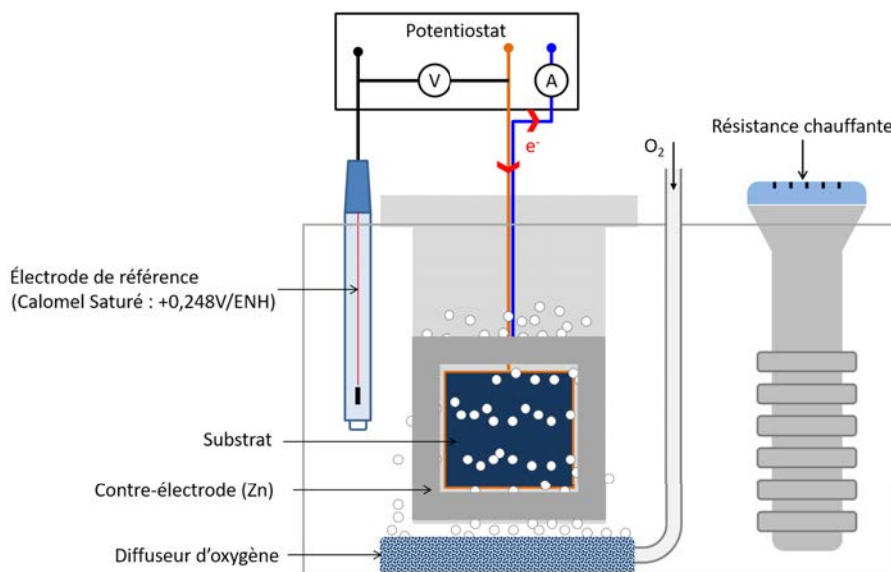
### 2.2. Élaboration de la couche mince d'oxyde de zinc

Dans le chapitre 1, nous avons vu qu'il existe de nombreuses méthodes de préparation de l'oxyde de zinc, et ce, même pour la voie électrochimique. Dans cette partie, nous exposons les conditions matérielles et expérimentales que nous avons été amenés à mettre au point pour déposer le film de  $ZnO$ .

#### 2.2.1. Description du dispositif expérimental

Les différentes expérimentations ont été réalisées dans un bain régulé en température par un thermoplongeur Galvatek immergé dans la solution, utilisant un montage classique à trois électrodes comme présenté sur la **Figure 2.1**. Le réacteur constituant la cellule électrochimique est en quartz et d'une contenance de 7 L. Sur les quatre parois du réacteur, une seule est polie et transparente afin de permettre à la lumière d'atteindre le substrat - essentiellement lorsque celui-ci est du CIGS/ $CdS$ . Un couvercle, confectionné à façon, ferme la cuve et limite l'évaporation de la solution tout en permettant aux différents éléments du montage de plonger dans le bain.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS). Elle fait intervenir le couple rédox  $Hg_2Cl_2/Hg$  et son potentiel est de  $+0,248\text{ V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). La contre-électrode, placée parallèlement à l'électrode de travail, est un cadre en zinc activé par trempage dans  $HCl$ . La géométrie de l'électrode a été pensée pour ne pas masquer l'échantillon et assurer un éclairage homogène de ce dernier. Enfin, l'électrode joue également le rôle d'anode sacrificielle du fait de son oxydation au cours du dépôt électrochimique, ce qui assure un renouvellement constant de la concentration en  $Zn^{2+}$  dans la solution.



**Figure 2.1. :** Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour la synthèse électrochimique du  $ZnO$ .

Le substrat, à la surface duquel les réactions électrochimiques ont lieu, est placé verticalement et assure le rôle d'électrode de travail. Le contact électrique est pris à l'aide d'un ruban de cuivre recouvert par la suite d'un ruban isolant qui délimite la surface électroactive. Au cours de nos études, différents substrats ont été utilisés :

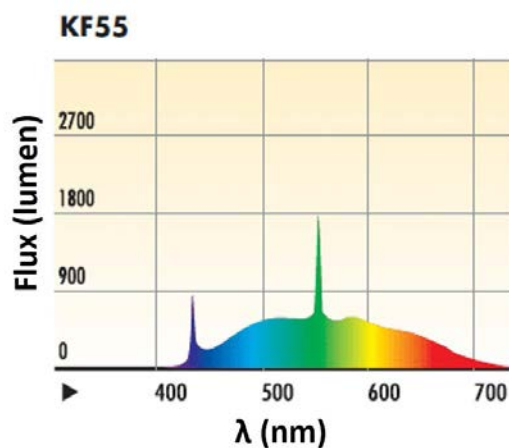
- Un substrat de verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor ( $SnO_2:F$  ou FTO pour *Fluorine doped Tin Oxide*) d'une épaisseur de 500 nm et une résistance de couche de  $7\ \Omega_{\square}$  fourni par Solems. Avant chaque dépôt, les substrats de FTO doivent subir le protocole de lavage et d'activation suivant : 10 minutes dans l'éthanol puis 10 minutes dans l'acétone dans un bain à ultrason. Les substrats sont rincés à l'eau distillée avant d'être plongés dans une solution diluée d'acide nitrique  $HNO_3:H_2O$  (2:1) pendant 5 minutes. L'échantillon est alors rincé à l'eau puis séché.
- Un substrat de verre recouvert d'une couche mince de molybdène (verre/ $Mo$ ), réalisée à l'IRDEP par pulvérisation cathodique. Le dépôt est épais de 500 nm

et a une résistance de couche de  $0,25 \Omega_{\square}$ . Le substrat métallique a besoin d'être nettoyé par trempage dans une solution savonneuse (2% RBS<sup>®</sup>, un détergent alcalin dilué dans de l'eau) pendant 5 minutes avant d'être plongé 5 minutes dans l'ammoniaque  $NH_3$ . Le substrat est rincé après chaque étape avant d'être séché.

- Un substrat de verre recouvert de molybdène, de CIGS et de  $CdS$  (abrégé en CIGS/ $CdS$ ) fourni par différents contributeurs du milieu : NEXCIS, le *Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg* (ZSW) ou Manz. L'absorbeur de NEXCIS est un CIGS électrodéposé tandis que ceux du ZSW et de Manz sont co-évaporés. Aucun pré-traitement n'est réalisé sur ces substrats.

Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat BioLogic SP-150 contrôlé par ordinateur à l'aide du logiciel EC-Lab. C'est par son interface que toutes les études électrochimiques et les dépôts ont été réalisés.

Nous avons pris le parti de suivre la méthode mise au point par Peulon et *al.* [9], c'est-à-dire utiliser le dioxygène comme précurseur des hydroxydes nécessaires à la précipitation du  $ZnO$ . Pour saturer la solution en dioxygène, un diffuseur microporeux est installé sur le fond du réacteur, entre l'électrode de travail et la contre-électrode, et relié à une arrivée d'oxygène gazeux. Les bulles qui s'en échappent sont de taille micrométrique ayant pour effet d'augmenter la surface d'échange entre la bulle et la solution, accélérant ainsi la saturation du bain. De plus, le positionnement du diffuseur entre les deux électrodes permet d'assurer l'agitation de la solution à la surface du substrat grâce au flux des bulles.



**Figure 2.2.:** Spectre caractéristique des lampes 55W/KF55 utilisées comme source lumineuse, données fournisseur [172].

Pour l'électrodépôt sur un semi-conducteur de type  $p$  comme le CIGS ou une association de deux semi-conducteurs  $p-n$  comme CIGS/ $CdS$ , l'utilisation d'une

source lumineuse est nécessaire. Un cadre ParaBeam 210 DMX utilisant des lampes 55W/KF55 émettant un rayonnement sur l'ensemble du spectre du visible - d'avantage piqué sur le bleu et le vert d'après les données du fournisseur de la **Figure 2.2** - est placée face au côté transparent du réacteur, de telle sorte que le rayonnement soit perpendiculaire à l'échantillon. La puissance délivrée par la lampe est mesurée à l'aide d'un capteur Thorlabs S302C. À une distance de 10 cm, la puissance est de  $6,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Cette valeur ne tient cependant pas compte de l'absorption, de la réflexion et des pertes optiques dues au quartz ni à celles dues à la solution.

### 2.2.2. Composition des solutions

Dans les études qui vont suivre, nous avons été amenés à synthétiser des films minces d'oxyde de zinc dans les différents milieux électrolytiques regroupés dans le **Tableau 2.1**. Bien qu'ils ne constituent pas notre sujet d'étude principal, quelques essais ont été menés en milieu nitrate afin d'utiliser les échantillons produits comme points de comparaison avec les autres milieux que sont le milieu chlorure, perchlorate et acide borique.

L'influence de chacun des milieux électrolytiques, présentés ici, sur les propriétés du matériau synthétisé est exposée dans le chapitre 3.

**Table 2.1.** : Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des bains d'électrodépôt de  $ZnO$ .

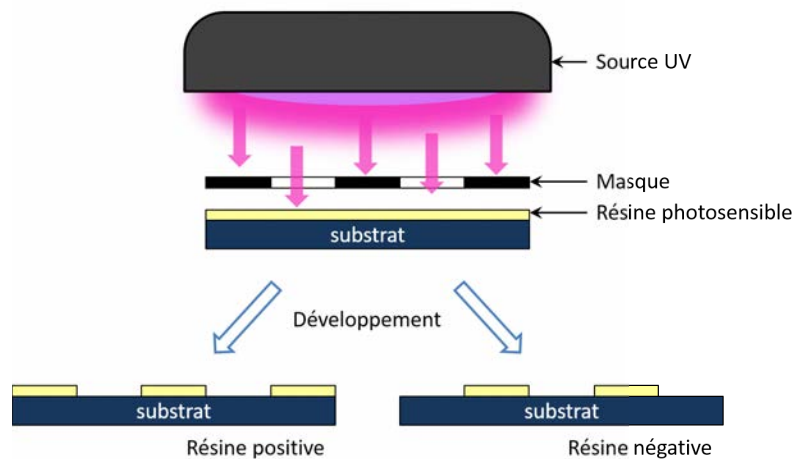
Dopant supposé	Composition de l'électrolyte	Température
	$[Zn(NO_3)_2] = 100 \text{ mM}$	$70^\circ\text{C}$
$Cl^-$	$[KCl] = 90 \text{ mM}$ $[ZnCl_2] = 5 \text{ mM}$	$75\text{-}80^\circ\text{C}$
$Cl^-$	$[KCl] = 140 \text{ mM}$ $[ZnCl_2] = 5 \text{ mM}$	$75\text{-}80^\circ\text{C}$
$ClO_4^-$	$[KClO_4] = 90 \text{ mM}$ $[Zn(ClO_4)_2] = 5 \text{ mM}$	$75\text{-}80^\circ\text{C}$
$H_3BO_3$	$[KClO_4] = 90 \text{ mM}$ $[Zn(ClO_4)_2] = 5 \text{ mM}$ $[H_3BO_3] = 0, 1 - 20 \text{ mM}$	$75\text{-}80^\circ\text{C}$

## 2.3. Élaboration des contacts métalliques

Le TCO qui compose la couche fenêtre est par abus de langage appelé contact avant. Cette assertion peut être vraie à l'échelle du laboratoire où le travail de recherche s'effectue sur de petites surfaces pour lesquelles les caractérisations s'effectuent sur des cellules de  $0,1 \text{ cm}^2$ . Cette taille est suffisante pour la collecte des charges directement via le  $\text{ZnO}$  mais au-delà, elles finissent par se recombinaison. Dans la conception d'un module photovoltaïque, la surface d'une cellule est bien plus importante et des contacts métalliques peuvent être déposés sur la couche fenêtre selon une géométrie déterminée pour maximiser la collecte. Au laboratoire, ces contacts sont déposés selon deux méthodes : l'évaporation métallique ou le plaquage électrochimique. Néanmoins, une étape préliminaire de photolithographie est nécessaire afin de définir la forme des contacts métalliques.

### 2.3.1. Photolithographie

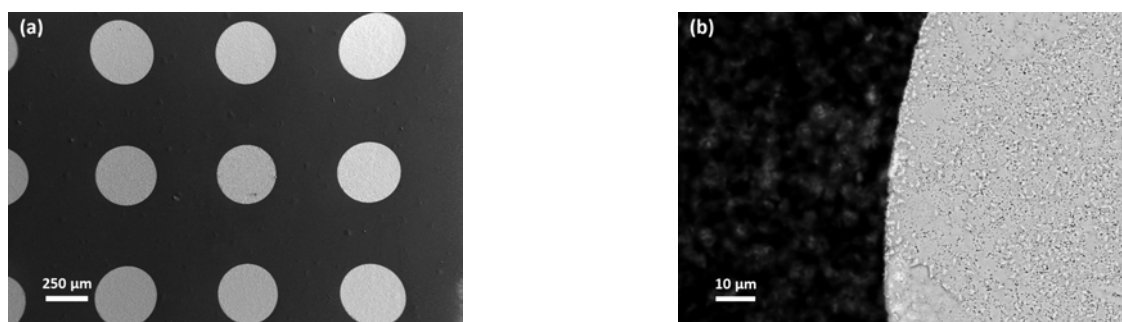
Étymologiquement, les racines du mot photolithographie viennent du grec et pourrait signifier « écrire avec la lumière ». En terme de procédé, la photolithographie constitue l'ensemble des opérations permettant de transférer une image vers un substrat et son déroulement se rapproche de sa signification première. En effet, le principe de la méthode, présenté sur la **Figure 2.3**, réside dans l'exposition du substrat à une source UV à travers un masque reproduisant le motif souhaité. Le substrat est recouvert d'une résine photosensible qui réagit à la lumière ultra-violette : elle peut se décomposer, pour une résine positive, ou bien polymériser, dans le cas d'une résine négative.



**Figure 2.3.** : Représentation schématique du principe de photolithographie.

Au laboratoire, il a été établi un protocole propre à la réalisation de zones de dépôt

localisé. Une résine négative AZ2070 de la société Clariant est déposée sur l'échantillon par enduction sur *spin-coater*. La vitesse de rotation de l'échantillon conditionne l'épaisseur de la résine. Ainsi pour  $2000 \text{ tr.min}^{-1}$ , une épaisseur de  $9 \mu\text{m}$  environ est atteinte. L'échantillon est ensuite placé sur une plaque chauffante à  $105^\circ\text{C}$  pendant 3 minutes pour sécher la résine. Un aligneur MA6 de Süss MicroTec permet alors de projeter avec précision les motifs du masque sur leur emplacement souhaité sur l'échantillon avant que celui-ci ne soit exposé aux rayonnements UV durant 30 secondes. Étant une résine négative, les zones exposées aux UV vont polymériser et durcir après un nouveau recuit à  $105^\circ\text{C}$  sur plaque chauffante. Un trempage dans un bain de développeur basique d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) dilué à 2,38 % dans l'eau (référence Clariant AZ326) permet de retirer la résine non polymérisée, laissant apparaître dans la résine les motifs du masque.



**Figure 2.4. :** Exemple d'électrodépôt localisé d'oxyde de zinc que nous avons réalisé.

L'exemple d'un électrodépôt localisé de  $\text{ZnO}$  dans des cercles de diamètre micrométrique est montré sur la **Figure 2.4**. Celui des contacts métalliques sera abordé dans le chapitre 5. La résine se prête bien aux activités chimiques et électrochimiques car elle est inerte, isolante et capable de résister aux pH acides propres à notre domaine d'activité.

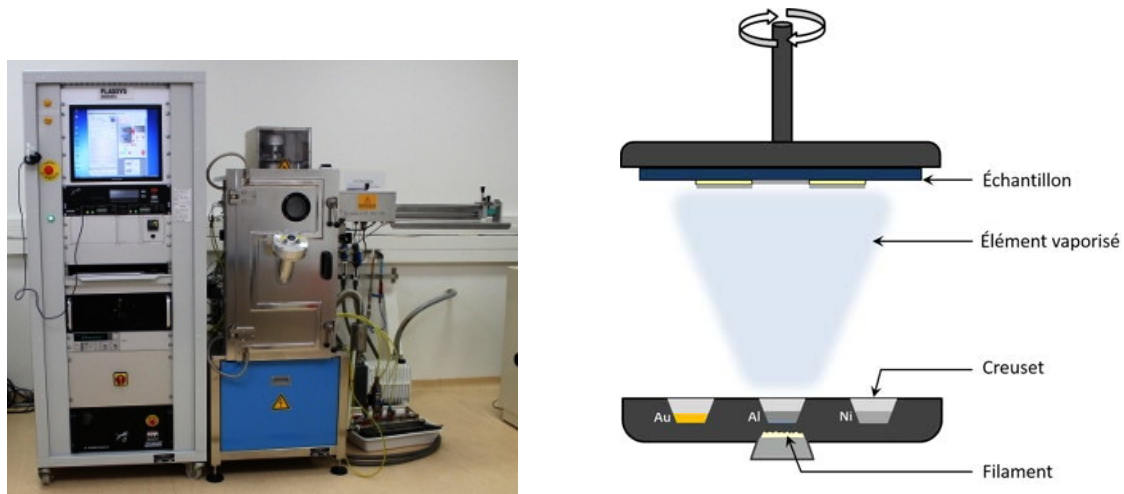
Une fois les dépôts localisés effectués, la résine peut être aisément retirée par rinçage à l'acétone.

### 2.3.2. Évaporation de métaux

L'un des procédés permettant de déposer sélectivement et/ou successivement des éléments est l'évaporation métallique. Comme son nom l'indique, le principe repose sur l'évaporation d'un métal qui une fois sous sa forme gazeuse va se propager jusqu'au substrat où il se déposera, comme montré sur la **Figure 2.5**. Mais pour ce faire, le procédé nécessite un vide très poussé, proche de  $10^{-7} \text{ Pa}$ , et d'être alimenté par une ligne à haute tension qui permet d'imposer une intensité élevée dans un filament. En



s'échauffant, le filament va faire fondre l'élément métallique contenu dans un creuset placé au-dessus jusqu'à ce que le métal commence à s'évaporer.



**Figure 2.5. :** Bâti d'un évaporateur métallique au laboratoire (à gauche) et représentation schématique de la chambre (à droite).

Le contrôle du dépôt est rendu très précis avec l'utilisation d'une micro-balance à quartz qui renseigne sur l'épaisseur du film déposé et sur la vitesse de dépôt. Cette dernière est fonction de l'intensité imposée au filament et varie selon le métal déposé. Ainsi, pour le dépôt de nickel - qui constitue à la fois une couche barrière de  $50 \text{ nm}$  et une couche d'accroche pour l'aluminium - la vitesse de dépôt est fixée à  $0,5 \text{ nm.s}^{-1}$  tandis que pour le dépôt d'environ  $3200 \text{ nm}$  d'aluminium elle peut être comprise entre  $1$  et  $1,5 \text{ nm.s}^{-1}$ . Bien que le procédé semble long, cette méthode de dépôt permet d'obtenir des films homogènes de très bonne qualité.

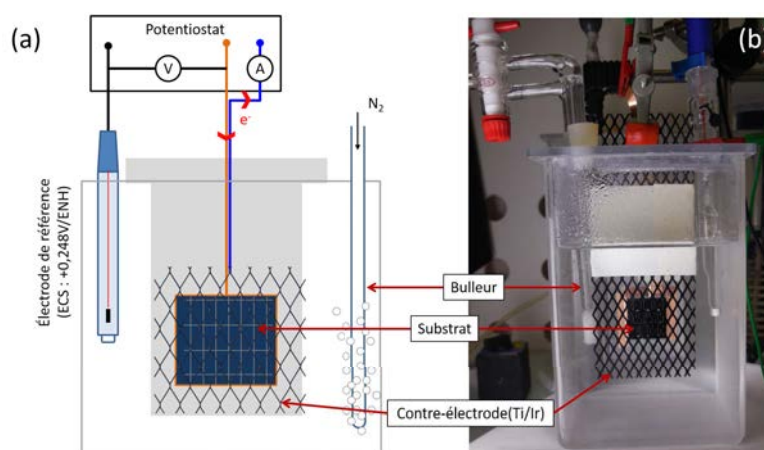
### 2.3.3. Électrodépôt

L'autre alternative pour le dépôt de contacts métalliques est l'électrochimie. Le plaquage électrochimique de métaux est très répandu dans diverses industries comme le secteur de la joaillerie, de l'automobile ou toute activité de traitement de surface. Dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, cette technique est principalement utilisée pour déposer les contacts métalliques sur les *wafers* de silicium, mais a aussi été utilisée par NEXCIS, par exemple, pour déposer successivement les éléments de l'absorbeur CIGS. Dans cette partie, nous présentons les conditions expérimentales employées pour atteindre les résultats présentés au chapitre 5, traitant de l'électro-zingage.

### 2.3.3.1. Description du dispositif expérimental

Le montage de la cellule électrochimique utilisé pour le plaquage métallique reprend le système à trois électrodes décrit précédemment. Seulement, le dispositif expérimental présenté sur la **Figure 2.6** est plus simple que celui de la **Figure 2.1**. Ici, la solution électrolytique n'a pas besoin d'être chauffée, réduisant de fait le volume du réacteur. Pour nos études de recherche, le réacteur utilisé est une cuve en quartz d'un litre de contenance et polie sur l'une de ses faces afin de limiter l'absorption de la lumière.

La contre-électrode est constituée d'un alliage plus noble que le zinc, qui ne risque pas d'être consommée au cours des réactions électrochimiques. Elle est en titane recouvert d'iridium (*Ti/Ir*). Le choix du zinc comme contre-électrode n'a pas été réitéré car en se dissolvant l'anode génère de fines particules susceptibles de se déposer à la cathode créant ainsi des hétérogénéités de surface qui perturbent la croissance du revêtement [173].



**Figure 2.6. :** Montage expérimental à trois électrodes d'un bain d'électrozingage : (a) représentation schématique ; (b) photographie.

La cellule solaire complète joue le rôle de l'électrode de travail qu'il est impérativement nécessaire d'éclairer pour que les réactions électrochimiques aient lieu à sa surface (voir chapitre 4). Les conditions d'illumination de l'échantillon sont similaires à celles employées pour le dépôt de l'oxyde de zinc. En revanche, la formation du *ZnO* étant indésirable dans le cas présent, la solution peut être désaturée en oxygène par bullage d'azote.

### 2.3.3.2. Composition des solutions

Dans le chapitre 5, les contacts métalliques en zinc sont électrodéposés à partir des solutions énumérées dans le **Tableau 2.2**. Le précurseur de zinc utilisé est le

chlorure de zinc, que nous utilisons déjà pour l'électrodépôt du  $ZnO$  mais dans d'autres gammes de concentrations. Ici, les bains sont très concentrés.

**Table 2.2. :** Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des bains de plaquage de zinc.

Composition de l'électrolyte	Température
$[ZnCl_2] = 0,1 - 0,6 M$	25°C
$[ZnCl_2] = 0,6 M$ $[H_3BO_3] = 0,32 M$	25°C

Dans un premier cas, nous avons cherché à déterminer l'influence de la concentration en zinc dans la solution avant de nous intéresser à l'ajout d'un additif comme l'acide borique.

## 2.4. Caractérisation optique

S'il est une propriété importante pour un TCO, et encore plus lorsqu'il sert comme couche fenêtre, c'est sa capacité à laisser passer la lumière. Différentes techniques spectroscopiques permettent d'évaluer la transparence d'un matériau et les propriétés optiques qui lui sont associées. Par ailleurs, il est également possible d'estimer de façon indirecte certaines propriétés électriques en analysant les spectres de réflexion dans l'infrarouge.

### 2.4.1. Spectroscopie Ultra-Violet / visible / proche infrarouge

La transparence des échantillons peut être quantifiée par des mesures de transmission dans l'UV-visible et proche infrarouge à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 900 équipé d'une sphère intégrante, permettant de déterminer de manière séparée la transmission spéculaire ou la transmission diffuse. Dans notre cas, nous ne nous intéressons qu'à la transmission totale. Des lampes au deutérium et à halogène sont utilisées comme sources lumineuses. Un monochromateur sélectionne un rayon monochromatique dans la gamme de 250 à 2500 nm, dirigé sur l'échantillon placé devant l'ouverture de la sphère intégrante.

La transmission totale  $T$  est déterminée à partir du rapport entre l'intensité mesurée avec l'échantillon  $I_m$  et l'intensité enregistrée à blanc  $I_0$  :

$$T = \frac{I_m}{I_0} \quad (2.1)$$

## 2.4.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

### 2.4.2.1. Dispositif expérimental

Les mesures de réflexion dans l'infra-rouge ont été réalisées au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) à l'aide d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier, Bruker Vertex 70. Le faisceau de la source d'émission infra-rouge entre dans un interféromètre et est dirigé sur l'échantillon ; un miroir d'or a été utilisé comme référence pour les mesures. Le signal réfléchi est mesuré par un détecteur MCT ( $HgCdTe$ ), permettant d'avoir une très large gamme spectrale qui s'étend de 0,8 à 25  $\mu m$ , et peut être reconstruit grâce à une transformation de Fourier.

### 2.4.2.2. Modèle de Drude

Une mesure électrique directe des propriétés de dopage et de mobilité électronique est impossible ou peu fiable pour le  $ZnO$  obtenu par électrodépôt, pour les raisons avancées dans l'Appendice A. Pour contourner cet inconvénient, une méthode optique est préférée. Les spectres de réflexion peuvent être reproduits par simulation à l'aide d'un modèle de Drude étendu au cas des porteurs libres dans un semi-conducteur [174, 175]. Il comporte deux paramètres qui sont considérés comme variables pour la simulation des données expérimentales : la densité de porteurs libres  $N$  (équivalente au taux de dopage) et la mobilité électronique  $\mu$ . Ces deux paramètres sont reliés respectivement à la fréquence plasma  $\omega_p$  et au coefficient d'amortissement  $\gamma$  qui interviennent dans le modèle de Drude par les relations suivantes :

$$\omega_p^2 = \frac{N e^2}{\varepsilon_{opt} \varepsilon_0 m^*} \quad (2.2)$$

$$\gamma = \frac{e}{\mu m^*} \quad (2.3)$$

où  $e$  est la charge élémentaire,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\varepsilon_{opt}$  la constante diélectrique du matériau à haute fréquence et  $m^*$  la masse effective des porteurs libres. Ici,  $\varepsilon_{opt} = 3,7$  et  $m^* = 0,3 m_e$  pour le  $ZnO$ , avec  $m_e$  la masse de l'électron.

Dans ce modèle, la fonction diélectrique du matériau est donnée par :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_{opt} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \gamma \omega} \right) \quad (2.4)$$

et l'indice de réfraction  $n$  obtenu en utilisant  $n^2(\omega) = \varepsilon_r(\omega)$ .

La réflectivité en incidence normale peut être obtenue de manière simple en considérant une couche de  $ZnO$  optiquement épaisse - équivalent à un milieu infini - selon la formule :

$$R = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2 \quad (2.5)$$

Dans le cas d'une couche mince et plane, des réflexions internes multiples aux interfaces air/ $ZnO$  et  $ZnO$ /verre donnent lieu à des interférences qui affectent les propriétés de réflexion. Il devient alors nécessaire de considérer un modèle à trois couches, tenant compte des coefficients de réflexion de Fresnel aux interfaces air/ $ZnO$  et  $ZnO$ /verre [176]. Sont respectivement dénommés  $r_{ij}$  et  $t_{ij}$  les coefficients de réflexion et de transmission d'une onde électromagnétique en incidence normale sur une interface plane passant d'un milieu  $i$  à un milieu  $j$ . Dans notre cas, le milieu 1 désigne l'air, le milieu 2 le  $ZnO$  et le milieu 3 le substrat de verre ; de telle sorte que :

$$r_{12} = \frac{1 - n}{1 + n} \quad (2.6)$$

$$r_{21} = \frac{n - 1}{n + 1} \quad (2.7)$$

$$r_{23} = \frac{n - n_{sub}}{n + n_{sub}} \quad (2.8)$$

$$t_{12} = \frac{2}{1 + n} \quad (2.9)$$

$$t_{21} = \frac{2n}{n + 1} \quad (2.10)$$

$$t_{23} = \frac{2n}{n + n_{sub}} \quad (2.11)$$

avec  $n_{sub}$  l'indice du substrat, considéré comme constant et égal à 1,45. Dans cette approche, l'interface verre/air en face arrière n'a pas été considérée. Pas plus que

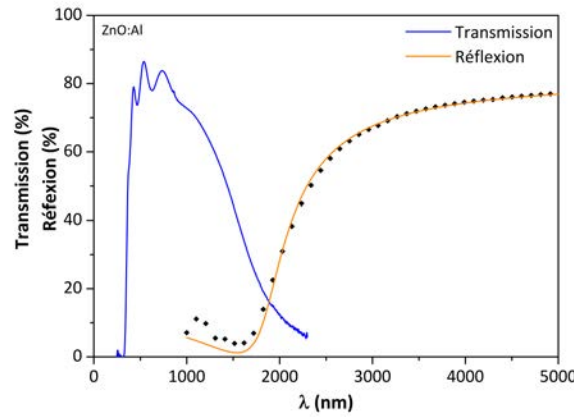
l'araldite<sup>®</sup> qui se trouve entre le  $ZnO$  et le verre, son indice de réfraction étant identique à celui du verre.

Avec ces paramètres, la réflectivité du système global devient alors :

$$R = \left| r_{12} + \frac{t_{12} t_{21} r_{23} e^{-2i\delta}}{1 - r_{21} r_{23} e^{-2i\delta}} \right|^2 \quad (2.12)$$

où  $\delta = \frac{2\pi n d}{\lambda}$  est le déphasage lorsque la lumière traverse deux fois la couche de  $ZnO$  (aller et retour), avec  $d$  l'épaisseur de la couche.

Sur la **Figure 2.7**, sont donnés les spectres de transmission et de réflexion du  $ZnO:Al$  déposé par pulvérisation cathodique sur un substrat de verre. La mesure expérimentale de la réflexion est représentée par des points tandis que la simulation l'est en trait plein. Les deux courbes s'accordent, montrant que le modèle est plutôt bien adapté pour la région du proche infrarouge dans laquelle la réflexion du  $ZnO$  apparaît.



**Figure 2.7. :** Spectres de transmission et de réflexion du  $ZnO:Al$  déposé par pulvérisation cathodique sur du verre.

L'oxyde de zinc dopé à l'aluminium déposé par pulvérisation cathodique nous sert de matériau référence tout au long de ce travail et semble tout désigné pour vérifier la corrélation entre les mesures optiques permettant de déterminer la densité de porteurs  $N$  et la mobilité  $\mu$  que nous venons de décrire et les propriétés électriques connues et mesurables directement. Les propriétés électriques mesurées par effet Hall indiquent une densité de porteurs de  $5.10^{20} cm^{-3}$  et une mobilité de  $23 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ . En appliquant le modèle de Drude décrit précédemment aux mesures de réflexion dans l'infrarouge, nous trouvons une densité de porteurs du même ordre,

de  $4,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de  $28 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La mobilité optique  $\mu_{opt}$  est légèrement supérieure à celle mesurée directement par effet Hall. En effet, sous infrarouge, le parcours moyen des électrons est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui est beaucoup plus petit que la taille classique des grains de  $\text{ZnO}$ . De ce fait, la différence entre les deux valeurs de mobilité peut être attribuée aux joints de grains qui affectent le transport latéral des électrons sur de longues distances. Néanmoins, cet effet reste limité grâce au taux de dopage élevé qui améliore le transport à travers les joints de grains par un effet tunnel [57, 177].

De ce fait, la notion de propriétés intra-grain du  $\text{ZnO}$  sera préférée pour décrire les résultats obtenus par cette méthode.

## 2.5. Conclusion

Dans ce bref chapitre, nous avons présenté les méthodes expérimentales originales sur lesquelles est basé l'essentiel de notre travail. Le protocole expérimental lié à la synthèse électrochimique du  $\text{ZnO}$  ou du  $\text{Zn}$  reste relativement simple et aisé à mettre en œuvre, mais se complexifie quelque peu lors du passage aux grandes surfaces que nous évoquons au chapitre 4.

Toute synthèse de matériau s'accompagne d'une multitude de caractérisations afin d'en connaître les différentes propriétés et d'évaluer son intérêt dans les diverses applications envisagées. Elles sont nombreuses et les plus classiques occupent une place importante dans le domaine de l'étude des matériaux. Nous avons fait le choix de porter notre intérêt sur des techniques de caractérisations optiques apportant des réponses aux problématiques soulevées par notre procédé. En effet, nous avons pu mettre au point un protocole pour déterminer les propriétés électriques du matériau de manière fiable grâce à l'utilisation de moyens optiques.





## 3. Synthèse électrochimique de l'oxyde de zinc

### 3.1. Introduction

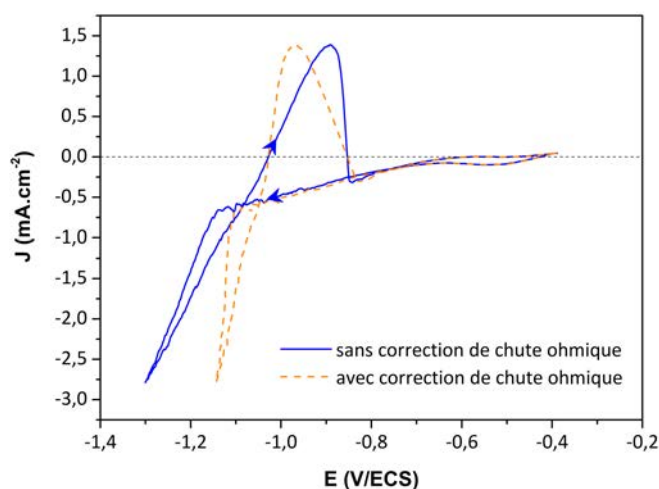
La synthèse d'un matériau par voie électrochimique présente l'avantage - ou l'inconvénient - de pouvoir être influencée par de nombreuses variables, qu'elles soient paramétriques comme le potentiel de dépôt, la durée ou bien chimiques comme la composition du bain électrolytique. Nous l'avons vu dans le chapitre 1, la synthèse d'oxyde de zinc peut se faire selon différentes voies de synthèse, conférant dans chaque cas des propriétés spécifiques au matériau. Bien que les autres voies de synthèse méritent également d'être explorées, nous prenons le parti de n'étudier dans ce chapitre que la méthode utilisant l'oxygène moléculaire comme précurseur d'ions hydroxydes [9, 117]. Pour l'application que nous réservons au  $ZnO$  électrodéposé, certains prérequis sont nécessaires : une grande transparence et une conductivité élevée de la couche. Ces deux aspects sont fortement reliés à la morphologie des films déposés mais également au type de dopage du matériau. Naturellement dopé  $n$  par des défauts intrinsèques, le  $ZnO$  est souvent peu conducteur dans ces conditions et un dopage extrinsèque est alors utilisé. Or, le dopage extrinsèque par voie électrochimique n'a été que relativement peu étudié.

Étant en milieu liquide, l'insertion de nouveaux éléments ne peut s'effectuer que par une modification du milieu réactionnel. C'est pourquoi, nous proposons de nous intéresser particulièrement à l'influence des milieux électrolytiques sur les propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc électrodéposé sur un substrat conducteur. Trois milieux sont présentés ici. Le premier s'intéresse au milieu chlorure - électrolyte classique de la méthode tel que décrit dans l'état de l'art - et à un éventuel dopage du  $ZnO$  par le chlore. L'utilisation des ions perchlorates est étudiée comme une alternative aux ions chlorures dans une deuxième partie. Enfin, l'étude d'un dopage par le bore est envisagée avec l'utilisation de l'acide borique comme additif à l'électrolyte. Dans les études qui suivent, une caractérisation systématique comportant une analyse morphologique, structurale et optoélectronique du matériau électrodéposé est réalisée.

Suites aux résultats obtenus, nous discuterons des conditions expérimentales à adopter pour la réalisation de la couche fenêtre de la cellule solaire.

## 3.2. Étude voltampérométrique sur substrat métallique

Dans la littérature, la grande majorité des études menées sur le dépôt d'oxyde de zinc par voie électrochimique est réalisée sur un substrat conducteur transparent - FTO ou ITO - et très peu sont réalisées sur un substrat métallique, généralement en or. Contrairement à elles, nous avons réalisé l'électrodépôt du  $ZnO$  sur un substrat de verre recouvert d'une couche de molybdène déposée par pulvérisation cathodique dans le but d'en tirer les mêmes informations, voire davantage.



**Figure 3.1. :** Voltammogramme réalisé par voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  sur un substrat de verre/molybdène dans une solution électrolytique saturée en oxygène contenant  $[Zn^{2+}] = 5 \text{ mM}$  et  $[Cl^-] = 150 \text{ mM}$  à  $75^\circ\text{C}$  et agitation par bullage. Avec et sans correction de chute ohmique.

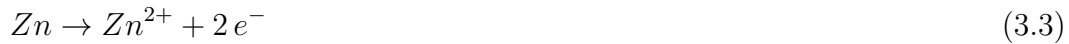
La **Figure 3.1** représente le voltammogramme enregistré par voltammétrie cyclique sans et avec correction de chute ohmique sur un substrat de verre/ $Mo$  dans un électrolyte contenant du  $ZnCl_2$  et  $KCl$ . Le balayage de potentiel s'effectue entre  $-0,4$  et  $-1,3 \text{ V/ECS}$ . Plusieurs gammes de potentiels peuvent être identifiées sur ce voltammogramme. Lors du balayage aller la densité de courant est quasi nulle jusqu'à environ  $-0,7 \text{ V/ECS}$ . À ce potentiel, la réduction de l'oxygène dissout dans la solution commence selon l'équilibre réactionnel suivant :



La réaction électrochimique est limitée par la diffusion de l'oxygène et atteint un plateau vers  $-1,0 \text{ V/ECS}$ . À partir de  $-1,15 \text{ V/ECS}$ , la densité de courant chute brusquement, marquant la réduction des ions zinc en zinc métallique :



Au balayage retour, la densité de courant augmente rapidement et coupe la courbe du balayage aller à environ  $-1,1 \text{ V/ECS}$  avant de devenir anodique. La densité de courant atteint un maximum à  $1,4 \text{ mA.cm}^{-2}$  puis diminue pour revenir au niveau de la courbe du balayage aller quand l'oxydation du zinc métallique déposé à la surface de l'électrode au balayage aller est terminée. Deux réactions peuvent être envisagées lors de l'oxydation du zinc :



ou bien



Ainsi, à partir du voltammogramme du verre/*Mo*, les différents couples rédox du système ont pu être identifiés et les gammes de potentiels dans lesquelles ils se trouvent peuvent être décrites comme suit :

- de  $-0,7$  à  $-1,15 \text{ V/ECS}$  au balayage aller : réduction de  $\text{O}_2$  en  $\text{OH}^-$
- de  $-1,15$  à  $-1,3 \text{ V/ECS}$  au balayage aller : réduction de  $\text{Zn}^{2+}$
- de  $-1,3$  à  $-0,8 \text{ V/ECS}$  au balayage retour : oxydation de  $\text{Zn}$

La précipitation de l'oxyde de zinc par élévation du pH à l'électrode est uniquement liée à la réduction de l'oxygène et ne dépend donc pas de la réduction de  $\text{Zn}^{2+}$  en zinc métallique. Afin d'éviter le dépôt conjoint du métal et de l'oxyde, le potentiel à appliquer doit donc se situer sur le plateau de diffusion de l'oxygène. Celui-ci est alors fixé à  $-1,1 \text{ V/ECS}$  pour tous les dépôts réalisés sur un substrat verre/*Mo*.

### 3.3. Étude de l'électrodépôt d'oxyde de zinc en milieu chlorure

Nous définissons comme milieu chlorure un électrolyte composé de chlorure de zinc et de chlorure de potassium. Cet ensemble constitue l'électrolyte original mis

au point par S. Peulon et D. Lincot [9] et largement suivi par la suite. La possibilité d'un dopage par le chlore issu de l'électrolyte - par substitution anionique d'un oxygène de la maille - était alors évoqué pour expliquer les propriétés du  $ZnO$  électrodéposé dans ces conditions, mais aucune étude n'a suivi pour confirmer ou infirmer cette hypothèse dans l'immédiat. L'intérêt pour ce possible dopant reprend quelques années plus tard avec Tchelidze *et al.* [63] qui mènent une analyse thermodynamique du système  $ZnO:Cl$  pour un  $ZnO$  déposé par MOCVD, confirmée expérimentalement par Chikoidze *et al.* [64]. Ces travaux montrent que l'insertion de chlore génère une concentration de porteurs plus élevée que pour un  $ZnO$  pur, elle passe d'environ  $10^{18}$  à plus de  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Concernant la voie électrochimique, Cui *et al.* [178] ont montré que l'ajout d'un précurseur de chlore, comme le chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ , dans un milieu nitrate avait pour effet de diminuer les défauts dus aux lacunes d'oxygène, entraînant une modification des propriétés structurales et de photoluminescence du  $ZnO$ . Mais ce sont Rousset *et al.* [151] qui vont surtout s'intéresser à l'influence des ions chlorures sur les propriétés de la couche mince d'oxyde de zinc.

L'étude qui suit reprend en grande partie la démarche suivie auparavant mais apporte une compréhension nouvelle dans la caractérisation des propriétés électriques des films électrodéposés. En cela, nous sommes en mesure de caractériser les propriétés intrinsèques du matériau, en nous affranchissant des contraintes liées au substrat conducteur ( $SnO_2:F$  ou  $Mo$ ). Une méthode de *lift-off*, éprouvée par Shinagawa *et al.* [179] et détaillée en Appendice A, nous permet de détacher la couche et de la transférer sur un substrat de verre, transparent et isolant. Nous nous intéressons à deux études de cas : l'effet de la température du post-traitement et l'influence de la concentration en ions chlorures sur les propriétés du  $ZnO$ .

Les échantillons sont synthétisés dans un réacteur contenant une solution de chlorure de zinc à 5 mM et du chlorure de potassium en concentration variable. La solution, saturée en oxygène par bullage de  $O_2$ , est portée à une température de  $80^\circ\text{C}$ . Le dépôt de la couche d'oxyde de zinc s'effectue à un potentiel fixé à  $-1,1 \text{ V}/ECS$ . Afin d'obtenir une couche fonctionnelle, un traitement thermique de l'oxyde de zinc électrodéposé est nécessaire [167]. Nous avons donc étudié, dans un premier temps, l'influence de la température de recuit entre  $80$  et  $200^\circ\text{C}$  sur le matériau. Dans le cas présent, le  $ZnO$  est déposé sur un substrat de verre recouvert de FTO à une concentration de 100 mM en  $Cl^-$ .

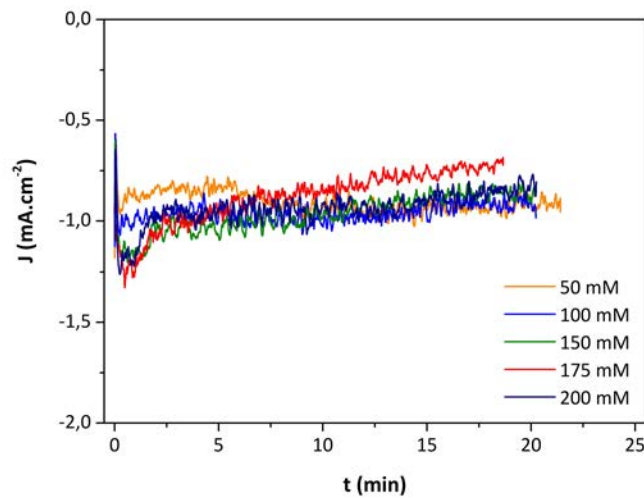
Dans la seconde partie de l'étude, nous nous sommes intéressés à faire varier la concentration - entre 50 et 200 mM - en ions chlorures dans la solution afin d'évaluer l'influence sur le dopage du  $ZnO$ . Celui-ci est déposé sur un substrat de verre recouvert de molybdène avant d'être recuit en sortie de bain à  $150^\circ\text{C}$  durant 30 min dans une étuve. Une analyse systématique de la morphologie, des caractéristiques optoélectroniques et structurales du matériau est réalisée afin de déterminer l'influence de ces deux variables sur les propriétés de l'oxyde de zinc.

**Table 3.1. :** Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de  $ZnO$  en milieu chlorure.

	$[Zn^{2+}]$ (mM)	$[Cl^-]$ (mM)	$E$ (V/ECS)	T (°C)
Influence du recuit	5	100	-1,1	80 - 200
Influence de $[Cl^-]$	5	50 - 200	-1,1	150

#### 3.3.1. Dépôt électrochimique

Le potentiel de dépôt est fixé à  $-1,1$  V/ECS, conformément aux observations faites sur la **Figure 3.1**, pour les différentes expériences réalisées sur verre/*Mo* en fonction de la concentration en  $Cl^-$  dans la solution électrolytique. Les chronoampérogrammes enregistrés lors de l'électrodépôt sont présentés sur la **Figure 3.2**. Les densités de courant y apparaissent relativement stables et similaires les unes aux autres. Elles diminuent dans les premières minutes du dépôt avant d'augmenter et se stabiliser vers  $-1,0$  mA.cm<sup>-2</sup>. Cette allure est généralement associée à une phase de nucléation instantanée suivie d'une croissance en trois dimensions des cristaux de  $ZnO$  [147].

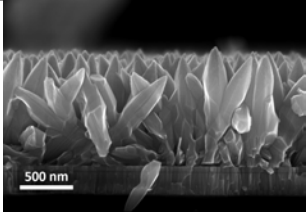
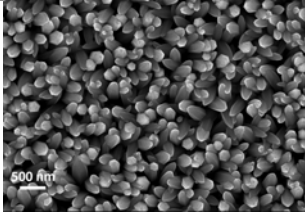
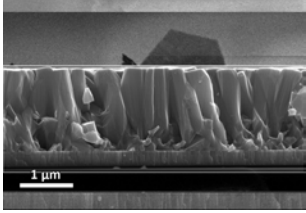
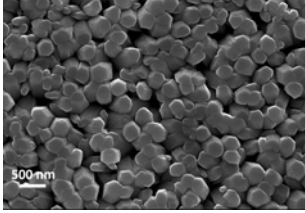
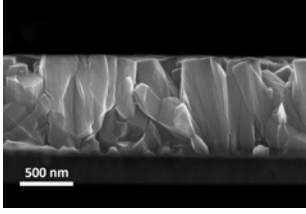
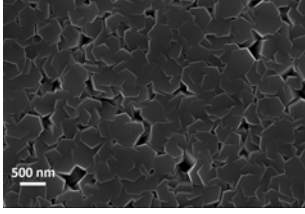
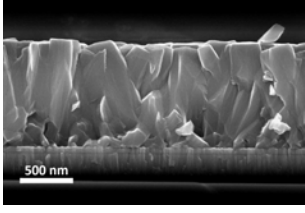
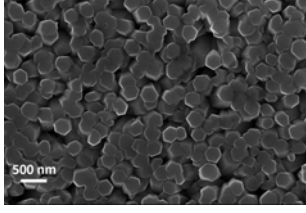


**Figure 3.2. :** Chronoampérogrammes enregistrés sur des substrats verre/*Mo* au cours de l'électrodépôt de  $ZnO$  en fonction de la concentration en  $Cl^-$  dans la solution.

Chaque dépôt est réalisé de telle sorte qu'une densité de charges de  $1,18$  C.cm<sup>-2</sup> est échangée lors de la croissance du film de  $ZnO$ . La concentration en  $Cl^-$  ne semble

pas avoir d'effet sur la durée et la répétabilité du dépôt, toutes les expériences s'effectuent en moins de 25 min.

### 3.3.2. Morphologie et composition

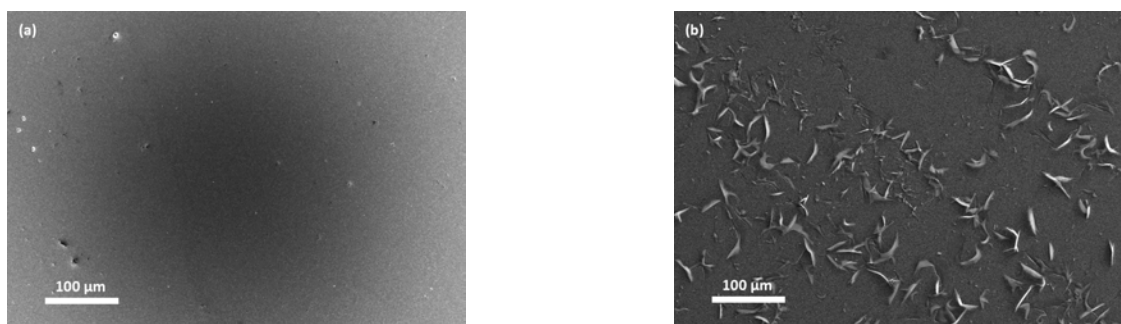
$[Cl^-]$	EDS	Section	Surface
50 mM	1,20 at. %Cl		
100 mM	1,45 at. %Cl		
150 mM	1,60 at. %Cl		
200 mM	1,70 at. %Cl		

**Figure 3.3. :** Évolution du pourcentage atomique de chlore et de la morphologie du film de  $ZnO$  en fonction de la concentration totale en  $Cl^-$  dans la solution électrolytique.

Les micrographies réalisées au MEB et présentées sur la **Figure 3.3** permettent de juger de l'effet de l'augmentation de la concentration en ions chlorures dans la solution. Il apparaît que la morphologie du dépôt est grandement dépendante de la concentration en chlorures dans le bain. À faible concentration, la couche de  $ZnO$  est compacte à sa base mais adopte une forme plus ajourée au niveau de sa surface. Les colonnes ont un aspect pointu à leur sommet, qui les apparentent à des nanofils. Ce type de morphologie induit généralement une résistance de couche élevée et n'est pas adaptée pour le rôle de couche fenêtre qui lui est dévolu. Néanmoins, cette

texturation peut être recherchée pour la réalisation d'une couche anti-reflet où la forte rugosité des colonnes joue le rôle de piège optique.

Au-dessus de 100 mM, la forme hexagonale classique des colonnes est obtenue. De plus, l'augmentation de la concentration en  $Cl^-$  améliore la compacité de la couche, conduisant à un élargissement des colonnes. Nous observons ainsi un diamètre moyen de 200 nm à  $[Cl^-] = 50$  mM et 400 nm pour  $[Cl^-] = 150$  mM. Ce phénomène a été décrit par Tena-Zaera *et al.* pour la synthèse de nanofils [157, 158]. Dans cette étude, l'élargissement des nanofils est attribué à l'adsorption des ions chlorures à la surface du sommet de la colonne, bloquant sa croissance selon l'axe  $c$  au profit de la croissance latérale du  $ZnO$ .



**Figure 3.4.** : Micrographies à faible grossissement de la surface d'un film de  $ZnO$  électrodéposé en milieu chlorure : (a)  $[Cl^-] = 150$  mM ; (b)  $[Cl^-] = 200$  mM.

Lorsque la concentration atteint 200 mM, de larges plaquettes apparaissent à la surface du dépôt comme le montre la **Figure 3.4b** tandis qu'à concentration plus basse, elles en sont absentes. Ces plaquettes peuvent être identifiées comme étant un composé d'hydroxychlorure de zinc identifié par Peulon *et al.* sous la forme  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  [117]. En comparant les diagrammes de solubilité de ce composé et du  $ZnO$ , il a été montré que ce composé est plus insoluble que le  $ZnO$  en dessous d'un pH donné - pH 6,6 quand  $[Cl^-] = 100$  mM - qui augmente lorsque la concentration en ions chlorures augmente dans l'électrolyte. De ce fait, une précipitation compétitive entre les deux composés peut apparaître aux concentrations élevées en  $Cl^-$ . L'apparition de ce composé semble limiter l'action des ions chlorures sur la croissance du  $ZnO$  car une diminution du diamètre moyen des colonnes est observée.

L'aspect macroscopique du dépôt est visible sur la photographie de la **Figure 3.5**. L'irisation de l'échantillon due à des franges d'interférences reflète la transparence et l'homogénéité du film. Le gradient de couleur qui peut être observé est le signe distinctif qu'il existe un gradient d'épaisseur sur l'échantillon.



**Figure 3.5.** : Aperçu macroscopique d'un échantillon de  $ZnO$  électrodéposé sur un substrat verre/Mo ( $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ) à  $[Cl^-] = 200 \text{ mM}$ .

Une analyse de composition par EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) révèle que la couche contient du chlore et que le pourcentage atomique de chlore contenu dans le  $ZnO$  augmente linéairement avec la concentration en ions chlorures dans l'électrolyte. Ce résultat est en accord avec des études réalisées précédemment par Lupan *et al.* [150, 180] sur du  $ZnO$  électrodéposé dans des conditions analogues. L'inclusion de chlore dans la couche y était étudiée par spectrométrie photoélectronique X (XPS : *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) et spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS : *Secondary Ion Mass Spectroscopy*) et montrait que le chlore est réparti de manière uniforme dans la couche.

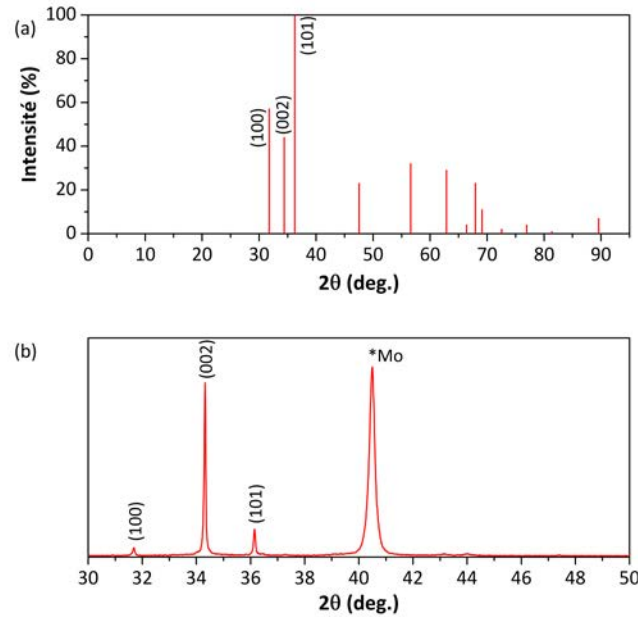
En revanche, le recuit du matériau à température élevée entraîne l'apparition de cavités à la surface latérale des colonnes de  $ZnO$ . Lupan *et al.* attribuent leur formation à l'évaporation d'impuretés à base de chlore, nous reviendrons sur cet aspect dans la section 3.4.

### 3.3.3. Propriétés structurales

Dans le chapitre 1, nous avons évoqué la structure de type Würtzite du  $ZnO$  et les orientations cristallines que peut adopter le matériau selon les conditions de synthèse. **Figure 3.6a** montre le diagramme de poudre du  $ZnO$  et l'intensité relative des pics caractéristiques (selon le PDF 00-36-1451). En comparaison, la diffraction par les rayons X d'un échantillon de  $ZnO$  électrodéposé donne le diffractogramme présenté sur la **Figure 3.6b** sur la plage  $30\text{-}50^\circ$ , qui est la plus intéressante dans notre cas pour discriminer les différents échantillons. Trois pics caractéristiques, qui correspondent chacun à une orientation cristalline, sont identifiés : (100), (002) et (101). Contrairement à ce que montre le diagramme de poudre, il apparaît que l'orientation préférentielle du  $ZnO$  électrodéposé se fait dans le plan (002), ce qui correspond à une orientation selon l'axe  $c$ , soit une croissance perpendiculaire au substrat ; ce qui corrobore les observations MEB de la partie précédente.

Dans cette partie, nous étudions les propriétés structurales propres au  $ZnO$  électrodéposé en milieu chlorure en tenant compte de l'influence de la température de recuit et de la concentration en  $Cl^-$  dans la solution électrolytique.





**Figure 3.6.** : (a) Diagramme de poudre correspondant à la référence PDF 00-36-1451. (b) Diffractogramme type d'un échantillon de  $ZnO$  électrodéposé sur un substrat conducteur de verre/ $Mo$  en milieu chlorure :  $[Zn^{2+}] = 5 \text{ mM}$ ,  $[Cl^-] = 150 \text{ mM}$ ,  $E = -1,1 \text{ V/ECS}$  pour  $Q = 1,18 \text{ C.cm}^{-2}$ . Mesure réalisée à la longueur d'onde  $K\alpha_1$  du Cu ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ).

#### 3.3.3.1. Influence de la température de recuit

La **Figure 3.7** montre les diffractogrammes du  $ZnO$  électrodéposé enregistrés pour différentes température de recuit. La figure met en évidence la position du pic (002) majoritaire par rapport à sa position théorique ( $2\theta = 34,43^\circ$  selon le PDF 00-036-1451) déterminée pour un  $ZnO$  stœchiométrique, celle-ci est sensée se trouver à un angle de diffraction supérieur. La différence de position du pic est due à une extension de la maille de l'oxyde de zinc qui peut être due à la présence de défauts. Des lacunes en atome d'oxygène, des atomes de zinc en position interstitielle ou encore l'insertion d'impuretés qui distordent la maille peuvent en être responsables.

Dans le cas présent, le recuit entraîne un décalage de la position du pic (002) vers des angles plus élevés à mesure que la température augmente, le rapprochant de sa position théorique. Cet effet de la température pourrait indiquer un réarrangement de la structure cristalline du  $ZnO$  par une diminution des défauts dans le matériau.

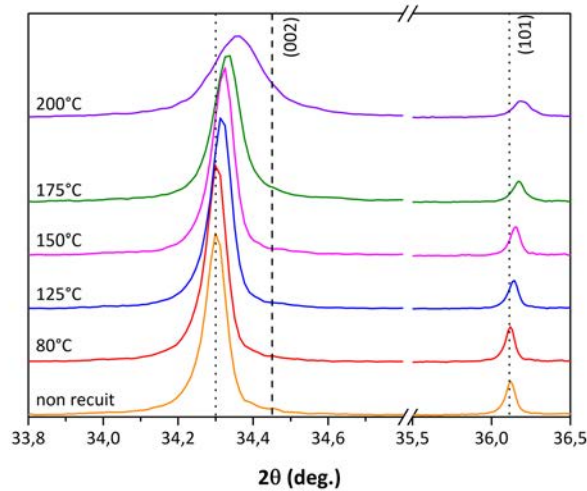
Le calcul des paramètres de maille  $a$  et  $c$  présentés sur la **Figure 3.8a** montre une contraction de la maille avec l'augmentation de la température. Cependant, même à une température de  $200^\circ\text{C}$ , la valeur des deux paramètres demeure plus élevée que les valeurs théoriques ( $a = 3,2498 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2066 \text{ \AA}$ ), signe que la distorsion de la

maille peut être due à une impureté. Le calcul de la taille moyenne des cristallites peut se faire à partir de la formule de Scherrer [181] selon l'Équation 3.5 :

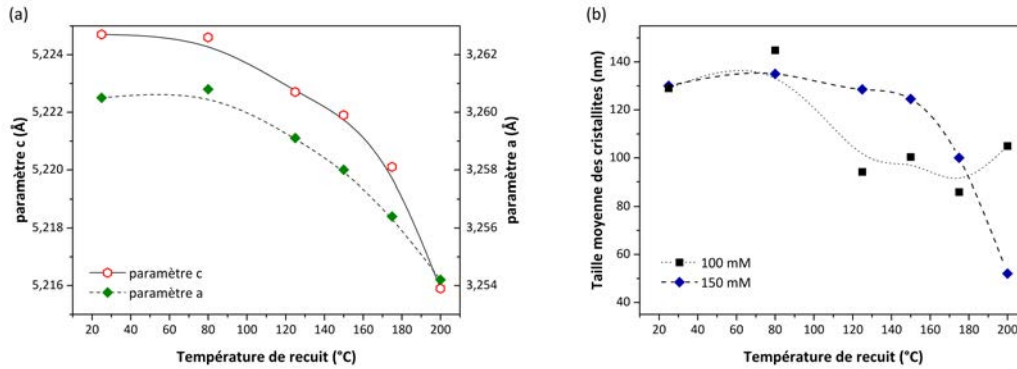
$$D_{002} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.5)$$

avec  $D_{002}$  la taille moyenne des cristallites du pic (002),  $K$  une constante égale à 0,9,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X ( $Cu_{K\alpha}$   $\lambda = 1,54059$  Å),  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic (002) et  $\theta$  l'angle de diffraction du pic considéré. Par simplification - et dans la suite du chapitre - le calcul des paramètres de maille et de la taille moyenne des cristallites est réalisé en émettant l'hypothèse que l'élargissement des pics n'est pas lié à une distribution de ces paramètres.

L'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température est montrée sur la **Figure 3.8b** pour deux concentrations en  $Cl^-$ . À 100 mM, l'augmentation de température au-delà de la centaine de degrés abaisse la taille des cristallites qui reste relativement stable autour de 100 nm. Au contraire, à 150 mM, les cristallites ont une taille moyenne constante autour de 125 nm mais celle-ci décroît néanmoins fortement lorsque la température dépasse 150°C. Dans les deux cas, la taille moyenne des cristallites est inférieure à la taille des grains. Ainsi, l'augmentation conjointe de la concentration en chlore et de la température de recuit aurait pour effet de diminuer la cristallinité du matériau.



**Figure 3.7. :** Diffractogrammes de l'oxyde de zinc enregistrés en fonction de la température de recuit pour  $[Cl^-] = 150$  mM. La ligne tracée avec des tirets indique la position théorique du pic (002) (PDF 00-036-1451) pour du  $ZnO$  non-dopé tandis que celle en pointillés montre la position initiale du pic pour un film de  $ZnO$  non recuit. Mesures réalisées à la longueur d'onde  $K\alpha_1$  du Cu ( $\lambda = 1,54059$  Å).

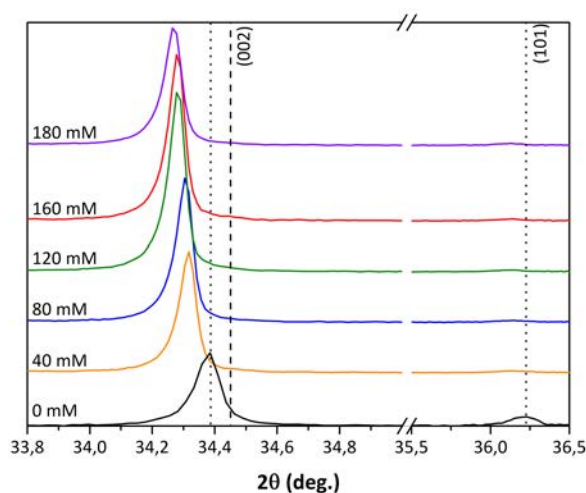


**Figure 3.8.** : Évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  (a) et de la taille moyenne des cristallites pour  $[Cl^-] = 100$  mM et  $[Cl^-] = 150$  mM (b) en fonction de la température de recuit.

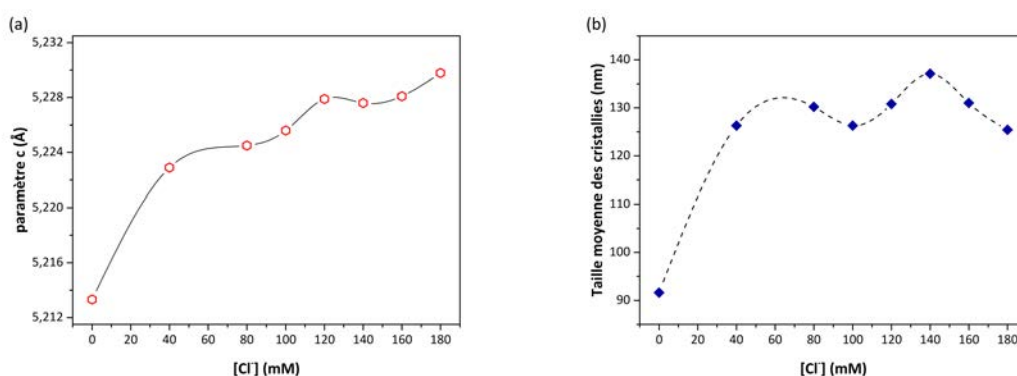
#### 3.3.3.2. Influence de la concentration en ions chlorures

L'analyse structurale du  $ZnO$  est complétée par l'étude de l'impact de l'augmentation de la concentration en ions chlorures - entre 40 et 200 mM - dans la solution. La **Figure 3.9** présente les diffractogrammes enregistrés pour les différents échantillons de  $ZnO$  synthétisés dans ces conditions et recuits à 150°C. Comme précédemment, le pic de diffraction caractéristique du plan (002) est décalé par rapport à sa position théorique, mais l'est encore davantage pour un échantillon synthétisé en milieu chlorure plutôt qu'en milieu nitrate - qui par définition ne contient pas d'ions  $Cl^-$ . Le décalage vers de plus petits angles de diffraction s'accroît à mesure que la concentration en  $Cl^-$  augmente dans le bain, signe d'un élargissement progressif de la maille montré par l'augmentation du paramètre  $c$  sur la **Figure 3.10a**. Cette tendance est probablement due à l'incorporation d'impuretés dans la maille de  $ZnO$  et plus particulièrement à l'insertion d'atomes de chlore. Avec un diamètre supérieur à celui d'un atome d'oxygène, le chlore peut distordre la maille du  $ZnO$  en se substituant à un atome d'oxygène.

L'insertion de chlore dans la maille ne semble pas avoir de conséquence sur la cristallinité de l'oxyde de zinc. La taille moyenne des cristallites estimée à partir de l'Équation 3.5 reste relativement constante autour de 130 nm. Elle est néanmoins plus élevée que pour un  $ZnO$  synthétisé en milieu nitrate dont la taille moyenne des cristallites s'élève à environ 90 nm.



**Figure 3.9.** : Diffractogrammes de l'oxyde de zinc enregistrés en fonction de la concentration en ions chlorures dans la solution électrolytique. La ligne tracée avec des tirets indique la position théorique du pic (002) (PDF 00-036-1451) pour du  $ZnO$  non-dopé tandis que celle en pointillés montre la position initiale du pic pour un film de  $ZnO$  synthétisé en milieu nitrate, ne contenant pas de chlore. Mesures réalisées à la longueur d'onde  $K\alpha_1$  du Cu ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ).



**Figure 3.10.** : Évolution du paramètre de maille  $c$  (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) en fonction de la concentration en  $Cl^-$  dans la solution électrolytique.

### 3.3.4. Propriétés optoélectroniques

L'oxyde de zinc réalisé en milieu chlorure par électrodépôt apparaît comme étant cristallin et très orienté perpendiculairement au substrat comme ont pu le montrer

les études morphologiques et structurales. De plus, le matériau semble comprendre dans son réseau des impuretés pouvant être bénéfiques aux propriétés du  $ZnO$ .

Au-delà de ces considérations, les paramètres importants pour un TCO sont sa transparence et sa conductivité. La première est généralement régie par une énergie de bande interdite élevée et la seconde reliée au dopage et à la mobilité du matériau. Néanmoins, un oxyde transparent conducteur ne peut être à la fois très transparent et très conducteur, un compromis entre ces deux paramètres existe. Par exemple, un  $ZnO$  non-dopé comme le  $i-ZnO$  sera très transparent sur une large gamme de longueur d'ondes mais sera alors isolant. Au contraire, un  $ZnO$  dopé à l'aluminium sera un bon conducteur mais la concentration élevée de porteurs de charge augmentera son absorption dans l'infrarouge. Afin d'évaluer les caractéristiques propres au  $ZnO$  électrodéposé, que nous supposons dopé au chlore et que nous nommerons  $ZnO:Cl$ , des analyses optiques par transmission dans l'UV-visible-*NIR* et réflexion dans l'infrarouge sont réalisées. Nous avons évoqué dans le chapitre 2 la démarche justifiant l'emploi de tels moyens de caractérisation pour déterminer, à l'aide du modèle de Drude appliqué aux semi-conducteurs dopés, les propriétés électriques du matériau.

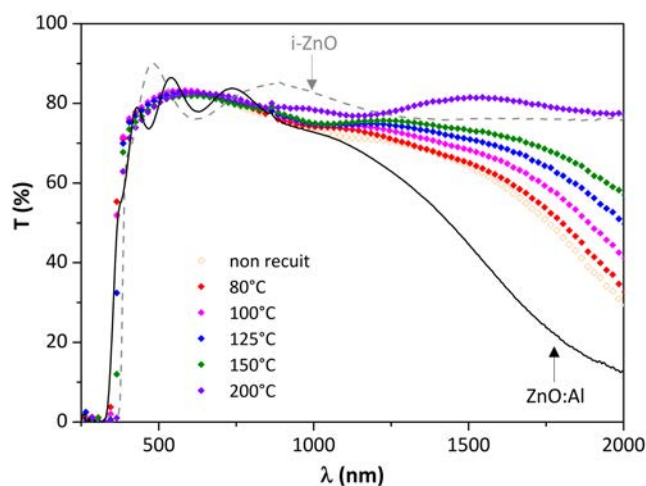
#### 3.3.4.1. Influence de la température de recuit

Rousset *et al.* dans une publication antérieure [167] ont montré l'importance d'un traitement thermique post-dépôt afin d'améliorer les performances optoélectroniques d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS, notamment le potentiel de circuit ouvert et le facteur de forme. Précédemment, nous avons vu que le recuit pouvait entraîner une modification de la morphologie des colonnes mais également un réarrangement des défauts dans la maille, notamment par la création de complexes ( $V_{Zn} - Cl_O$ ) - où  $V_{Zn}$  représente une lacune de zinc et  $Cl_O$  un chlore en substitution d'un oxygène - qui impactent les propriétés du  $ZnO$ .

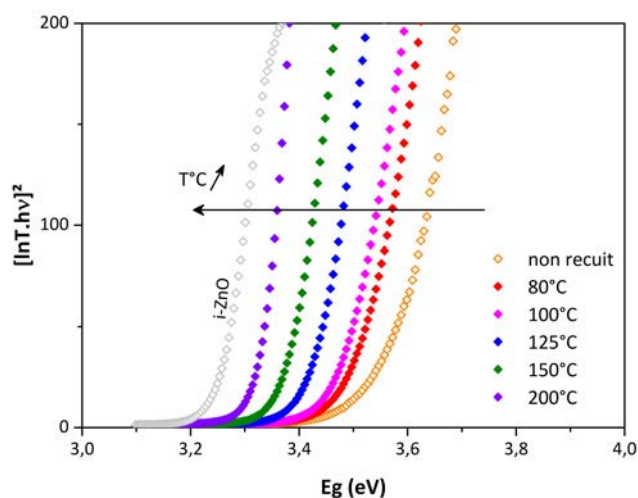
Dans l'étude qui suit, le  $ZnO$  a subi un traitement thermique allant jusqu'à 200°C avant d'être transféré par *lift-off* sur son substrat hôte pour donner l'empilement verre/araldite®/ $ZnO$ .

#### Caractérisation par transmission optique dans l'UV-visible-*NIR*

La transparence des échantillons est estimée à partir de mesures de transmission optique montrées sur la **Figure 3.11**, entre 250 et 2500 nm. Chaque spectre correspond à une température de recuit différente, le film de  $ZnO$  est très transparent avec une transmission supérieure à 80% dans le domaine du visible.



**Figure 3.11.** : Spectres de transmission optique dans l'UV-visible-NIR après l'étape de *lift-off* du ZnO électrodéposé, pour  $[Cl^-] = 100$  mM, en fonction de la température du recuit lors du post-traitement. Les spectres références du *i-ZnO* et ZnO:Al sont également représentés.



T (°C)	$E_g$ (eV)
-	3,57
80	3,51
100	3,47
125	3,42
150	3,37
200	3,33

**Figure 3.12.** : Détermination de l'énergie de bande interdite à partir du front d'absorption des spectres de transmission de la Figure 3.11 par extrapolation linéaire de la courbe  $[ln(T).hv]^2 = f(h\nu)$ .

La transmission apparaît comme indépendante de la température de recuit dans cette gamme de longueurs d'onde mais varie dans la gamme du proche infrarouge

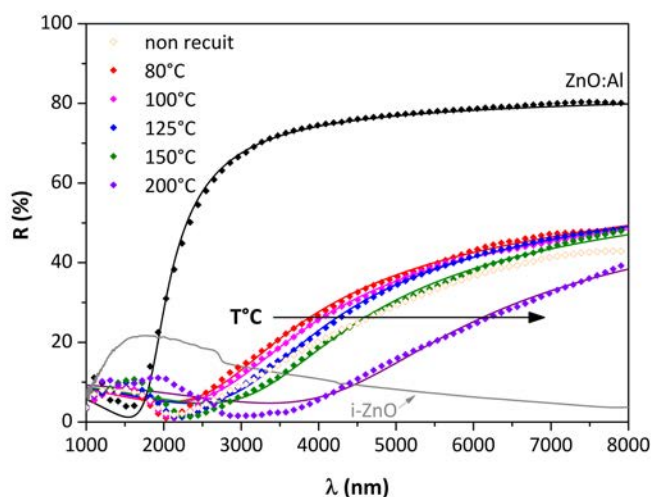
avec une augmentation de l'intensité lorsque la température de recuit augmente. Ce phénomène, déjà observé [167], peut être relié à la diminution de l'absorption liée aux porteurs libres. En comparaison, sont représentées en références les spectres de transmission caractéristiques du  $i\text{-ZnO}$  et du  $\text{ZnO:Al}$  déposés par pulvérisation cathodique. Ces deux spectres, au dopage différent, peuvent être considérés comme les limites optiques du  $\text{ZnO}$ . Comparé à un  $\text{ZnO}$  fortement dopé comme le  $\text{ZnO:Al}$ , le  $\text{ZnO:Cl}$  est plus transparent dans le proche infrarouge et se rapproche du  $i\text{-ZnO}$  lorsqu'il est recuit à haute température. De l'autre côté du spectre, dans la région du proche UV, un décalage du front d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde peut être observé avec l'augmentation de température. Ce décalage, bien référencé dans la littérature [147, 150, 167], est attribué à une modification de l'énergie de bande interdite.

La détermination du gap par extrapolation linéaire à l'origine de la courbe  $[\ln(T).h\nu]^2 = f(h\nu)$  - où  $T$  est la valeur de transmission optique - est représentée sur la **Figure 3.12**. Ainsi, l'énergie de bande interdite du  $\text{ZnO}$  évolue de 3,57 eV, lorsque l'échantillon ne subit aucun traitement, à 3,33 eV avec un recuit à 200°C. À nouveau, les caractéristiques d'un  $\text{ZnO}$  ayant subi un recuit à température élevée se rapprochent de celles du  $\text{ZnO}$  intrinsèquement dopé. Cela confirmerait le réarrangement des défauts - vers une structure plus stoechiométrique - dans le matériau avec l'augmentation de la température.

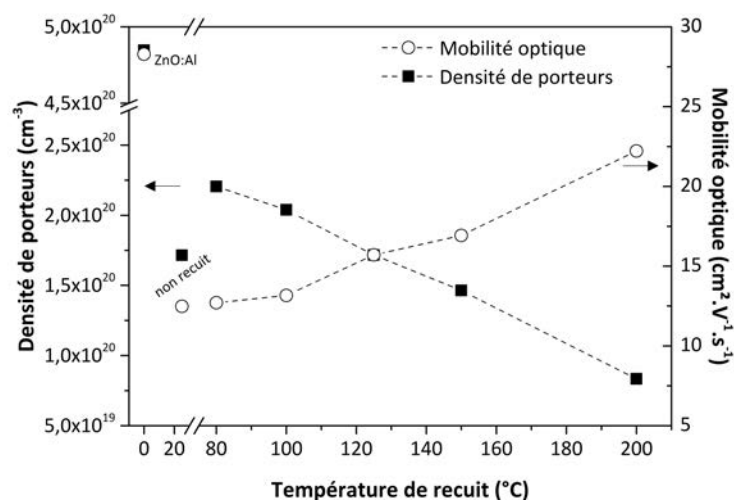
#### Caractérisation par réflexion dans l'infrarouge

Les spectres de réflexion dans l'infrarouge mesurés en fonction de la température de recuit sont présentés sur la **Figure 3.13**. L'augmentation de la température de recuit conduit à un décalage de la fréquence plasma  $\omega_p$ , identifiée dans l'Équation 2.2, et une légère diminution de la réflexion dans les grandes longueurs d'onde. Cette tendance marque une diminution de la densité de porteurs et une augmentation de la mobilité.

Elle est confirmée par la **Figure 3.14** qui présente les valeurs de concentration de porteurs  $N_{opt}$  et de mobilité  $\mu_{opt}$  tirées des spectres de réflexion après modélisation selon le modèle de Drude appliqué aux semi-conducteurs dopés (voir chapitre 2). Ces deux grandeurs évoluent de manière opposée en fonction de la température du recuit. Lorsque la température varie entre 80 et 200°C, la densité de porteurs décroît de  $2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , tandis que la mobilité, elle, augmente de 12,7 à  $22,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figure 3.13.** : Spectres de réflexion dans l'infrarouge après l'étape de *lift-off*, expérimentaux (symboles) et simulés (lignes pleines) du  $\text{ZnO}$  électrodéposé, pour  $[\text{Cl}^-] = 100 \text{ mM}$ , en fonction de la température du recuit lors du post-traitement. Les spectres références du  $i\text{-ZnO}$  et  $\text{ZnO:Al}$  sont également représentés.



**Figure 3.14.** : Densité de porteurs et mobilité en fonction de la température de recuit extraites des mesures optiques de réflexion de la Figure 3.13.

Cette étude montre le double effet de la température du recuit : d'une part cette étape semble améliorer la mobilité intra-grain du matériau mais apparaît également comme un moyen de diminuer le taux de dopage apparent. En tenant compte des



valeurs déterminées, il est possible de remonter à la résistivité du  $ZnO$  grâce à l'Équation 3.6 :

$$\rho_{opt} = \frac{1}{N_{opt} e \mu_{opt}} \quad (3.6)$$

Étant une mesure indirecte, qui tient compte de la charge  $e$ , de la densité de porteurs  $N_{opt}$  et de la mobilité  $\mu_{opt}$  déterminées optiquement, nous l'appellerons résistivité optique  $\rho_{opt}$ . Celle-ci ne tient pas compte de la morphologie du film - et en particulier l'effet des joints de grains - et représente donc le maximum théorique atteignable par le matériau. Les valeurs calculées figurent dans le **Tableau 3.2** et montrent que la résistivité du film reste relativement constante dans la gamme de température allant de 80 à 150°C, au-delà, le matériau devient plus résistif. Néanmoins, il apparaît que la résistivité du  $ZnO$  électrodéposé reste environ quatre à cinq fois supérieure à celle du  $ZnO : Al$  déposé par pulvérisation cathodique. Pour diminuer cette valeur de résistivité, il peut être envisagé d'influer sur la densité de porteurs et par conséquent sur le taux de dopage du  $ZnO$ .

**Table 3.2. :** Propriétés électriques (densité de porteurs, mobilité et résistivité optiques) des couches minces de  $ZnO$  déduites des spectres de réflexion de la Figure 3.13 en fonction de la température de recuit.

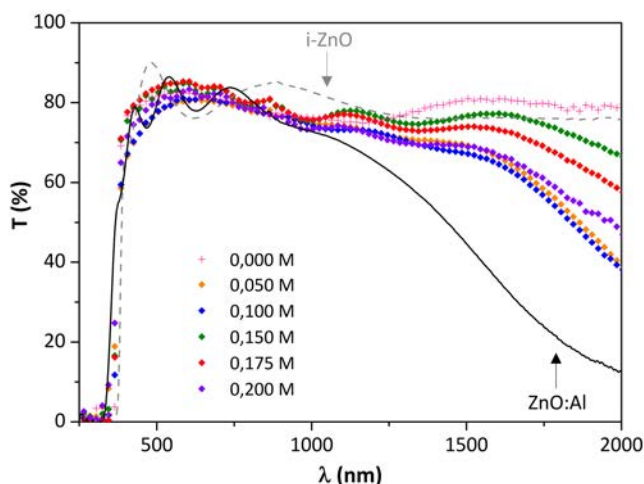
	Température (°C)	Densité de porteurs ( $10^{20} cm^{-3}$ )	Mobilité ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	Résistivité ( $10^{-3} \Omega.cm$ )
ZnO:Al	-	4,7	32	0,5
ZnO:Cl	25	1,7	12,5	2,9
	80	2,2	12,7	2,2
	100	2	13,2	2,3
	125	1,7	15,7	2,3
	150	1,5	17	2,5
	200	0,8	22,2	3,4

#### 3.3.4.2. Influence de la concentration en ions chlorures

Nous avons vu précédemment que la modification de la composition du bain électrochimique et plus particulièrement la concentration en ions chlorures influe sur la morphologie du film électrodéposé. Nous supposons également que l'augmentation de concentration de l'agent dopant dans la solution aura un effet sur le dopage du matériau. Pour cela, la concentration en ions chlorures dans l'électrolyte varie de 50 à 200 mM. Chaque échantillon réalisé et présenté par la suite est recuit dans une étuve à 150°C durant 30 minutes avant d'être détaché via l'étape de *lift-off* sur son substrat hôte pour donner l'empilement verre/araldite®/ $ZnO$ .

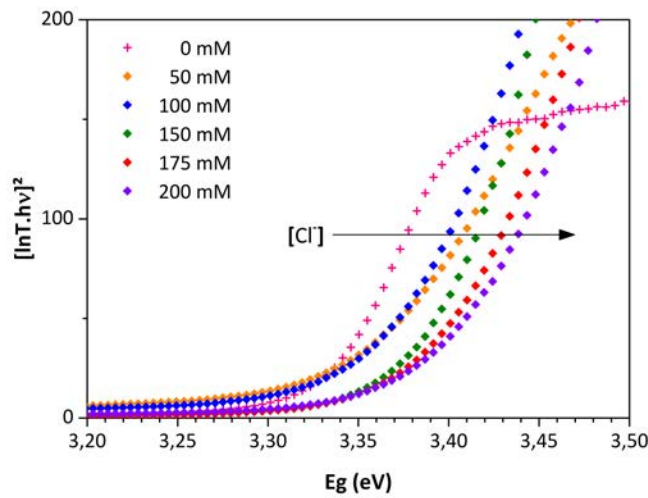
### Caractérisation par transmission optique dans l'UV-visible-*NIR*

La **Figure 3.15** présente les spectres de transmission du  $ZnO$  électrodéposé à différentes concentrations en ions chlorures dans l'électrolyte. Nous avons également représenté le spectre de transmission d'un  $ZnO$  électrodéposé en milieu nitrate comme référence pour  $[Cl^-] = 0\text{ mM}$ . Dans ce cas, l'allure du spectre est très proche de celle du spectre du  $i\text{-}ZnO$ , ce qui tend à confirmer le faible dopage du matériau synthétisé dans ces conditions.



**Figure 3.15.** : Spectres de transmission optique dans l'UV-visible-*NIR* après l'étape de *lift-off* du  $ZnO$  électrodéposé et recuit à  $150^\circ\text{C}$  pendant 30 min, en fonction de la concentration totale en ions  $Cl^-$  dans la solution électrolytique. Les spectres références du  $i\text{-}ZnO$  et  $ZnO:Al$  sont également représentés.

Dans un milieu chlorure, le  $ZnO$  demeure également très transparent dans le domaine du spectre solaire mais également dans le proche infrarouge. Tendance qui semble accrue avec l'augmentation de la concentration en ions chlorures. Cet effet pourrait être lié à la morphologie du film qui, étant plus compacte et moins rugueuse qu'à faible concentration, limite les réflexions multiples des rayons incidents. L'énergie de bande interdite de chaque échantillon est estimée par détermination graphique sur la **Figure 3.16**. Une légère ouverture du gap peut être observée avec l'augmentation de la concentration en ions chlorures, passant de 3,35 à 3,4 eV aux concentrations respectives de 50 et 200 mM.



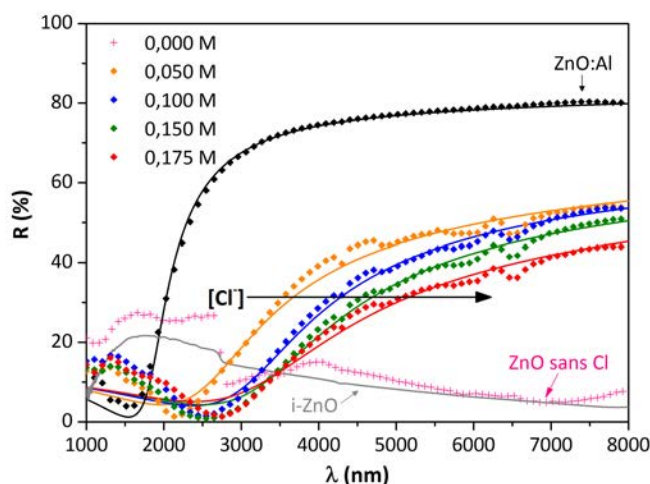
$[Cl^-]$ (mM)	$E_g$ (eV)
-	3,33
50	3,35
100	3,37
150	3,38
175	3,9
200	3,4

**Figure 3.16. :** Détermination de l'énergie de bande interdite à partir du front d'absorption des spectres de transmission de la Figure 3.15 par extrapolation linéaire de la courbe  $[ln(T).hv]^2 = f(h\nu)$ .

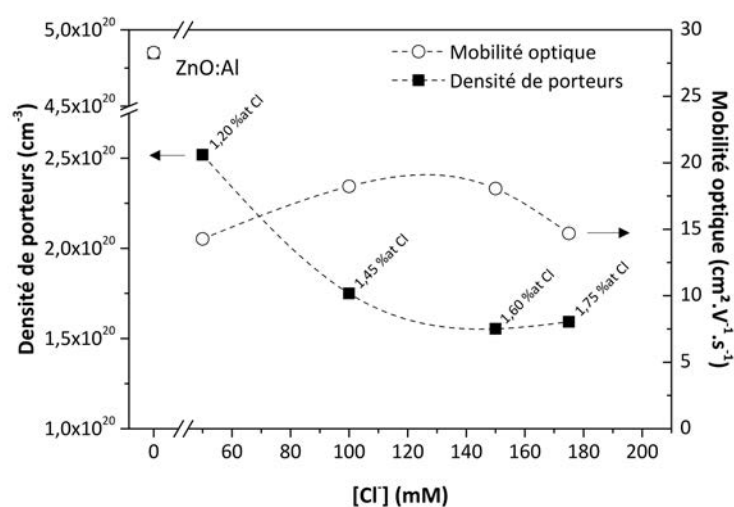
### Caractérisation par réflexion dans l'infrarouge

Sur la **Figure 3.17**, nous nous sommes servis d'un échantillon électrodéposé en milieu nitrate comme référence « sans chlore » et comparons son spectre de réflexion avec celui d'un  $i-ZnO$ . Là encore, l'allure est similaire : aucun signal de réflexion dans l'infrarouge, signe distinctif d'un matériau très peu dopé. Au contraire, pour les échantillons électrodéposés en milieu chlorure, un signal est mesuré dans le domaine de l'infrarouge, indiquant la présence de porteurs libres. Cette différence majeure entre les deux types d'échantillons met en évidence l'effet dopant du chlore.

L'augmentation de la concentration en ions chlorures dans le bain ne semble pas avoir d'effet majeur sur la transmission des échantillons mais semble davantage marquer les mesures de réflexion dans l'infrarouge. Ainsi, sur la **Figure 3.17**, l'intensité de la réflexion décroît de 50 à 40% et s'accompagne d'un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde de la fréquence plasma.



**Figure 3.17.** : Spectres de réflexion expérimentaux (symboles) et simulés (lignes pleines) dans l'infrarouge après l'étape de *lift-off* du ZnO électrodéposé et recuit à 150°C pendant 30 min, en fonction de la concentration totale en ions  $Cl^-$  dans la solution électrolytique. Les spectres références du *i*-ZnO et ZnO:Al sont également représentés.



**Figure 3.18.** : Densité de porteurs et mobilité en fonction de la concentration en  $Cl^-$  extraites des mesures optiques de réflexion de la Figure 3.17.

Les grandeurs extraites de ces mesures optiques par modélisation sont présentées sur la **Figure 3.18** et listées dans le **Tableau 3.3**. À la concentration la plus basse, la densité de porteurs déterminée est la plus élevée avec  $2,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et descend à

$1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour une concentration de 175 mM. Il semblerait donc que le niveau de dopage du  $\text{ZnO}$ , lié à la densité de porteurs, n'évolue pas linéairement avec la concentration en ions chlorures. De plus, l'allure de la courbe de la **Figure 3.18** laisse suggérer une limitation de l'effet de dopage dû au chlore. Ce comportement semble concorder avec les observations de Lee *et al.* [70] et des résultats de simulation montrant qu'une partie des atomes de chlore peut remplir des sites interstitiels et n'avoir aucun effet sur le dopage [71]. La concentration en ions chlorures et par conséquent le pourcentage atomique en chlore - comme le montre la **Figure 3.3** et la **Figure 3.18** - influe sur la mobilité dans le matériau qui présente un maximum d'environ  $18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Table 3.3. :** Propriétés électriques (densité de porteurs, mobilité et résistivité optiques) des couches minces de  $\text{ZnO}$  déduites des spectres de réflexion de la Figure 3.17 en fonction de la concentration en ions chlorures.

	$[\text{Cl}^-]$ (mM)	Densité de porteurs ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Résistivité ( $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )
ZnO:Al	-	4,7	32	0,5
ZnO:Cl	0,05	2,5	14,3	1,7
	0,1	1,7	18,2	2,0
	0,15	1,6	18	2,2
	0,175	1,6	14,7	2,7

L'ajout de chlorures dans la solution tend à augmenter la taille des grains et à améliorer la qualité générale de la couche avec une augmentation de la mobilité. Mais l'insertion d'une trop grande concentration de chlore dans la maille provoque une diminution de la mobilité. En considérant un pourcentage atomique en chlore de 1% dans la maille, la densité de porteurs équivalente serait alors d'environ  $4,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Or, en tenant compte des mesures de pourcentage atomique par EDS et de densité de porteurs, il apparaît que la proportion de chlore « actif » soit d'environ 45% pour  $[\text{Cl}^-] = 50 \text{ mM}$  et 20% pour  $[\text{Cl}^-] = 175 \text{ mM}$ . À mesure que la concentration en chlorures augmente dans la solution, la proportion d'impuretés électriquement inactives augmente également. Leur introduction en grande quantité peut compenser la présence de certains défauts par exemple, expliquant une mobilité plus basse.

#### 3.3.5. Discussion

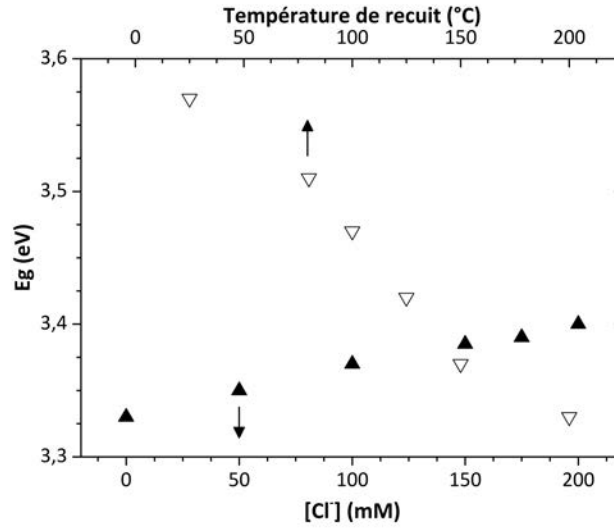
Dans chaque cas rencontré durant l'étude en milieu chlorure, le gap du  $\text{ZnO}$  électrodéposé est supérieur à celui du  $\text{ZnO}$  intrinséquement dopé, communément estimé à 3,3 eV. La **Figure 3.19** montre l'évolution de l'énergie de bande interdite des différents échantillons en fonction de la température de recuit et de la concentration en ions chlorures. Dans le premier cas, elle décroît avec l'augmentation de la température, signe d'un possible réarrangement des défauts dans le matériau. Dans le

second, malgré un recuit à 150°C, elle augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en chlorures.

Ce phénomène suggère une ouverture du gap comme décrit par le modèle de Burstein-Moss [182, 183] qui la relie à une augmentation de la densité de porteurs selon la relation :

$$E_g = E_0 + \Delta E_{BM} = E_0 + \frac{h^2 N^{2/3}}{8 m^* \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}} \quad (3.7)$$

où  $E_g$  est l'énergie de bande interdite du matériau,  $E_0$  son énergie de bande interdite intrinsèque,  $h$  la constante de Planck,  $N$  la densité de porteurs et  $m^*$  la masse effective de l'électron.



**Figure 3.19.** : Évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la température de recuit (pendant 30 min) et de la concentration en ions chlorures dans la solution.

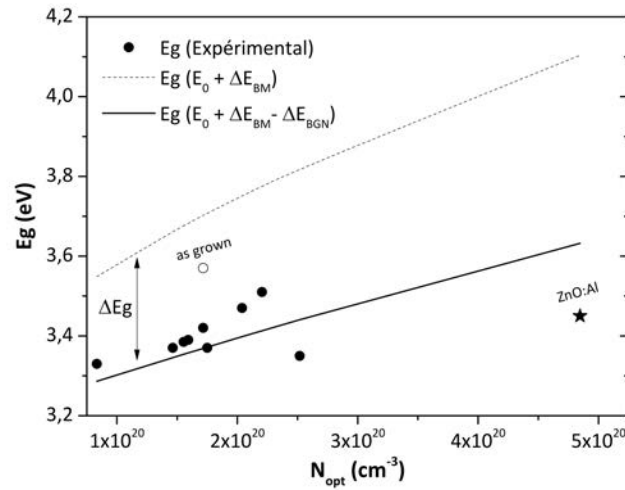
Pourtant, en appliquant ce modèle aux valeurs de  $N_{opt}$  obtenues par les mesures de réflexion dans l'infrarouge, l'énergie de bande interdite calculée n'est pas corrélée avec celle mesurée expérimentalement. Une importante différence peut être observée sur la **Figure 3.20** entre la valeur calculée, représentée par la ligne pointillée, et la valeur expérimentale, symbolisée par un cercle. Ce comportement a été décrit par Roth *et al.* [184, 185] comme étant la résultante d'un dopage très important du semi-conducteur. En deçà d'une densité de porteurs seuil, estimée à  $2 \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , l'énergie de bande interdite mesurée expérimentalement suit bien le modèle de Burstein-Moss. Mais au-delà de cette valeur, un rétrécissement du

gap, que l'on notera  $\Delta_{BGN}$  pour *band gap narrowing*, survient et le modèle ne s'applique plus. Cette composante est à retrancher à l'Équation 3.7 qui devient alors l'Équation 3.8 :

$$E_g = E_0 + \Delta E_{BM} - \Delta E_{BGN} \quad (3.8)$$

$$\Delta E_{BGN} = A N^{1/3} \quad (3.9)$$

Pour des semi-conducteurs fortement dopés comme le  $ZnO$ , le rétrécissement du gap est décrit comme proportionnel à  $N^{1/3}$  et est tracé sur la **Figure 3.20** en ligne pleine selon l'Équation 3.9, où  $A$  est un paramètre empirique. Dans cette étude,  $A = 6.10^{-8} \text{ eV.cm}$ , une valeur en accord avec les résultats de Roth [185] et Steinhäuser [186] qui trouvent respectivement des valeurs de  $3,6.10^{-8} \text{ eV.cm}$  pour du  $ZnO$  déposé par pulvérisation cathodique et par MOCVD et de  $5,4.10^{-8} \text{ eV.cm}$  pour du  $ZnO:B$  déposé par LPCVD. La bonne concordance des résultats montre qu'un modèle reliant dopage et énergie de bande interdite peut être appliqué au  $ZnO:Cl$  électrodéposé. Cependant, le  $ZnO$  en sortie de bain, n'ayant subi aucun traitement thermique, ne semble pas suivre ce modèle. Le très grand gap mesuré pourrait être dû à la présence de composés non cristallins qui sous l'effet de la température se décomposent.



**Figure 3.20. :** Relation entre énergie de bande interdite et densité de porteurs déterminée par modélisation de la réflexion. Les mesures expérimentales sont figurées par des cercles, les valeurs calculées selon le modèle de Burstein-Moss et de Roth sont respectivement représentées par une ligne pointillée et une ligne pleine.

Nous avons vu dans cette étude que le  $ZnO$  électrodéposé en milieu chlorure est un matériau de bonne qualité, tant par sa morphologie qui remplit les pré-requis désirés, que par sa transparence supérieure à 80% sur tout le spectre du visible et par ses propriétés électriques intragrain. Le  $ZnO:Cl$  est fortement dopé, avec une concentration de porteurs de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , une mobilité de  $18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et une résistivité de l'ordre de  $2,0 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Ces performances sont à mettre en perspectives avec celles d'un  $ZnO:Al$  déposé par pulvérisation cathodique qui lui sont supérieures. Notamment la valeur de résistivité du  $ZnO:Cl$  qui demeure quatre fois supérieure à celle du  $ZnO:Al$ .

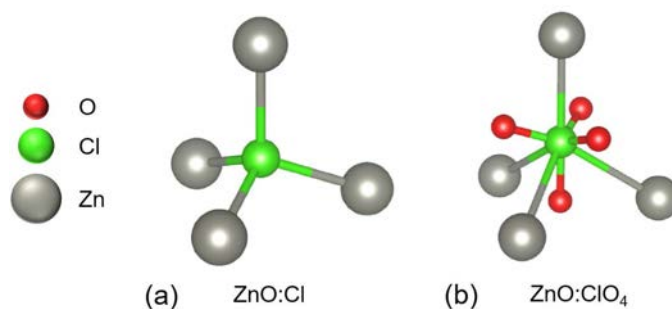
Au vu des résultats de l'étude en milieu chlorure explicités tout au long de cette partie, il apparaît que le meilleur compromis entre transparence, taux de dopage, mobilité et aspect morphologique soit établi dans les conditions expérimentales suivantes : une concentration en  $Cl^-$  à 150 mM et un traitement thermique post-dépôt à 150°C pendant 30 min.

### 3.4. Étude du dopage par le chlore en milieu perchlorate

L'étude des propriétés de l'oxyde de zinc synthétisé en milieu chlorure a permis de montrer et de confirmer le rôle joué par l'électrolyte sur les propriétés du matériau. Celui-ci, à base d'ions chlorures, influence d'une part la croissance du matériau mais joue également un rôle majeur sur son dopage. En effet, les ions chlorures peuvent s'insérer dans la maille du  $ZnO$  et se substituer à un atome d'oxygène, jouant ainsi le rôle d'élément dopant. Bien que l'effet dopant du chlore ait été démontré, contrôler le dopage du  $ZnO$  au moyen de l'électrolyte s'avère plus délicat. Des contraintes liées à l'élément dopant lui-même subsistent, notamment la nécessité d'utiliser une concentration en  $Cl^-$  inférieure à 200 mM sous peine d'entraîner la formation d'un précipité à base d'hydroxychlorure de zinc, nuisible à l'application recherchée. De plus, l'analyse des différentes caractérisations a montré que le dopage effectif du matériau semble atteindre un palier dès  $[Cl^-] = 100 \text{ mM}$  et ce malgré l'insertion toujours plus élevée de chlore dans la maille. L'excédant de chlore est inactif et n'a alors aucun effet sur le dopage et nuira probablement aux propriétés électriques du matériau comme la mobilité des charges.

Dans cette partie, nous avons envisagé d'étudier un précurseur de chlore différent du chlorure de potassium  $KCl$  en la qualité du perchlorate de potassium  $KClO_4$ . L'utilisation d'un milieu perchlorate pour la synthèse du  $ZnO$  n'est pas nouvelle et figure déjà dans différentes études [147, 151, 165, 169]. Cependant, aucune d'entre elles ne s'intéresse particulièrement à l'influence de cet électrolyte et à son potentiel en tant qu'élément dopant. Compte-tenu de sa stabilité et de sa gêne stérique importante, son insertion dans la maille ne paraît pas évidente même si la structure Würtzite est une structure relativement ouverte.





**Figure 3.21.** : Configuration la plus stable pour un ion  $Cl^-$  (a) et un ion  $ClO_4^-$  (b) se substituant à un atome d'oxygène dans la maille de  $ZnO$ . Les liaisons entre  $Cl$  et  $Zn$  dans le cas du perchlorate sont représentées dans un but graphique et ne reflètent pas nécessairement la réalité du mécanisme de liaison.

En conséquence, l'entrée de l'ion perchlorate dans la maille de  $ZnO$  ne pourrait se faire que dans une position bien spécifique. Des calculs *ab initio* ont été réalisés à l'IRDEP et montrent que l'ion  $ClO_4^-$  peut effectivement jouer le rôle de dopant de type  $n$  en se substituant à un atome d'oxygène. La **Figure 3.21** décrit cette substitution où le chlore du perchlorate prend la place de l'oxygène tandis que ses atomes d'oxygène se retrouvent dans des espaces interstitiels. Ainsi, l'insertion de l'ion perchlorate étant plus sélective que celle de l'ion chlorure, le taux d'élément actif comme agent dopant devrait être supérieur à celui observé précédemment pour l'ion chlorure.

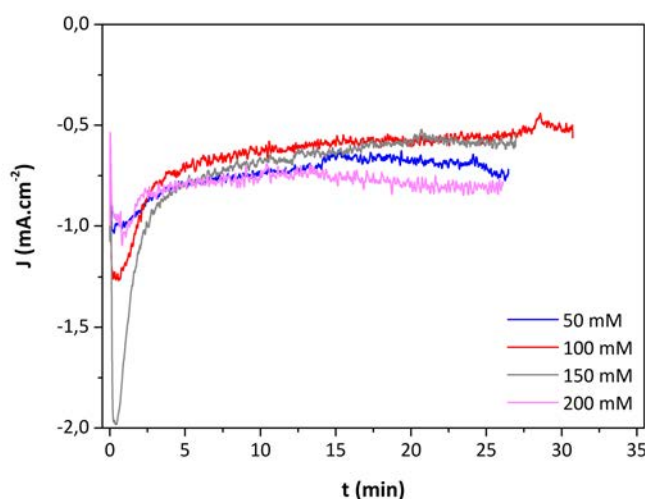
Nous proposons donc dans cette partie d'étudier l'influence des ions perchlorates sur les propriétés du  $ZnO$  et de comparer les résultats obtenus avec ceux du  $ZnO:Cl$  synthétisé en milieu chlorure. Les conditions de synthèse restent les mêmes que celles mises en place en milieu chlorure, seuls les sels composant la solution sont modifiés. L'apport en zinc est assuré par 5 mM de perchlorate de zinc hexahydrate  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  tandis que l'électrolyte support est constitué de perchlorate de potassium  $KClO_4$  dont la concentration est ajustée de telle sorte que la concentration totale en ions  $ClO_4^-$  soit comprise entre 50 et 200 mM. Les échantillons subissent un traitement thermique compris entre 80 et 200°C en sortie de bain.

**Table 3.4.** : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de  $ZnO$  en milieu perchlorate.

	$[Zn^{2+}]$ (mM)	$[ClO_4^-]$ (mM)	$E$ (V/ECS)	T (°C)
Influence du recuit	5	100	-1,1	80 - 200
Influence de $[ClO_4^-]$	5	50 - 200	-1,1	150

### 3.4.1. Dépôt électrochimique

En milieu perchlorate, les chronoampérogrammes présentés sur la **Figure 3.22** adoptent une allure similaire à ceux enregistrés en milieu chlorure. Mais malgré un potentiel de dépôt fixé à  $-1,1 \text{ V}/ECS$ , les densités de courant sont, au départ, plus grandes qu'en milieu chlorure et se stabilisent après la phase de nucléation vers  $-0,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Ce qui rend la vitesse de croissance plus lente en milieu perchlorate, il faut environ 27 min pour que la densité de charges atteigne  $1,18 \text{ C.cm}^{-2}$ , là où il ne fallait que 23 min en milieu chlorure. Il semblerait donc que les ions perchlorates agissent différemment des ions chlorures sur la croissance du  $ZnO$ . L'augmentation de la concentration en  $ClO_4^-$  dans la solution électrolytique ne semble pas affecter les densités de courant - excepté à 150 mM où la nucléation est très rapide, ce qui peut être dû à une nature différente du substrat (activation, origine du  $Mo$ ).

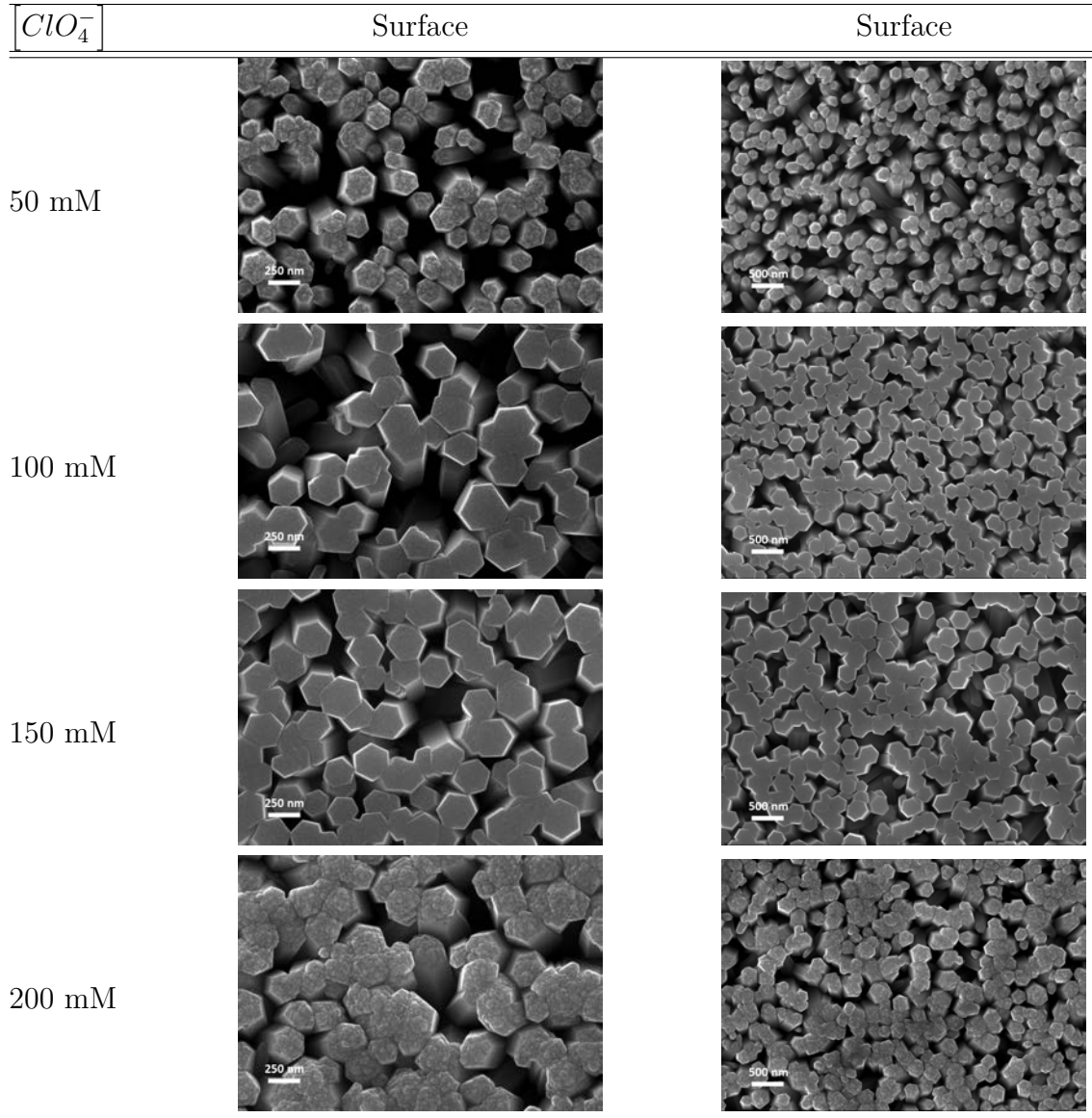


**Figure 3.22.** : Chronoampérogrammes enregistrés sur des substrats verre/ $Mo$  au cours de l'électrodépôt de  $ZnO$  en fonction de la concentration en  $ClO_4^-$  dans la solution.

### 3.4.2. Analyse morphologique et composition

L'électrodépôt de  $ZnO$  en milieu perchlorate apparaît donc plus lent qu'en milieu chlorure, ce qui suggère une croissance différente de la couche. Bien qu'un effet similaire sur la morphologie puisse être observé sur la **Figure 3.23**, avec notamment l'élargissement des colonnes dû à l'augmentation de la concentration en perchlorate dans la solution, les ions perchlorates adsorbés à la surface de l'oxyde ne semblent pas avoir le même effet que les ions chlorures. En effet, le diamètre moyen des colonnes figurant sur la **Figure 3.24** atteint très rapidement une largeur seuil d'environ 250

nm et ne semble plus évoluer avec le changement de concentration, contrairement au  $ZnO$  déposé en milieu chlorure qui présente des colonnes bien plus larges - de l'ordre de 400 nm pour  $[Cl^-] = 150$  mM.

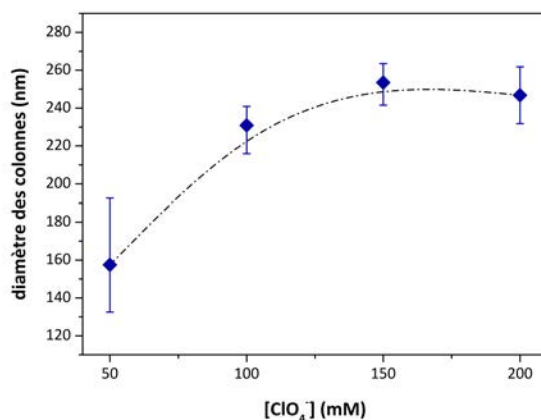


**Figure 3.23.** : Micrographies obtenues à différents grossissement de la surface d'un film de  $ZnO$  d'un micron d'épaisseur, déposé sur substrat verre/ $Mo$  à  $-1,1$  V/ $ECS$ , en fonction de la concentration totale en  $ClO_4^-$  dans la solution électrolytique.

Une concentration élevée en  $ClO_4^-$  n'entraîne pas la formation d'un sel basique riche en chlore tel que l'hydroxychlorure de zinc  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  comme nous avons pu l'observer sur la **Figure 3.4b** lorsque  $[Cl^-] = 200$  mM. L'absence d'un tel composé

suggère que le complexe  $ZnL_i^{(2-i)+}$  ( $L$  désignant le ligand  $ClO_4^-$  et  $i$  le nombre de coordination) pouvant se former en présence de  $Zn^{2+}$  et  $ClO_4^-$  reste soluble avec l'augmentation du pH à l'électrode. Dans ces conditions, le phénomène de compétition entre la formation du  $ZnO$  et celle du sel basique qui peut avoir lieu en milieu chlorure n'existe plus.

L'analyse par EDS a montré que le pourcentage atomique de chlore contenu dans les couches est relativement constant, autour de 0,5 at. %Cl, quand la concentration en  $ClO_4^-$  augmente de 50 à 200 mM. La précision de la mesure est discutable compte-tenu de la limite de détection de l'appareil mais une analyse par Spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse (GDOES : *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) semble aller dans ce sens en montrant que le profil du chlore est plat durant le temps d'abrasion - indiquant une répartition homogène de l'élément dans l'épaisseur du  $ZnO$  - et que l'intensité du signal n'évolue pas avec l'augmentation de la concentration en perchlorate.

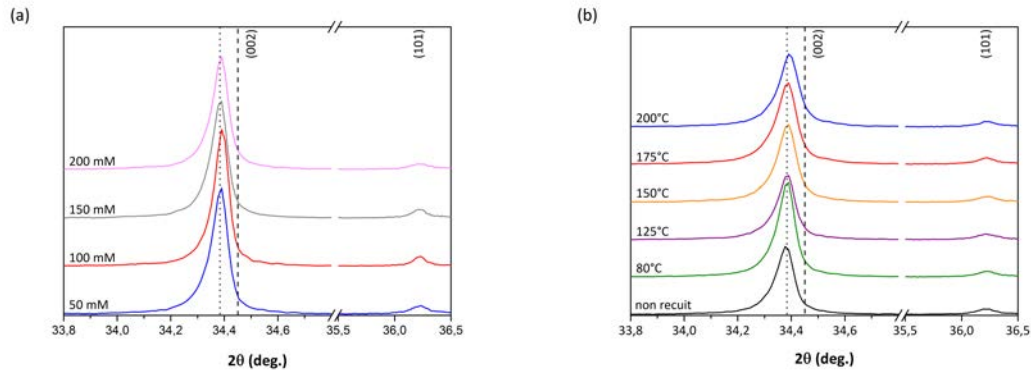


**Figure 3.24.** : Évolution du diamètre des colonnes de  $ZnO$  en fonction de la concentration en perchlorate dans la solution électrolytique pour une charge passée identique.

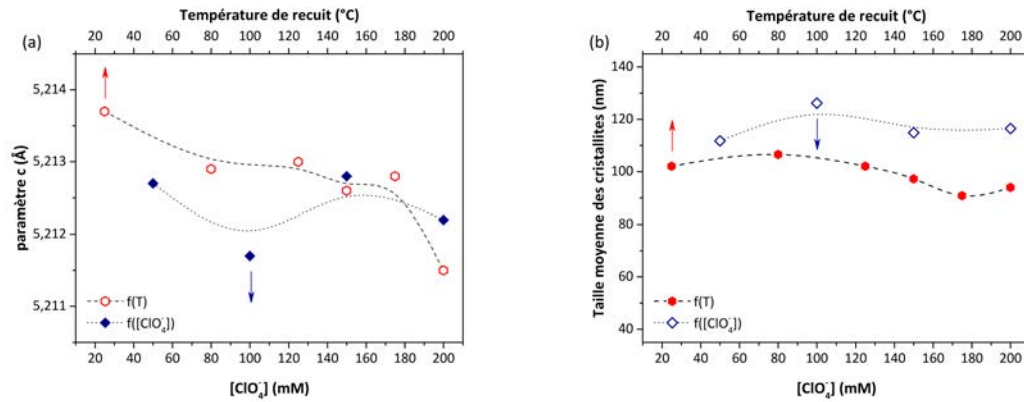
### 3.4.3. Analyse structurale

Une analyse par diffraction des rayons X en fonction de la concentration en  $ClO_4^-$  et de la température de recuit vient compléter notre étude. Les diffractogrammes enregistrés sont présentés sur la **Figure 3.25**. La structure de type Würtzite est de manière générale privilégiée avec une orientation préférentielle selon l'axe  $c$  mais contrairement à ce qui a été observé dans la sous-section 3.3.3, ni la concentration en  $ClO_4^-$ , ni la température de recuit ne semble avoir d'effet sur la position du pic majoritaire (002). Celui-ci reste centré à  $2\theta = 34,38^\circ$  dans les deux cas alors qu'un décalage du pic vers de plus petits angles -  $2\theta \simeq 34,30^\circ$  - a lieu en milieu chlorure.

L'absence ou la faible contrainte dans le réseau montre la difficulté à insérer le perchlorate dans la maille de  $ZnO$  et semble confirmer l'observation précédente d'une concentration constante d'élément chlore dans la couche.



**Figure 3.25.** : Diffractogrammes de l'oxyde de zinc enregistrés en fonction (a) de la concentration en ions perchlorates dans la solution électrolytique et (b) de la température de recuit pour  $[ClO_4^-] = 100$  mM. La ligne tracée avec des tirets indique la position théorique du pic (002) (PDF 00-036-1451) pour du  $ZnO$  non-dopé tandis que celle en pointillés montre la position initiale du pic pour un film de  $ZnO$  avant rajout de  $ClO_4^-$  dans un cas et recuit dans l'autre. Mesures réalisées à la longueur d'onde  $K\alpha1$  du Cu ( $\lambda = 1,54059$  Å).



**Figure 3.26.** : Évolution du paramètre de maille  $c$  (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) en fonction de la température de recuit et de la concentration en  $ClO_4^-$ .

Le paramètre de maille  $c$  est déterminé à partir de la position du pic (002), sa position semble peu affectée par l'augmentation de la concentration en perchlorate ou de la température de recuit. Sur la **Figure 3.26a**, le paramètre  $c$  semble compris entre 5,212 et 5,213 Å pour tous les échantillons analysés. De manière concomitante,

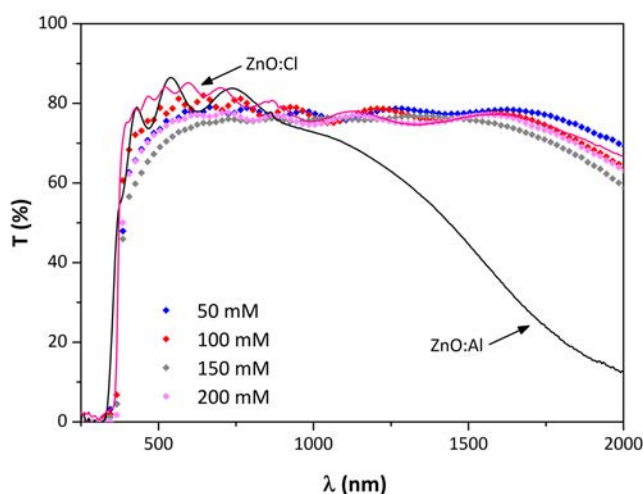
la taille moyenne des cristallites déterminée par la formule de Scherrer pour le pic (002) reste constante sur la **Figure 3.26b** ; les cristallites ont une taille moyenne comprise entre 100 et 120 nm.

La taille élevée des cristallites et leur relative stabilité indiquent que le  $ZnO$  synthétisé en milieu perchlorate est très bien cristallisé et présente moins de défauts que le  $ZnO$  déposé en milieu chlorure.

### 3.4.4. Analyse optique

Les analyses précédentes montrent que les propriétés structurales du  $ZnO$  électrodéposé en milieu perchlorate ne sont pas affectées par les deux paramètres sur lesquels nous avons basé notre étude du matériau. Dans cette partie, les propriétés optiques du matériau sont observées au moyen de méthodes décrites dans la section 3.3. Les films de  $ZnO$  sont séparés de leur substrat d'origine par un procédé de *lift-off* puis caractérisés par divers moyens optiques tels que la transmission, la photoluminescence ou la réflexion.

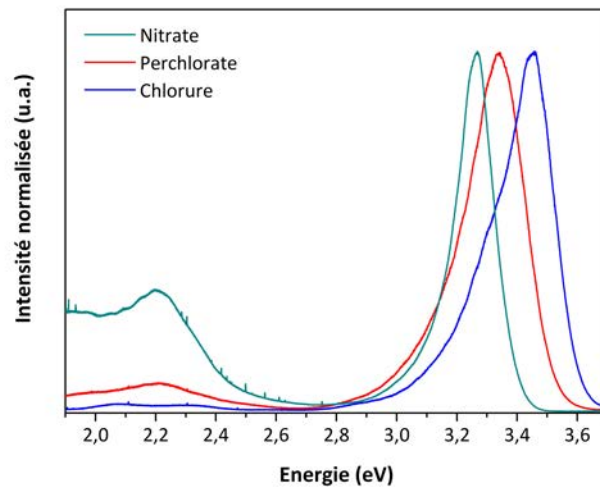
La **Figure 3.27** montre les spectres de transmission enregistrés pour différentes concentrations en ions  $ClO_4^-$  dans la solution électrolytique. Dans ce cas de figure-ci, les spectres de transmission des différents échantillons adoptent tous la même allure. Ils sont très transparents dans le visible et dans le proche infrarouge, exactement comme le  $ZnO:Cl$  électrodéposé en milieu chlorure ; à la différence que ce dernier apparaît plus transparent dans le visible.



**Figure 3.27.** : Spectres de transmission optique dans l'UV-visible-NIR du  $ZnO$  électrodéposé après l'étape de *lift-off*, en fonction de la concentration totale en ions  $ClO_4^-$  dans la solution électrolytique. Les spectres références du  $ZnO:Cl$  et  $ZnO:Al$  sont également représentés.

Une analyse par photoluminescence (PL) est réalisée en complément. Classiquement, la réponse de photoluminescence d'une couche mince de  $ZnO$  excitée par une source d'énergie supérieure à celle de l'énergie de bande interdite est composée de deux contributions principales aisément identifiables sur les exemples de la **Figure 3.28**. La première est attribuée à une transition bande à bande qui apparaît dans la gamme de l'UV et associée à l'exciton libre tandis que la seconde est une émission dans le spectre du visible, considérée comme la manifestation de défauts tels que des atomes d'oxygène et zinc en positions interstitielles, des lacunes ou des oxygènes en antisite [49, 187]. Sur cette figure, la très faible intensité de l'émission dans le visible du  $ZnO:Cl$  comparée à celle du  $ZnO$  déposé en milieu nitrate montre que la proportion de défauts dans le matériau est très faible et dénote la bonne qualité de l'oxyde de zinc électrodéposé en présence d'ions chlorures ou d'ions perchlorates.

Cette différence peut être attribuée à la différence de vitesse de croissance qui existe selon la nature du précurseur d'oxygène employé - un précurseur de nitrate permet d'atteindre une vitesse de croissance environ cinq fois supérieure à celle observée avec l'utilisation d'un précurseur de  $O_2$ . En outre, il est intéressant de constater que la position du pic de l'exciton est grandement influencée par le milieu électrolytique dans lequel croît l'oxyde de zinc. La position du pic pour le  $ZnO$  déposé en milieu nitrate est proche de l'énergie de bande interdite théorique et correspond à une énergie d'environ 3,27 eV tandis qu'elle est plus élevée pour les deux autres milieux : respectivement de 3,33 et 3,45 eV pour les milieux perchlorate et chlorure.

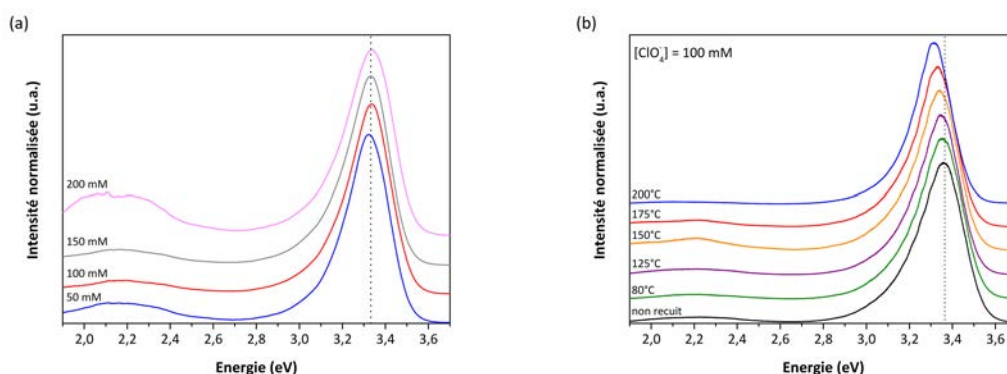


**Figure 3.28.** : Spectres de photoluminescence caractéristiques de l'oxyde de zinc électrodéposé dans différents milieux électrolytiques (nitrate, perchlorate et chlorure) et recuit à 150°C pendant 30 min.

La **Figure 3.29** montre respectivement en **a** et **b** l'influence de la concentration en  $ClO_4^-$  et de la température de recuit sur les spectres de PL du  $ZnO$ . Globalement,



la composition du spectre est identique pour chaque condition : le pic de l'exciton apparaît dans les hautes énergies tandis que l'émission dans le visible liée aux défauts reste relativement faible comparée à l'intensité du pic de l'exciton, dénotant la bonne qualité du matériau. Néanmoins, lorsque la concentration en  $ClO_4^-$  atteint 200 mM, ces défauts semblent être davantage présents.



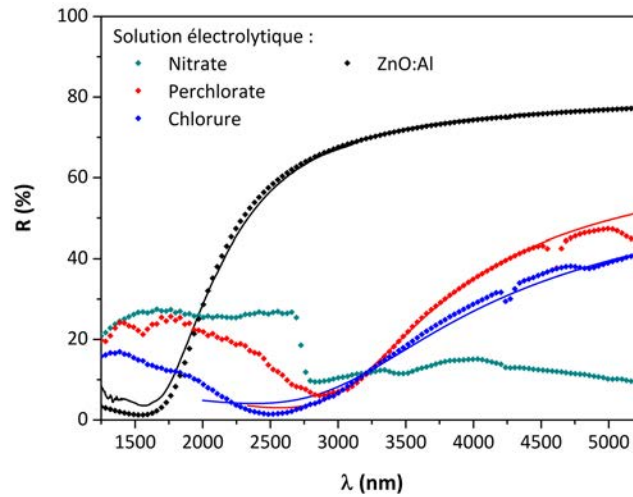
**Figure 3.29.** : Spectres de photoluminescence de l'oxyde de zinc enregistrés en fonction (a) de la concentration en ions perchlorates dans la solution électrolytique après recuit à 150°C pendant 30 min et (b) de la température de recuit pour  $[ClO_4^-] = 100$  mM. La ligne pointillée marque la position initiale du pic de l'exciton.

La superposition des spectres, telle qu'elle est présentée sur la **Figure 3.29**, permet de montrer que la modification de la concentration n'entraîne pas un changement dans la position du pic de l'exciton - contrairement à ce qui est observé lorsque la concentration en  $Cl^-$  augmente - qui demeure centré sur une énergie de 3,33 eV, énergie égale à celle du gap optique du matériau mesurée par transmission. Il apparaît que dans le cas du  $ZnO$  électrodéposé en milieu perchlorate, il n'y a pas d'ouverture du gap avec l'augmentation de la concentration en ions perchlorates. Cela rejoint l'analyse structurale indiquant que l'insertion d'impuretés dans la maille se fait indépendamment de la concentration. De manière similaire, le recuit qui abaisse considérablement l'énergie de bande interdite du  $ZnO : Cl$  synthétisé en milieu chlorure, n'a qu'un impact limité sur l'oxyde de zinc déposé en milieu perchlorate. La position du pic de l'exciton sur le spectre de photoluminescence de la **Figure 3.29b** se décale légèrement vers de plus basses énergies à mesure que la température du recuit est augmentée, passant de 3,34 eV pour un échantillon non recuit à 3,31 eV lorsque la température est de 200°C. Ce faible décalage suggère un faible taux de réarrangement des défauts dans le matériau.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc électrodéposé en milieu perchlorate ne semblent pas dépendre de la concentration ou de la température de recuit, c'est pourquoi, nous nous restreignons à l'étude d'un échantillon déposé dans un électrolyte contenant 100 mM de  $ClO_4^-$  et recuit à 150°C.



Les mesures de réflexion dans l'infrarouge de différents types de  $ZnO$  sont présentées sur la **Figure 3.30** pour comparaison. L'allure de la courbe correspondant au  $ZnO : Al$  déposé par pulvérisation cathodique est très différente de celle des autres  $ZnO$ , la fréquence plasma est décalée vers les plus petites longueurs d'onde tandis que l'intensité du signal de réflexion avoisine 80% à son maximum. En milieu nitrate, il y a absence de réflexion dans cette gamme de longueurs d'onde, indiquant que le matériau est très peu dopé - corroborant par là l'énergie du pic de l'exciton de 3,25 eV en photoluminescence. Le changement de la nature du milieu électrolytique dans lequel est synthétisé l'oxyde de zinc entraîne une augmentation du signal de réflexion dans l'infrarouge. Nous l'avons observé auparavant pour le  $ZnO : Cl$  électrodéposé en milieu chlorure et il est intéressant de constater que l'oxyde de zinc déposé en milieu perchlorate adopte un comportement similaire. Il y a donc bien un effet de dopage en présence de  $ClO_4^-$ .



**Figure 3.30.** : Spectres de réflexion dans l'infrarouge, expérimentaux (symboles) et simulés (lignes pleines) de  $ZnO$  électrodéposés dans différents milieux : nitrate, chlorure et perchlorate ; ils sont comparés à un spectre référence du  $ZnO : Al$ .

L'utilisation du modèle de Drude appliqué aux semi-conducteurs dopés permet de simuler des spectres de réflexion correspondant aux mesures expérimentales et de déterminer ainsi les paramètres électriques répertoriés dans le **Tableau 3.5**. Avec une densité de porteurs  $N_{opt} = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , une mobilité  $\mu_{opt} = 19 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et une résistivité  $\rho_{opt} = 1,9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , les propriétés électriques intragrain déterminées pour le  $ZnO$  issu d'un milieu perchlorate sont égales à celles obtenues dans des conditions analogues en milieu chlorure.

**Table 3.5. :** Propriétés électriques (densités de porteurs, mobilité et résistivité optiques) des couches minces de  $ZnO$  synthétisées en milieu perchlorate :  $[ClO_4^-] = 100 \text{ mM}$ .

	Température (°C)	Densité de porteurs ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	Résistivité ( $10^{-3} \Omega.cm$ )
ZnO:Al	-	4,7	32	0,5
ZnO:Cl [ $Cl^-$ ]	150	1,6	18	2,2
ZnO:Cl [ $ClO_4^-$ ]	25	1,6	16,7	2,3
	150	1,7	19	1,9

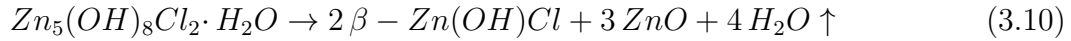
### 3.4.5. Discussion

Le  $ZnO$  électrodéposé dans un milieu contenant des ions perchlorates présente des propriétés électriques très proches de celles du  $ZnO:Cl$  telles que nous les avons caractérisées dans la section précédente, alors que les différentes analyses optiques et structurales laissaient paraître des différences notables entre les deux types de  $ZnO$ , notamment la distorsion de la maille plus importante en présence d'ions  $Cl^-$  que  $ClO_4^-$ . Dans ce dernier cas, nous avons évoqué qu'une partie du chlore inséré dans la maille de  $ZnO$  ne contribuait pas au dopage effectif du matériau. Néanmoins cela ne permet pas d'expliquer que la valeur de l'énergie de bande interdite de l'oxyde de zinc soit bien plus élevée lorsque le matériau est électrodéposé en milieu chlorure qu'en milieu perchlorate et qu'elle ne soit pas en accord avec l'ouverture du gap prévue par l'effet de Burstein-Moss.

Une des particularités du film déposé dans un milieu chlorure est sa grande dépendance à l'étape de traitement thermique qui influe fortement sur ses propriétés optoélectroniques alors que l'effet est presque imperceptible dans le cas du film déposé dans un électrolyte de perchlorate. Ce traitement thermique à basse température (inférieure à  $200^\circ\text{C}$ ) fait d'ailleurs tendre ces propriétés vers celle du film déposé en milieu perchlorate.

Pour expliquer cette évolution, l'hypothèse la plus simple serait de considérer une diminution de la concentration en chlore durant le post-traitement. Cependant, cette approche est réfutée par une analyse par GDOES montrant une proportion en chlore constante en fonction de la température du recuit. Une autre possibilité serait la formation d'une phase riche en chlore, tel que le sel basique d'hydroxychlorure de zinc  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  aussi dénommé Simonkolleite, durant la croissance et mis en évidence par Peulon *et al.* [117]. Sa formation expliquerait tout d'abord que le niveau de dopage ne varie pas avec la concentration totale en chlore. En outre, cette phase apparaît clairement sous forme de plaquettes dans le film de  $ZnO$  lorsque la concentration en  $Cl^-$  est élevée (cf. **Figure 3.4b**). Elle peut alors être caractérisée par diffraction des rayons X avec l'émergence d'un pic de diffraction ( $2\theta \simeq 11^\circ$ ). Mais lorsque la concentration en  $Cl^-$  demeure inférieure à  $200 \text{ mM}$ , ce com-

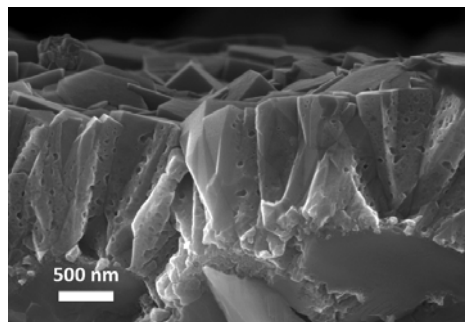
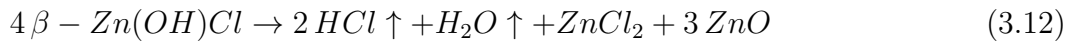
posé n'est pas identifiable comme phase distincte, mais pourrait être présent sous forme nanométrique dans le grain de  $ZnO$  ou aux joints de grains. Bien que nous n'ayons pas de preuves directes de l'inclusion du sel basique dans le matériau, cette hypothèse semble s'accorder avec les résultats expérimentaux. En effet, le comportement de la Simonkolleite vis-à-vis de la température a été étudié respectivement par Garcia-Martinez *et al.* [188] et Rasines *et al.* [189]. Ces auteurs ont montré que  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  se décompose à basse température - entre 100 et 160°C - suivant la réaction suivante :



Selon ce mécanisme, le traitement thermique à basse température ( $\leq 150^\circ\text{C}$ ) que nous faisons subir à nos échantillons devrait conduire à une diminution de la concentration en sel basique sans aucune perte en chlore. Cela coïncide avec la relaxation de la maille que montrent les résultats expérimentaux lorsque la température du recuit est augmentée. À haute température, des cavités d'une dizaine de nanomètres, visibles sur la **Figure 3.31**, apparaissent à la surface des colonnes de  $ZnO$ , qui s'accompagnent d'une baisse du ratio de chlore dans la couche comme observé dans des études antérieures [150, 190]. Ce phénomène, visible sur la Figure 3.31, pourrait être dû à une transformation complète du sel basique en  $ZnO$  et  $ZnCl_2$  [188, 191, 192, 193] en passant par l'intermédiaire de l'Équation 3.10. Celui-ci peut se décomposer en sous-produits volatils à haute température selon la réaction :



ou



**Figure 3.31.** : Micrographie de la section d'une couche de  $ZnO : Cl$  après un recuit à  $200^\circ\text{C}$  durant 30 minutes.

Les propriétés optiques de la Simonkolleite ne font pas l'objet d'une documentation très fournie dans la littérature, mais les quelques études portant sur le sujet indiquent que ce matériau dispose d'un gap et d'une réponse en photoluminescence de plus haute énergie comparé à celui du  $ZnO$ . De là, l'interprétation des résultats devient plus délicate et n'entre que dans le champ des possibles. La formation d'une phase composite, entre le  $ZnO$ , l'hydroxyde de zinc et la Simonkolleite, pourrait affecter la position des bandes de la structure, élargissant davantage la bande interdite. Cela expliquerait en outre, le décalage du gap et de la réponse en photoluminescence vers les plus hautes énergies qui accompagne l'augmentation de la concentration en chlore dans le film sans modification apparente du dopage ; mais également le retour, après un traitement thermique, à des valeurs proches de celles d'un  $ZnO$  synthétisé en milieu perchlorate.

### 3.5. Étude de la présence d'un agent précurseur de bore en milieu perchlorate

Dans le chapitre 1, nous avons évoqué les différents types de dopants couramment utilisés pour la réalisation de la couche fenêtre de  $ZnO$ . Il apparaît que le bore est un élément prometteur pour le dopage du matériau. Les films de  $ZnO:B$  déposés par MOCVD permettent d'obtenir de bonnes caractéristiques optoélectroniques comme l'ont montré Steinhäuser *et al.* [177, 57, 186] et de hautes performances pour les cellules solaires [34] lorsque le matériau est utilisé comme couche fenêtre. Cependant, la couche de  $ZnO:B$  reste produite par un procédé sous vide.

Des études se sont toutefois portées sur l'utilisation d'un précurseur de bore par voie liquide pour la synthèse d'oxyde de zinc. Le procédé de pyrolyse d'aérosol semble être le plus couramment utilisé [194, 195, 196] mais d'autres techniques de synthèse par voie chimique ont également été explorées [197, 198, 199]. Elles demeurent néanmoins peu nombreuses et la voie électrochimique y est quasiment absente. Calnan *et al.* [138] ont entrepris de déposer électrochimiquement du  $ZnO$  dopé au bore en milieu nitrate mais les résultats montrent que l'oxyde de zinc synthétisé est peu conducteur et laissent suggérer une absence de dopage.

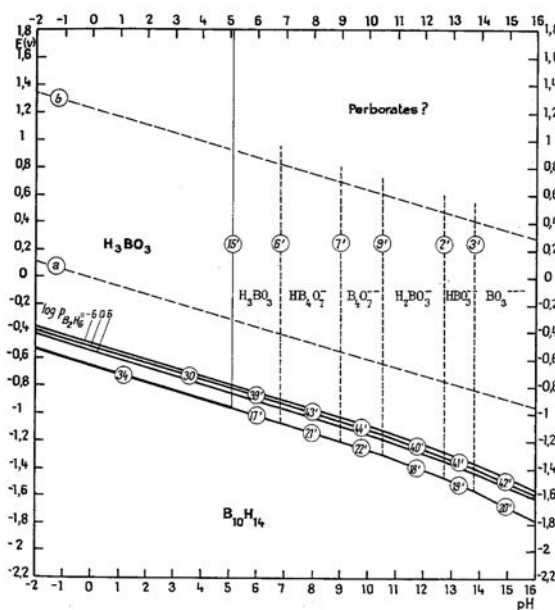
Nous avons cherché à tirer parti de ces premières investigations et à envisager de créer un co-dopage du matériau en mêlant bore et chlore. Nous avons montré dans les sections précédentes que l'insertion de chlore dans la maille de  $ZnO$  est possible par l'utilisation de différents précurseurs comme les ions chlorures  $Cl^-$  et les ions perchlorates  $ClO_4^-$ . Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'acide borique comme précurseur de bore en milieu perchlorate sur les propriétés de l'oxyde de zinc.

**Table 3.6. :** Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de  $ZnO$  en milieu perchlorate en présence d'acide borique.

	$[Zn^{2+}]$ (mM)	$[ClO_4^-]$ (mM)	$[H_3BO_3]$ (mM)	$E$ (V/ECS)	T (°C)
Influence de $[H_3BO_3]$	5	150	0 - 50	-1,1	150
Influence du recuit	5	150	10	-1,1	80 - 200

### 3.5.1. Influence de la concentration en acide borique dans la solution électrolytique sur les propriétés du film d'oxyde de zinc

Comme dans les parties précédentes, nous avons exploré l'impact de la concentration en acide borique sur la morphologie, les propriétés structurales et optoélectroniques du matériau. Les dépôts sont réalisés sur un substrat de verre/*Mo* dans une solution électrolytique constituée de perchlorate de zinc  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  et de perchlorate de potassium  $KClO_4$ , de telle sorte que  $[Zn^{2+}] = 5$  mM et  $[ClO_4^-] = 100$  mM. Au cours de l'étude, la concentration en acide borique  $H_3BO_3$ , que nous considérons comme précurseur de bore, est comprise entre 0,1 et 25 mM.

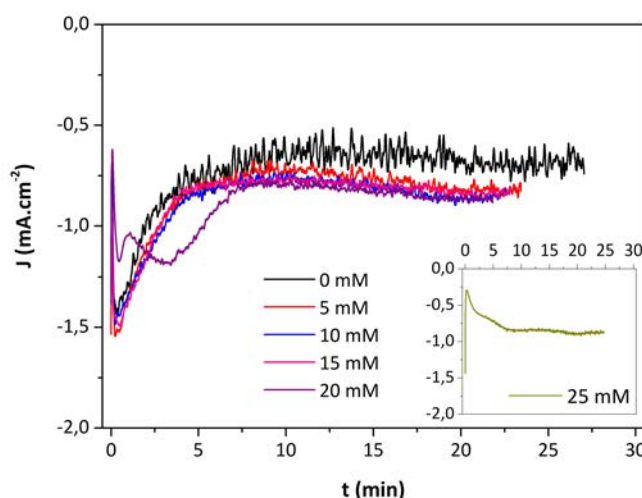
**Figure 3.32. :** Diagramme potentiel-pH du bore en solution aqueuse à 25°C. Extrait de [118].

Dans ces conditions de faibles concentrations et avec un pH initial proche de la neutralité, le bore se trouve sous la forme  $B(OH)_3$ , en équilibre avec sa forme borate

comme le montre le diagramme potentiel-pH de la **Figure 3.32**. Durant la réaction de réduction de l'oxygène et l'augmentation locale de pH à l'électrode, le bore adopte la forme solvatée  $[B(OH)_4]^-$  selon le diagramme de spéciation du bore en solution aqueuse décrit par Hinz *et al.* [200] à partir des travaux de Ingri *et al.* [201, 202].

### 3.5.1.1. Dépôt électrochimique

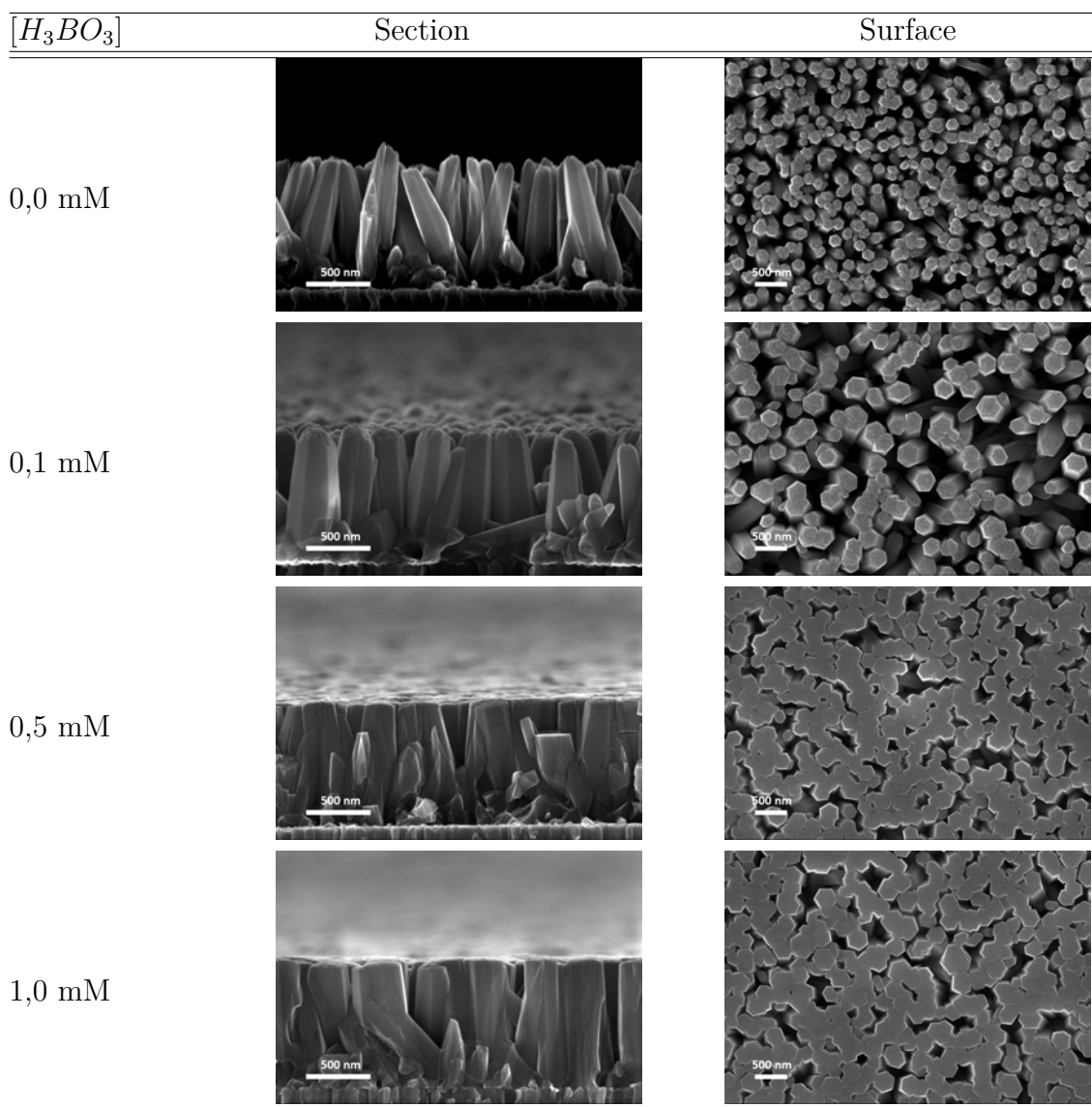
La **Figure 3.33** montre les chronoampérogrammes enregistrés avec un substrat de verre/*Mo* lors de l'électrodépôt de *ZnO* en milieu perchlorate en présence d'acide borique. Les dépôts sont réalisés dans les mêmes conditions que ceux présentés précédemment. Sans acide borique, l'allure de la courbe est typique d'un milieu perchlorate avec une densité de courant d'environ  $-0,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ . L'ajout d'acide borique semble alors augmenter légèrement les densités de courant à  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  mais semble également modifier la nucléation du *ZnO*. En effet, à une concentration de 20 mM en acide borique, la phase de nucléation est plus longue qu'à concentration plus faible. Elle prend une allure encore différente lorsque la concentration de 25 mM est atteinte. Ce changement d'allure peut s'expliquer par une densité de *nuclei* moindre conjointe à une nucléation progressive du matériau, entraînant par conséquent une modification de sa morphologie comme nous le voyons dans la section suivante.



**Figure 3.33.** : Chronoampérogrammes enregistrés sur des substrats verre/*Mo* au cours de l'électrodépôt de *ZnO* en fonction de la concentration en  $H_3BO_3$  dans la solution.

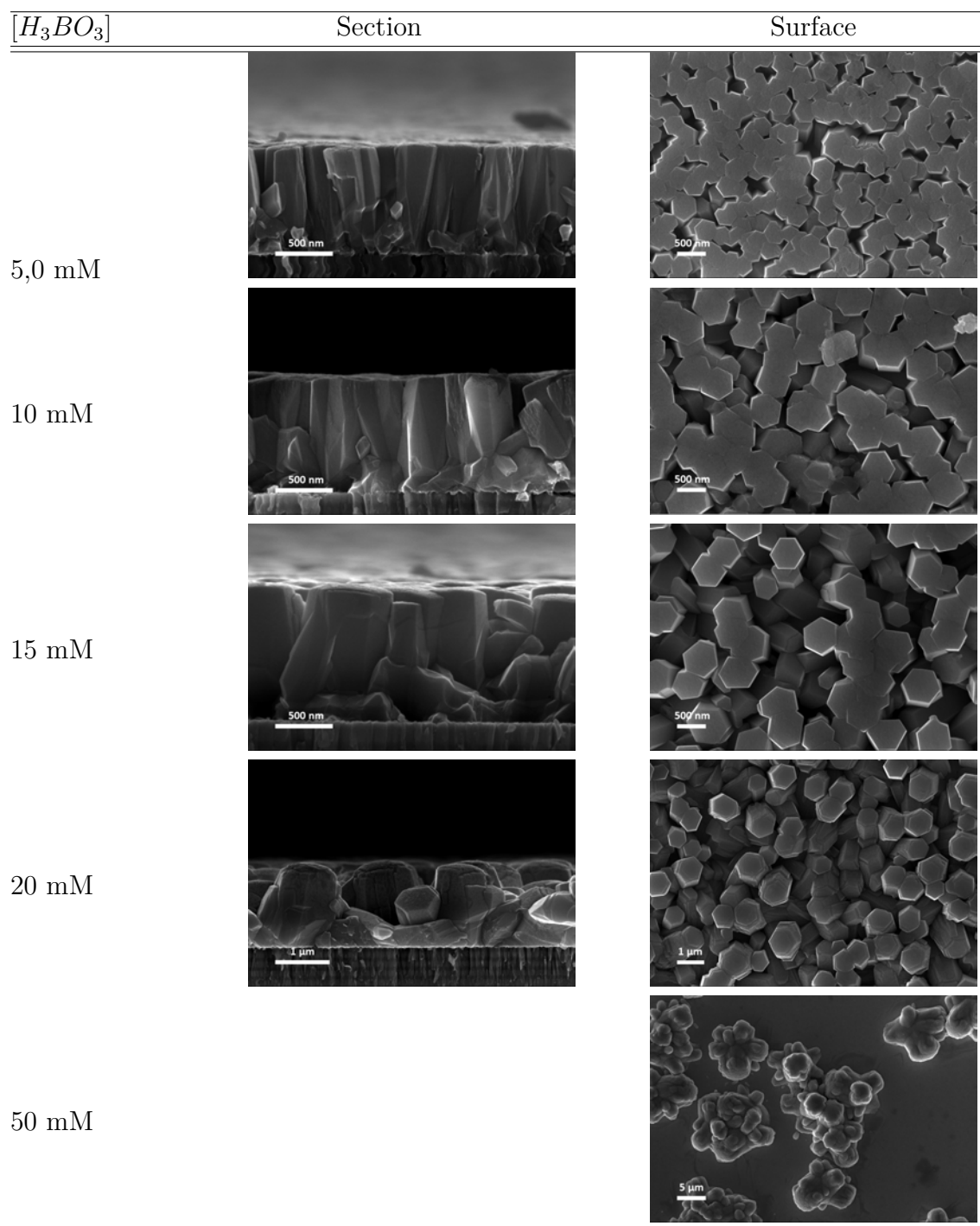
### 3.5.1.2. Analyse morphologique et composition

Les micrographies réalisées au MEB des différents films de  $ZnO$  électrodéposé sont présentées dans les **Figure 3.34** et **Figure 3.35**. Comme évoqué et observé dans la section 3.4, la croissance de l'oxyde de zinc dans un milieu perchlorate conduit à la formation de colonnes hexagonales disjointes et, *a priori*, à l'obtention d'une couche non conductrice. En revanche, l'ajout d'acide borique, même en faible quantité, a un effet remarquable sur la morphologie du film de  $ZnO$ .



**Figure 3.34.** : Influence de la concentration totale en  $H_3BO_3$ , entre 0 et 1,0 mM, sur la morphologie du film de  $ZnO$  déposé sur substrat verre/ $Mo$  à -1,1 V/ $ECS$  en milieu perchlorate.





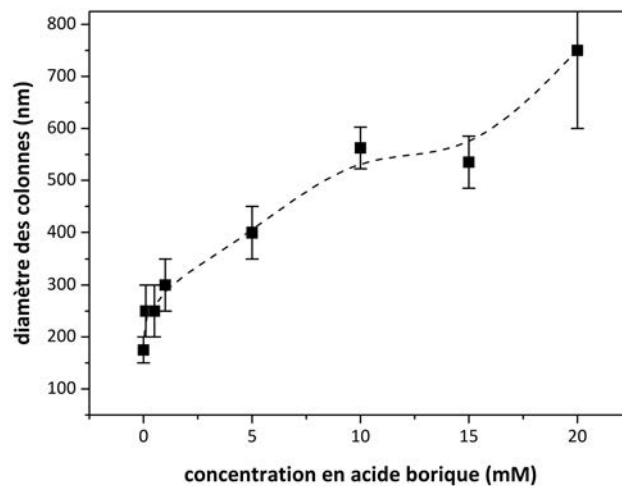
**Figure 3.35. :** Influence de la concentration totale en  $H_3BO_3$ , entre 5 et 50 mM, sur la morphologie du film de  $ZnO$  déposé sur substrat verre/ $Mo$  à  $-1,1$  V/ $ECS$  en milieu perchlorate.

Entre 0,1 et 15 mM, la structure hexagonale classique du  $ZnO$  est obtenue mais l'augmentation de la concentration en acide borique favorise la compacité du film par



un élargissement spectaculaire des colonnes. Ce phénomène de percolation latérale pourrait avoir pour effet une amélioration de la conductivité des couches. Le diamètre des colonnes de  $ZnO$  atteint environ 180 nm lorsque la synthèse se déroule sans acide borique. En sa présence, à  $[H_3BO_3] = 15$  mM, il peut atteindre environ 600 nm.

L'augmentation du diamètre des colonnes est présentée sur la **Figure 3.36** et pourrait être liée à l'adsorption de l'acide borique ou de sa forme solvatée à la surface de la colonne de  $ZnO$ . En effet, des études antérieures ont montré que ce composé pouvait s'adsorber à la surface de différents oxydes comme l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  [203, 204]. Il y était observé que l'adsorption de l'acide borique sur ces matériaux atteint son maximum lorsque le pH est compris entre 7 et 9, ce qui correspond au pH de précipitation, entre 8 et 11, du  $ZnO$  à l'électrode. Si ce comportement est avéré, il est envisageable de considérer le mécanisme de croissance des colonnes de  $ZnO$  comme étant similaire à celui décrit précédemment dans la section 3.3 et avancé par Tena-Zaera *et al.* [157, 158]. L'acide borique jouerait ainsi le même rôle que les ions chlorures en bloquant la croissance selon l'axe  $c$  au profit de la croissance latérale des colonnes d'oxyde de zinc.

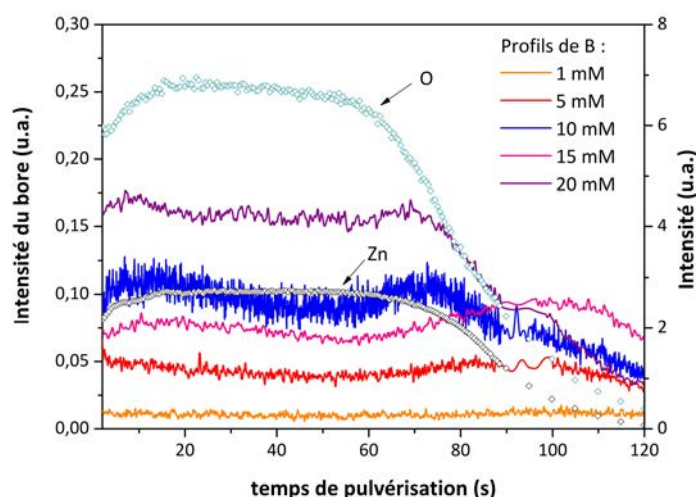


**Figure 3.36.:** Évolution du diamètre des colonnes de  $ZnO$  en fonction de la concentration en acide borique dans la solution électrolytique déposé pour une quantité de charges identique.

Toutefois, la morphologie du dépôt est fortement impactée lorsque la concentration en acide borique excède les 15 mM. De très larges colonnes, de près d'un micron de diamètre, se forment conduisant à une perte de compacité du film. Cet effet est considérablement accentué lorsque la concentration atteint 50 mM : de très larges *clusters* d'une dizaine de microns remplacent la structure classique du  $ZnO$ . Le dépôt n'est plus couvrant, laissant apparaître le substrat de molybdène en dessous. Cette

modification de l'aspect morphologique du  $ZnO$  avec l'augmentation importante de la concentration en acide borique est induite par une perturbation dans la nucléation et la croissance du matériau. Elle peut s'expliquer par le comportement de l'acide borique en solution. En effet, ce composé est un acide faible ( $pK_a = 9,3$ ) qui, en quantité suffisante, peut agir comme un tampon en limitant l'augmentation du pH à la surface de l'électrode. La limitation n'est pas totale mais suffisante pour maintenir un pH trop faible pour produire une grande densité de *nuclei* sur le substrat. De plus, certaines études ont montré que l'acide borique est capable de former des espèces polynucléaires quand sa concentration totale est supérieure à 25 mM [201, 202].

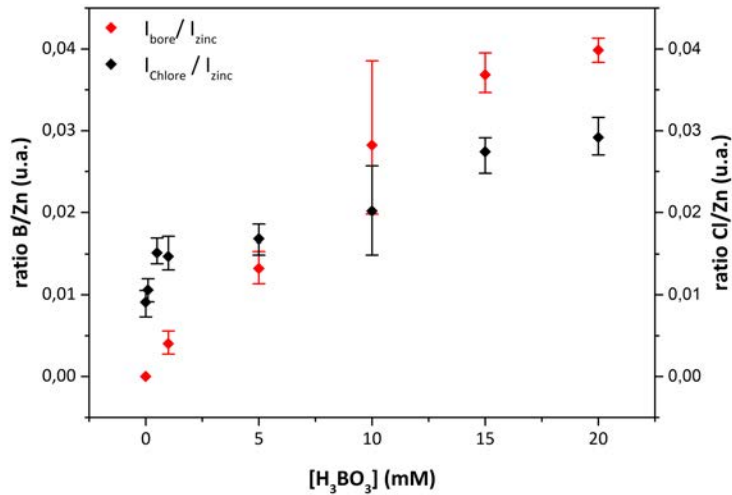
Afin d'identifier les éléments présents dans les couches électrodéposées, des profils de composition sont réalisés en profondeur par GDOES. Sans surprise, l'oxygène et le zinc sont détectés par l'appareil mais le chlore et le bore le sont également. La **Figure 3.37** présente les différents profils du bore enregistrés par GDOES selon la concentration en acide borique. L'insertion du bore dans le matériau semble être approximativement constante pendant le temps de pulvérisation, indiquant une répartition homogène de l'élément sur toute l'épaisseur de la couche et, par conséquent, une insertion constante tout au long du dépôt.



**Figure 3.37.:** Profils de répartition du bore obtenus par GDOES selon la concentration en acide borique, en fonction du temps de pulvérisation. Les profils du zinc et de l'oxygène sont également représentés.

L'évolution de l'incorporation de bore dans le  $ZnO$  en fonction de la concentration en précurseur de bore est qualitativement estimée par le calcul d'un rapport moyen d'intensités  $B/Zn$ . La **Figure 3.38** montre que ce rapport augmente progressivement à mesure que l'acide borique est introduit dans le bain. Contre-intuitivement, le chlore présent dans la couche, en raison de la nature de l'électrolyte composé de

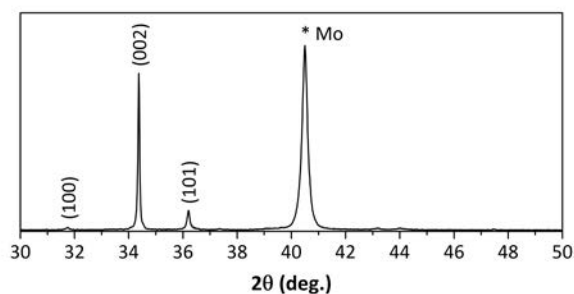
perchlorates, suit une évolution similaire lorsque le rapport  $Cl/Zn$  est calculé alors que la concentration globale en perchlorate reste inchangée durant toute l'étude. De plus, il semblerait que le rapport  $Cl/Zn$  soit relié à la concentration en acide borique. A faible concentration, ce rapport reste plutôt constant mais devient plus grand lorsque la concentration atteint 5 mM.



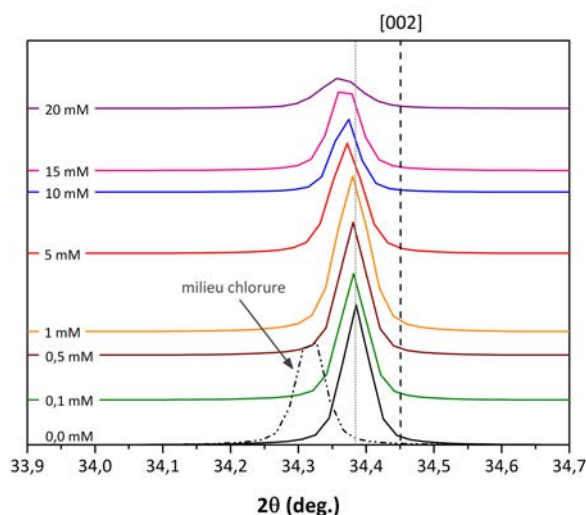
**Figure 3.38.:** Ratios  $B/Zn$  et  $Cl/Zn$  extraits des profils de composition de la couche de  $ZnO$  mesurés par GDOES en fonction de la concentration en acide borique dans l'électrolyte, de 0 à 20 mM.

#### 3.5.1.3. Propriétés structurales

D'après l'étude morphologique du paragraphe précédent, le  $ZnO$  adopte une croissance perpendiculaire au substrat, indiquant une orientation préférentielle selon l'axe  $c$ . La diffraction par les rayons X confirme cette assertion avec la **Figure 3.39** qui montre un diffractogramme type d'un échantillon de  $ZnO$  déposé dans les conditions expérimentales définies précédemment. Sur ce diffractogramme, où apparaissent les trois pics caractéristiques du  $ZnO$  dans cette gamme d'angles, le pic (002) est le plus intense et correspond à une orientation préférentielle selon l'axe  $c$ , perpendiculaire au substrat. La **Figure 3.40** se focalise sur la position du pic (002) des échantillons obtenus dans une gamme de concentrations en acide borique allant de 0 à 20 mM. Sans acide borique, donc en milieu perchlorate pur, le pic est décalé par rapport à sa position théorique, dû à l'insertion d'espèces chlorées dans le réseau comme nous avons pu l'expliquer dans la section 3.4.



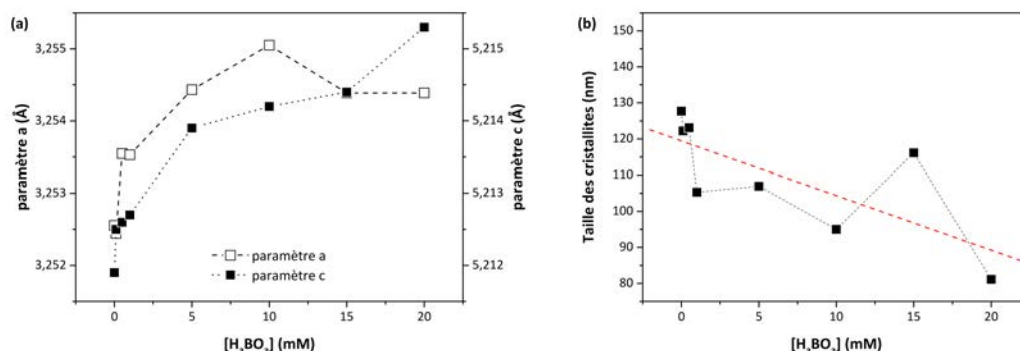
**Figure 3.39.** : Diffractogramme type d'un échantillon de  $ZnO$  électrodéposé sur molybdène en milieu perchlorate en présence d'acide borique. Mesure réalisée à la longueur d'onde  $K\alpha 1$  du Cu ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ).



**Figure 3.40.** : Focus sur la position du pic (002) sur les diffractogrammes de  $ZnO$  déposé en milieu perchlorate contenant différentes concentrations d'acide borique, de 0 à 20 mM. La ligne tracée avec des tirets indique la position théorique du pic (002) (PDF 00-036-1451) pour du  $ZnO$  non-dopé tandis que celle en pointillés montre la position initiale du pic pour un film de  $ZnO$  sans ajout de bore. Mesures réalisées à la longueur d'onde  $K\alpha 1$  du Cu ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ).

L'ajout d'acide borique accentue légèrement ce décalage et entraîne une modification des paramètres de maille calculés à partir des mesures de DRX. Ainsi, la **Figure 3.41a** montre que le paramètre de maille  $c$  qui est de  $5,212 \text{ \AA}$  en absence d'acide borique atteint une valeur de  $5,215 \text{ \AA}$  lorsque la concentration en acide borique est de 20 mM. Il en va de même pour le paramètre de maille  $a$  qui augmente de  $3,252$  à  $3,254 \text{ \AA}$ . Toutefois, cette augmentation est très faible - comparée à celle

observée avec le chlore par exemple - et reste à nuancer du fait des limites de détection de l'appareil. Mais de manière plus remarquable, la **Figure 3.41b** montre que l'ajout du précurseur de bore semble affecter la taille moyenne des cristallites et conduit à sa diminution. Celle-ci, estimée au moyen de la formule de Scherrer de l'Équation 3.5, passe de 130 nm à 80 nm environ.

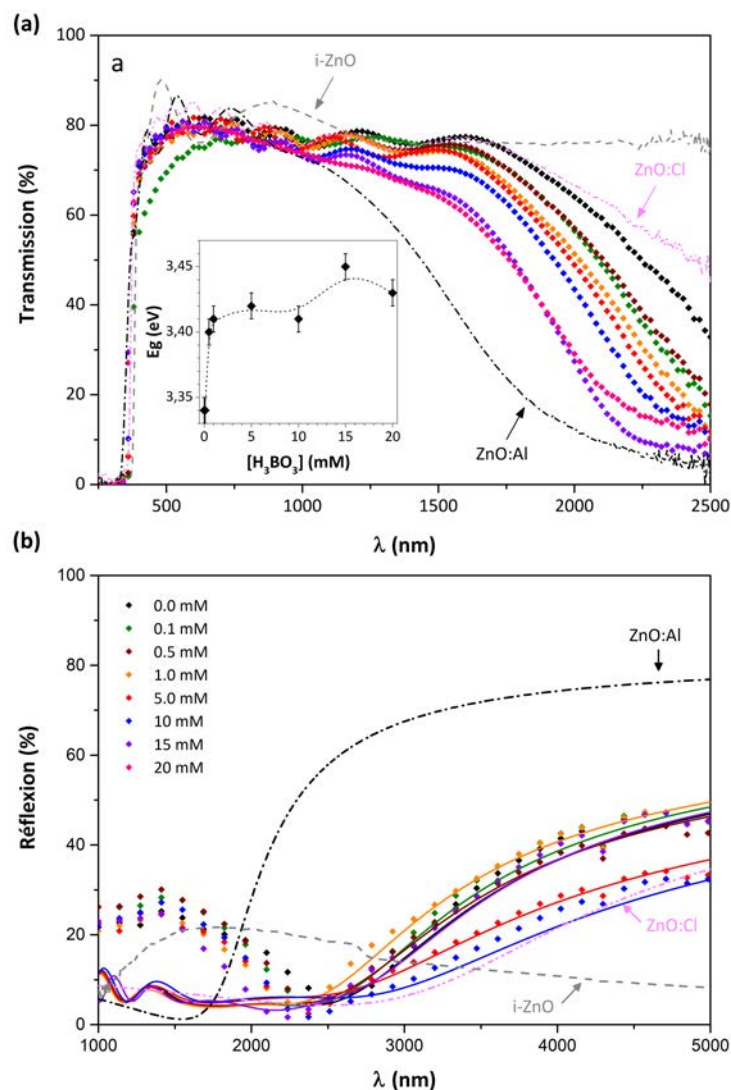


**Figure 3.41. :** Influence de la concentration en acide borique sur les propriétés structurales de l'oxyde de zinc. (a) Évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  ; (b) Évolution de la taille moyenne des cristallites.

En admettant que tous les atomes de bore - sous la forme  $B^{3+}$  - présents dans la maille se sont effectivement substitués à un atome de zinc, cela devrait conduire à une réduction du paramètre de maille ; du fait de son très petit rayon ionique [174, 196, 205, 206]. Au contraire, en occupant un site interstitiel, le paramètre de maille devrait augmenter. Ici, le paramètre de maille ne change quasiment pas, ce qui signifie que l'insertion d'une impureté dans la maille ne se fait pas aisément.

#### 3.5.1.4. Propriétés optiques et électriques

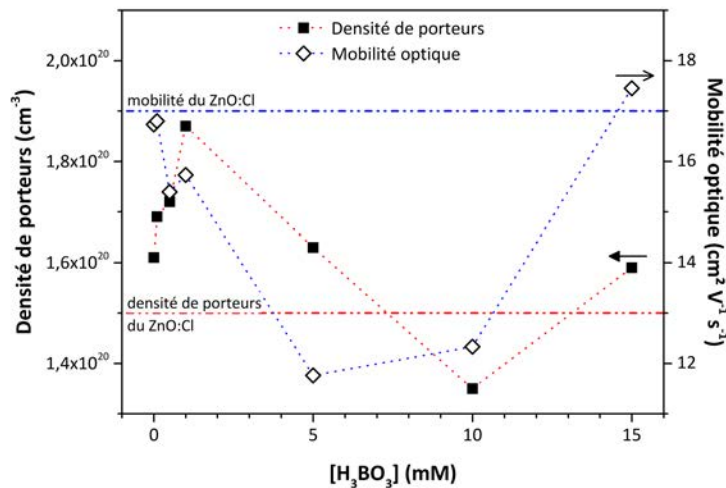
Nous suivons ici une procédure identique à celle réalisée lors des deux études précédentes : les films de  $ZnO$  sont analysés par des mesures de transmission et de réflexion, à partir desquelles les propriétés optiques et électriques peuvent être extraites. La **Figure 3.42a** montre les spectres de transmission optique et l'évolution du gap de films de  $ZnO$  électrodéposés, d'un micron d'épaisseur, après séparation du substrat d'origine. Chaque spectre correspond à une concentration donnée d'acide borique en solution. Ils sont comparés à ceux obtenus pour des couches de  $ZnO$  obtenues par pulvérisation cathodique, intrinséquement dopées et dopées à l'aluminium, et par électrodépôt en milieu chlorure.



**Figure 3.42.:** Spectres de transmission optique dans l'UV-visible-NIR (a) et de réflexion dans l'infrarouge (b) du  $ZnO$  électrodéposé après l'étape de *lift-off*, pour lequel la concentration en acide borique  $H_3BO_3$  dans la solution électrolytique varie de 0 à 20 mM. Les spectres références du *i*- $ZnO$ ,  $ZnO:Al$  et  $ZnO:Cl$  sont également représentés. L'insert représente l'évolution de l'énergie de bande interdite  $E_g$  déterminée à partir des spectres de transmission.

Comme dans les cas précédents, les couches montrent une grande transparence dans le visible mais contrairement au cas d'un électrolyte constitué uniquement d'ions perchlorates, où la transmission est élevée dans le proche infrarouge, celle-ci diminue. Généralement attribuée à l'absorption par les porteurs libres présents dans le matériau, cette diminution s'accroît avec l'augmentation de la concentration en acide borique et apparaît bien plus marquée que pour un  $ZnO:Cl$ , mais reste

moins significative que pour un  $ZnO:Al$ . En corollaire, l'énergie de bande interdite des films de  $ZnO$ , déterminée à partir du front d'absorption des spectres de transmission, augmente également avec l'ajout progressif d'acide borique dans le bain.



**Figure 3.43.** : Impact de la concentration en acide borique sur les propriétés optoélectroniques du  $ZnO$  électrodéposé. La mobilité optique et la concentration de porteurs sont extraites des spectres de réflexion. Les valeurs de références du  $ZnO:Cl$  électrodéposé déduites dans la section 3.3 sont aussi mentionnées et symbolisées par les lignes en pointillés.

**Table 3.7.** : Propriétés électriques (densité de porteurs, mobilité et résistivité optiques) des couches minces de  $ZnO$  déduites des spectres de réflexion en fonction de la concentration en acide borique. Tous les échantillons ont subi un recuit à 150°C pendant 30 min.

	$[H_3BO_3]$ (mM)	Densité de porteurs ( $10^{20} cm^{-3}$ )	Mobilité ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	Résistivité ( $10^{-3} \Omega.cm$ )
ZnO:Al	-	4,7	32	0,5
ZnO:Cl [ $Cl^-$ ]	-	1,5	17	2,2
ZnO:Cl [ $ClO_4^-$ ]	-	1,7	19	1,9
ZnO:B [57]	-	2,0	30	2,2
ZnO [B]	0,1	1,7	16,8	2,2
	0,5	1,7	15,4	2,3
	1,0	1,9	15,7	2,1
	5,0	1,6	11,7	3,2
	10,0	1,3	12,3	3,7
	15,0	1,6	17,4	2,2



La **Figure 3.42b** présente les spectres de réflexion dans l'infrarouge correspondant aux spectres de transmission. La réflexion du  $ZnO$  élaboré en présence d'acide borique en milieu perchlorate est plus faible que celle du  $ZnO:Al$  pulvérisé mais semble légèrement supérieure à celle du  $ZnO:Cl$  électrodéposé. Le *fit* des spectres par le modèle de Drude permet d'extraire les propriétés optoélectroniques des couches et d'évaluer l'influence de l'acide borique sur celles-ci. Sur la **Figure 3.43**, la densité optique de porteurs et la mobilité intragrain ne suivent pas la tendance attendue. En effet, la densité de porteurs obtenue pour un film de  $ZnO$ , réalisé uniquement dans un milieu perchlorate, est environ  $1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  - ce résultat est cohérent avec ceux présentés dans la section 3.4 qui démontre la pertinence du dopage par les ions  $ClO_4^-$  - et reste globalement constant avec l'augmentation de la concentration en acide borique dans l'électrolyte. Cette tendance est en opposition avec l'observation faite sur la **Figure 3.42a** où l'absorption par les porteurs libres dans le proche infrarouge augmente avec l'augmentation de la concentration en acide borique. Cela signifierait qu'un autre phénomène, que nous ne pouvons pour l'heure expliquer, a lieu.

D'autre part, la mobilité intragrain du matériau semble affectée par l'introduction du précurseur de bore et diminue. Ces valeurs sont reportées dans le **Tableau 3.7** avec les valeurs de résistivité calculées à partir de l'Équation 3.6 et comparées avec les propriétés du  $ZnO:Cl$  électrodéposé et du  $ZnO:Al$  pulvérisé.

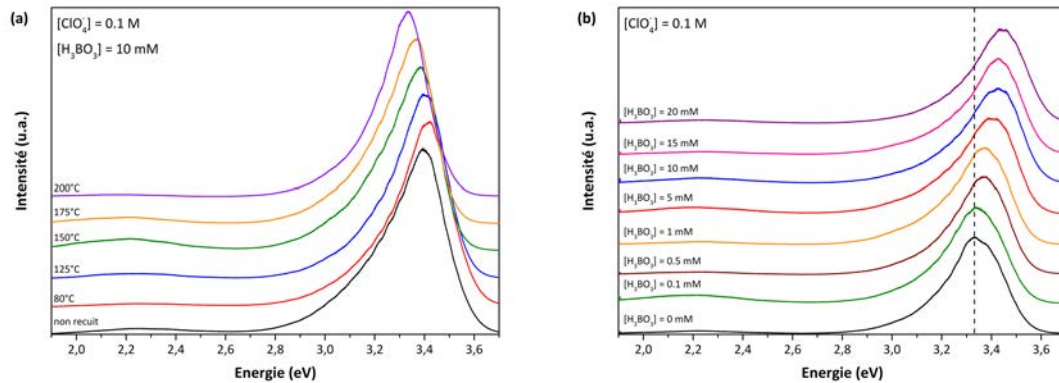
De manière générale, la résistivité des films électrodéposés reste constante mais de 4 à 7 fois supérieure à celle du  $ZnO:Al$ . Si l'introduction d'une espèce borée dans le film de  $ZnO$  par une voie électrochimique ne semble pas, *a priori*, améliorer la conductivité dans le matériau à une échelle locale, son influence sur la morphologie, et particulièrement la compacité de la couche, peut largement augmenter la circulation latérale des charges sur une longue distance.

### 3.5.1.5. Photoluminescence

La **Figure 3.44** regroupe les spectres de photoluminescence obtenus pour des films de  $ZnO$  recuits à différentes températures et réalisés à concentration variable en acide borique. Dans le cas d'une couche déposée en présence de 10 mM d'acide borique, et n'ayant subi aucun traitement thermique, le spectre de PL montre une forte émission dans l'UV et une faible contribution dans le visible, ce qui suggère une faible concentration de défauts et la bonne qualité du matériau [207]. Lorsque l'échantillon est recuit, le pic de l'exciton se décale progressivement vers les plus faibles énergies avec l'augmentation de la température. Déjà évoqué dans les études précédentes, l'effet du recuit sur le  $ZnO$  n'est pas parfaitement compris et le décalage du pic peut être attribué à une réduction de la concentration des défauts comme les lacunes d'oxygène ou la présence d'hydroxyde de zinc. D'un autre côté, le très faible rapport d'intensité entre la contribution dans le visible et celle dans l'UV pour tous les échantillons analysés montre que l'introduction d'impuretés - comme des espèces



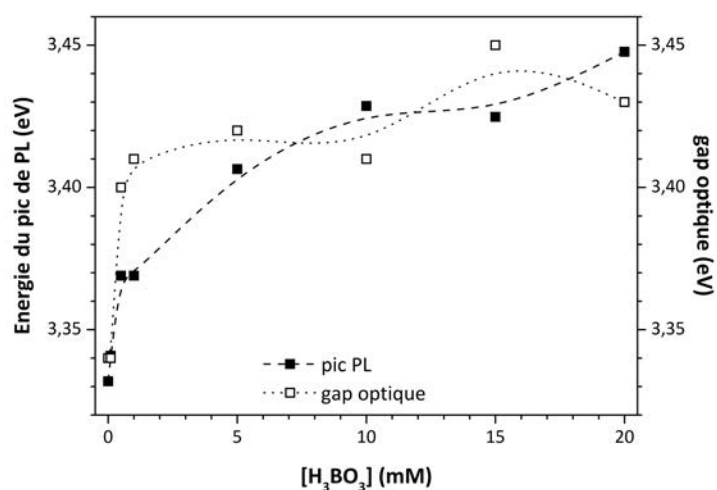
chlorées ou à base de bore - dans la couche n'entraîne pas un affaiblissement des propriétés optiques de ce  $ZnO$ .



**Figure 3.44. :** Spectres de photoluminescence de films de  $ZnO$ . (a) recuits à différentes températures pour  $[H_3BO_3] = 10\text{ mM}$ ; (b) synthétisés en présence d'acide borique et recuit à 150°C durant 30 min. La ligne pointillée représente la position de référence du pic pour un échantillon réalisé dans un bain ne contenant pas d'acide borique.

Au vu des résultats présentés dans le paragraphe précédent, il semblerait que les espèces chlorées, introduites dans le matériau via les perchlorates de l'électrolyte support, soient à l'origine du taux de dopage élevé du  $ZnO$ . Dans ces conditions, elles créent des défauts peu profonds et ne contribuent pas à la photoluminescence dans le visible. De leur côté, les impuretés à base de bore peuvent être à l'origine de défauts conduisant à des recombinaisons non-radiatives ou même être présentes en trop faible quantité pour générer un signal de photoluminescence détectable.

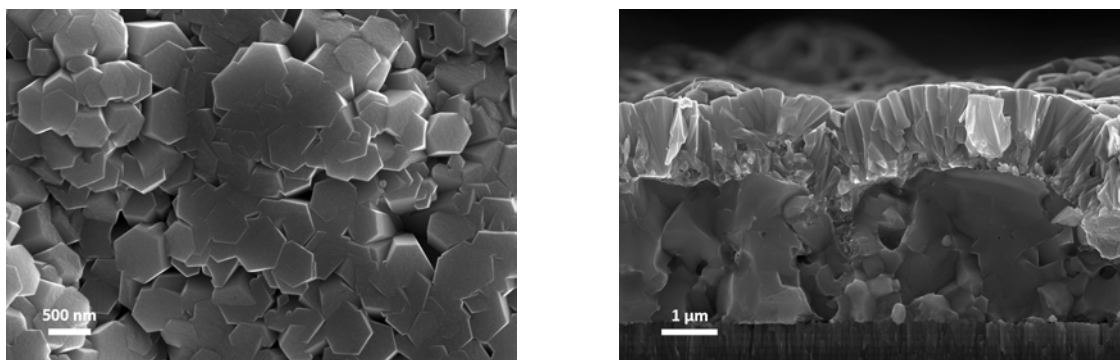
En l'absence de bore dans le matériau, le pic de l'exciton est centré à 3,33 eV, ce qui correspond à l'énergie de bande interdite déterminée par transmission optique. L'introduction d'acide borique entraîne un décalage du pic d'émission, visible sur la **Figure 3.44b**, vers de plus hautes énergies : allant de 3,33 à 3,45 eV quand la concentration croît de 0 à 20 mM. Cette évolution est présentée sur la **Figure 3.45** en fonction de la concentration en acide borique et comparée avec celle du gap optique. Les énergies déterminées dans les deux cas sont très proches et suivent une tendance similaire, pouvant suggérer une ouverture du gap avec l'ajout d'acide borique.



**Figure 3.45.** : Comparaison du gap optique de l'oxyde de zinc après recuit à 150°C pendant 30 min, déterminé par photoluminescence et par mesure de transmission optique en fonction de la concentration en acide borique.

### 3.5.2. Réalisation de cellules solaires

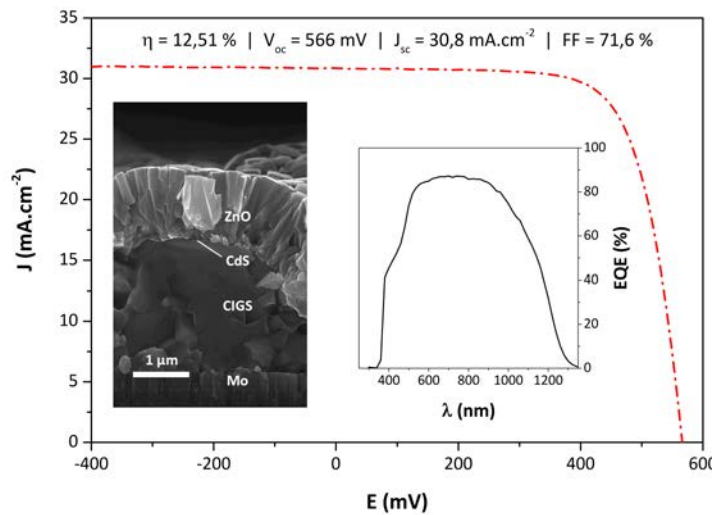
Afin d'estimer la performance de ce film mince électrodéposé comme TCO, il est déposé comme couche fenêtre sur une cellule solaire à base de CIGS, fourni par NEXCIS. Les conditions expérimentales restent inchangées, si ce n'est que la concentration en acide borique est fixée à  $[H_3BO_3] = 10$  mM. À cette concentration, la compacité de la couche semble être la plus grande et les propriétés optiques adéquates. Le détail de la synthèse sur cellule solaire, quant à lui, est explicité dans le chapitre 4.



**Figure 3.46.** : Micrographies de la surface et de la section d'une cellule solaire de type CIGS dont la couche fenêtre de  $ZnO$  est synthétisée par électrodépôt, dans un électrolyte contenant  $[ClO_4^-] = 100$  mM et  $[H_3BO_3] = 10$  mM.

Sur les micrographies de la **Figure 3.46**, la couche de  $ZnO$  déposée est compacte et épouse remarquablement les aspérités du substrat CIGS/ $CdS$ . L'appellation des différentes couches est donnée en insert sur la **Figure 3.47** qui présente également les performances photovoltaïques obtenues par la meilleure cellule de  $0,5\text{ cm}^2$ . Tout d'abord, la réponse spectrale (ou EQE : *External Quantum Efficiency*) montrée en insert confirme la grande transparence du matériau dans le visible avec une EQE supérieure à 85 %. De plus, le  $ZnO$  électrodéposé dans les conditions décrites tout au long de cette section permet d'obtenir une cellule solaire fonctionnelle donnant des performances encourageantes avec un rendement de 12,5 %.

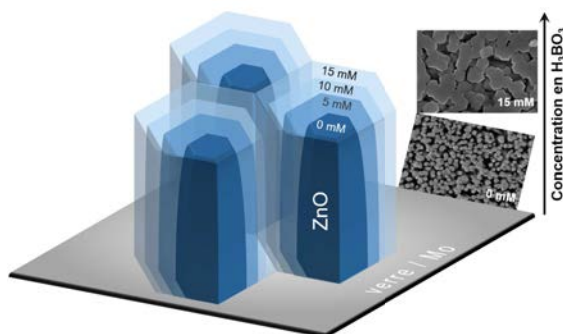
Ce résultat est à mettre en parallèle avec celui obtenu en milieu chlorure [71] - et explicité dans le chapitre 4 - qui est plus élevé du fait des meilleurs potentiels de circuit ouvert et densité de courant. Cependant, ces paramètres ne sont pas directement liés à la qualité de la couche de  $ZnO$  et dépendent principalement de l'absorbeur CIGS du fait d'une différence de composition par exemple. Au contraire, le facteur de forme est largement influencé par la conductivité de la couche fenêtre. Sur ce point, le facteur de forme de 71,6 % obtenu ici est plus grand que celui cité en comparaison qui n'est que de 68 %.



**Figure 3.47. :** Morphologie et performances photovoltaïques d'un film de  $ZnO$  électrodéposé comme contact avant de cellule solaire de type CIGS. Les inserts montrent respectivement la micrographie détaillée de la section réalisée au MEB de la cellule solaire et la réponse spectrale correspondant à la courbe courant-tension.

### 3.5.3. Discussion

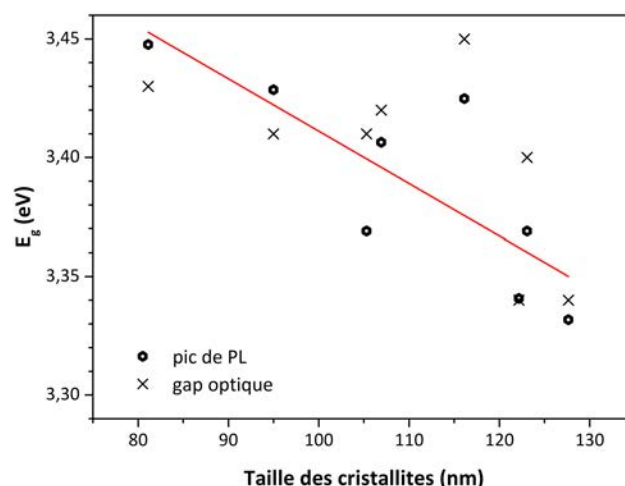
Le but de l'étude était de déterminer l'influence de l'ajout d'acide borique dans l'électrolyte sur les propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc électrodéposé dans un milieu perchlorate. Au-delà de l'effet positif de l'acide borique sur la morphologie du  $ZnO$ , tel que schématiquement représenté sur la **Figure 3.48**, il était attendu que l'association du précurseur de bore avec les ions perchlorates mène à un co-dopage du matériau, par la substitution d'un atome de zinc de la maille par un de bore.



**Figure 3.48.** : Représentation schématique de l'influence majeure de l'acide borique sur la croissance du  $ZnO$  électrodéposé.

Le modèle de Burstein-Moss [182, 183, 184, 185], que nous avons déjà évoqué, permet de lier les propriétés optiques d'un semi-conducteur à ses propriétés électriques. Selon ce modèle, l'ouverture du gap optique observé par transmission serait due à l'augmentation du taux de dopage dans le semi-conducteur. Il apparaît pourtant que les propriétés de l'oxyde de zinc - en particulier la densité de porteurs et la mobilité déterminées par réflexion dans l'infrarouge - ne soient pas corrélées avec l'évolution de l'énergie de bande interdite et l'accroissement de la proportion d'impuretés à base de bore dans le matériau.

La densité de porteurs, par exemple, ne suit pas la tendance attendue et demeure relativement constante, aux alentours de  $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , pour toutes les concentrations testées. Plus important, cette valeur correspond à celle mesurée dans le cas où l'électrolyte est uniquement composé des ions perchlorates. Cela met en avant l'aspect non-dopant des espèces à base de bore introduites dans la couche durant le procédé de synthèse et laisse suggérer que le dopage serait, finalement, entièrement assuré par des espèces chlorées.



**Figure 3.49. :** Corrélation entre énergie de bande interdite, déterminée par transmission optique et photoluminescence, et la taille moyenne des cristallites des films de  $ZnO$  électrodéposés.

L'ouverture du gap optique avec l'ajout d'acide borique reste toutefois inexpliquée. Selon certaines études, un élément de réponse pourrait résider dans l'analyse de la taille des cristallites. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que la taille du domaine de cohérence décroît de 130 à 80 nm lorsque la concentration en acide borique augmente. D'un autre côté, il a été montré que l'insertion de chlore dans la maille n'affecte pas ce paramètre [151]. L'insertion d'impuretés à base de bore serait donc à l'origine de ce phénomène. L'évolution du gap optique est présentée en fonction de la taille des cristallites sur la **Figure 3.49**, montrant que ces deux grandeurs semblent liées. Cette observation va dans le sens de plusieurs études ayant rapporté un phénomène similaire [208, 209]. Marotti *et al.*, en particulier, décrivent cet effet pour un  $ZnO$  électrodéposé et observent une variation du gap d'environ 50 meV lorsque la taille des cristallites s'étale de 30 à 50 nm.

## 3.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié différentes conditions expérimentales permettant l'obtention de films minces d'oxyde de zinc aux propriétés spécifiques. L'objectif était, outre la caractérisation du  $ZnO$  électrodéposé, de réaliser une couche dopée répondant ou se rapprochant du cahier des charges imposé à un TCO remplissant le rôle de couche fenêtre pour une cellule photovoltaïque. Pour cela, nous avons basé notre approche sur deux types de dopage : anionique avec le  $ZnO:Cl$  et cationique avec le  $ZnO:B$ .

Le premier peut être considéré comme le dopage « historique » du  $ZnO$  électrodéposé à l'IRDEP. Pourtant, des parcelles d'ombre restaient à éclaircir en déterminant de manière isolée les propriétés optoélectroniques de la couche de  $ZnO:Cl$ . L'étude du matériau a néanmoins soulevé de nouvelles interrogations concernant la difficile maîtrise de l'insertion du chlore dans la couche. Afin d'explorer la possibilité d'utiliser un précurseur de chlore différent pour doper l'oxyde de zinc, il a été montré que les ions perchlorate  $ClO_4^-$  peuvent remplir ce rôle au même titre que les ions  $Cl^-$ , à la différence que les propriétés du  $ZnO$  ne semblent pas affectées par les variations de concentration de l'électrolyte ou par la température de recuit. Cela met en lumière les quelques lacunes restantes dans la compréhension du dopage par le chlore en milieu chlorure, qui mériteraient une étude plus approfondie au niveau fondamental.

L'un des autres aspects envisagés a été de modifier le type de dopant en utilisant notamment un précurseur de bore couplé au dopage induit par les ions perchlorates. Le « co-dopage » du  $ZnO$  électrodéposé n'a cependant pu être mis en évidence et l'effet de l'acide borique sur les propriétés optoélectroniques du matériau a plutôt tendance à diminuer la mobilité. En revanche, l'acide borique contribue grandement à l'obtention de couches très compactes - propriété faisant défaut au  $ZnO$  déposé en milieu perchlorate - ce qui est primordial pour une application en couches minces.

Pour conclure de façon générale sur l'ensemble de ces études, nous avons pu observer au moyen de diverses techniques de caractérisation que le  $ZnO$  électrodéposé est un matériau très transparent dans le visible mais également dans le proche infrarouge, très dopé avec une densité de porteurs d'environ  $1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  - valeur jugée optimale pour l'ensemble des conditions testées et tenant compte des spécifications voulues. Cependant, les propriétés optoélectroniques du matériau demeurent inférieures à celle du  $ZnO:Al$  déposé par pulvérisation cathodique. Il sera donc nécessaire d'influer sur d'autres paramètres pour pouvoir atteindre des performances similaires sur une cellule solaire.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de plusieurs publications dans différentes revues : [71], [210] et [211].

## 4. Électrodépôt de couches minces de ZnO comme contact avant de cellules solaires à base de CIGS

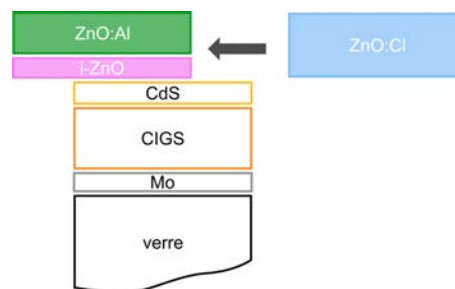
### 4.1. Introduction

Les études réalisées dans le chapitre 3 ont montré que nous disposions de plusieurs voies d'approches pour électrodéposer une couche de  $ZnO$  répondant aux pré-requis de transparence et de conductivité. Les différences optoélectroniques entre les matériaux obtenus sont minimales et l'aspect morphologique semble davantage être le facteur limitant la conduction latérale sur de longues distances. C'est pourquoi, nous avons préféré travailler dans un premier temps dans un milieu chlorure avec lequel la compacité de la couche obtenue est très élevée. Dans l'ensemble de ce chapitre, tous les échantillons ont été synthétisés dans un bain contenant du  $ZnCl_2$  et du  $KCl$  de telle sorte que  $[Zn^{2+}] = 5 \text{ mM}$  et  $[Cl^-] = 150 \text{ mM}$ . Le bain est chauffé à environ  $75^\circ\text{C}$  et saturé en  $O_2$  par un bullage constant. Un post-traitement à l'étuve à  $150^\circ\text{C}$  durant 30 minutes est systématiquement respecté pour les raisons explicitées au chapitre précédent.

Cependant, transférer le procédé de dépôt d'un substrat conducteur à un substrat semi-conducteur ne s'effectue pas sans une adaptation préalable des conditions expérimentales. En effet, la technique électrochimique dépend fortement de la nature du substrat. Il sera donc nécessaire dans un premier temps d'étudier la nouvelle interface électrolyte/semi-conducteur. Le substrat étant constitué d'un assemblage verre/ $Mo$ /CIGS/ $CdS$ , la couche au contact de la solution forme une diode avec la couche inférieure telle qu'elle est décrite dans le chapitre 1. La jonction  $p-n$  rend bloquante la diode dans la gamme de potentiel étudiée et une photo-excitation est nécessaire pour la rendre passante.

Contrairement au substrat de verre/molybdène, le CIGS présente une surface assez rugueuse et non uniforme. De plus, la nucléation sur la couche tampon de  $CdS$  est plus difficile que sur un substrat métallique, ce qui pourrait conduire à une croissance désordonnée du matériau et à une couche non compacte. Pour pallier cette possibilité, nous avons entrepris d'étudier la nucléation du  $ZnO$  sur la couche tampon de  $CdS$  avec pour objectif de réaliser une fine couche d'accroche utile à la croissance ordonnée du  $ZnO$ .

Nous verrons ensuite l'application directe de cette étude au travers des différents essais menés pour réaliser des cellules solaires terminées par une couche fenêtre électrodéposée. Des méthodes de dépôt spécifiques au substrat CIGS/*CdS* ont été développées et optimisées afin d'obtenir un matériau fonctionnel, remplissant le rôle de couche fenêtre et permettant d'atteindre des performances photovoltaïques intéressantes. Ces études ont été menées sur des substrats de petites surfaces (environ 10 cm<sup>2</sup>) fournis par le Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) - dont le CIGS est déposé par co-évaporation - et sur des substrats de grandes dimensions (de 15 x 15 cm<sup>2</sup> à 30 x 60 cm<sup>2</sup>) fournis par NEXCIS - avec un absorbeur électrodéposé et recuit. L'objectif de ce travail est résumé par la **Figure 4.1** : remplacer la bi-couche de *i-ZnO* et *ZnO:Al* déposée par pulvérisation cathodique par une couche unique de *ZnO* électrodéposé.



**Figure 4.1.** : Remplacement des couches constituant la couche fenêtre de la cellule solaire par des matériaux synthétisés par voie atmosphérique.

## 4.2. Étude du photo-électrodépôt d'oxyde de zinc sur CIGS

Le CIGS est un semi-conducteur de type *p* et le *CdS* un semi-conducteur de type *n*. Mis en contact, ils forment une jonction *p-n* telle que nous l'avons décrite au chapitre 1. Cet assemblage est photo-sensible et constitue le cœur même de la cellule solaire. Aussi, nous nous proposons d'étudier le comportement photo-électrochimique du CIGS/*CdS* en vue de réaliser l'électrodépôt d'oxyde de zinc sur ce type de substrat comme présenté par le brevet déposé par Lincot et Rousset sur le photo-dépôt de *ZnO* [8].

Avant d'aborder l'étude expérimentale, nous décrirons brièvement la formation et le comportement des interfaces semi-conducteur/électrolyte et analyserons le cas particulier de l'interface CIGS/*CdS*/*ZnO*/électrolyte dans les conditions de photo-dépôt du *ZnO*.

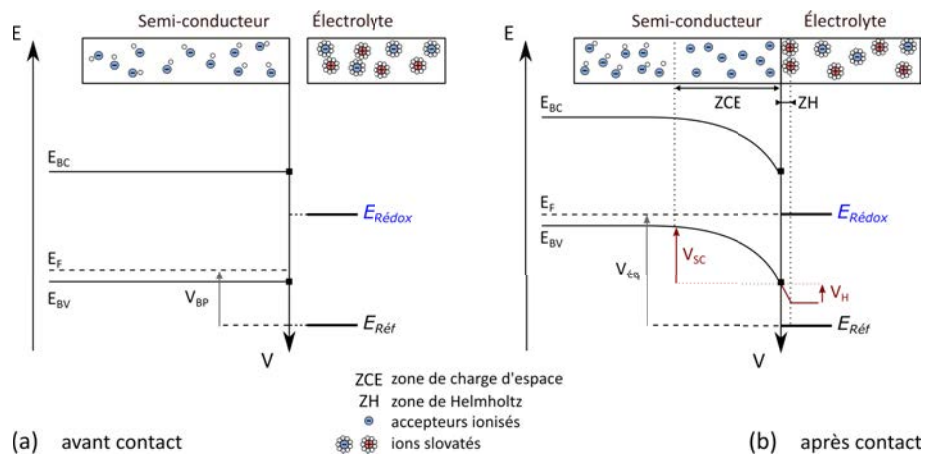


### 4.2.1. Comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte

#### 4.2.1.1. Formation de l'interface et diagramme énergétique

Avant contact entre le semi-conducteur et l'électrolyte, les deux phases sont électriquement neutres. Du point de vue énergétique, les positions des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur sont fixées par son affinité électronique  $\chi$ , qui correspond à la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le niveau zéro du vide. La position du niveau de Fermi est fixée par le dopage du matériau et se situe à proximité de la bande de valence pour un semi-conducteur de type  $p$ . La distance entre le niveau de Fermi et le niveau du vide correspond au travail de sortie  $\Phi$  du semi-conducteur. Dans le cas d'un électrolyte, c'est le niveau d'énergie du couple rédox qui correspond au niveau de Fermi, de façon équivalente au niveau de Fermi d'un métal dans le cas d'une diode Schottky.

La **Figure 4.2a** représente le positionnement énergétique le plus courant, avant contact, du semi-conducteur de type  $p$  et d'un électrolyte contenant un couple rédox. Lors du contact, comme dans les jonctions solides évoquées au chapitre 1, les niveaux de Fermi s'égalisent entre les deux phases comme l'indique la **Figure 4.2b**.



**Figure 4.2.** : Diagrammes d'énergie simplifiés de l'interface semi-conducteur de type  $p$ /électrolyte avant (a) et après contact (b). Le diagramme (a) correspond également à une situation après contact dans les conditions d'application du potentiel de bandes plates  $V_{BP}$ .

Pour cela, il apparaît une barrière de potentiel  $V_I$ , se répartissant à la fois dans le semi-conducteur, notée  $V_{SC}$ , et dans l'électrolyte, notée  $V_H$ . Dans le semi-conducteur de type  $p$ , la zone de charge d'espace ainsi créée est due aux accepteurs ionisés comme dans les jonctions solides tandis que dans l'électrolyte, les porteurs de charges sont des ions solvatés mobiles chargés positivement et négativement. La charge d'espace négative dans le semi-conducteur est ainsi équilibrée par une accumulation préférentielle de charges positives à la surface, à une distance correspondant environ

au rayon des ions solvatés, formant la zone de Helmholtz. Pour des électrolytes de concentration courante, la majeure partie de la chute de potentiel se fait dans le semi-conducteur et  $V_H$  ( $V_H = \frac{Q_{SC}}{C_H}$ ) est négligeable.

Le potentiel d'équilibre mesuré par rapport au potentiel de référence correspond au potentiel rédox de la solution. Il existe un potentiel particulier qui ramène  $V_{SC}$  à zéro. Dans ces conditions, les bandes sont plates et le diagramme énergétique avant contact est alors retrouvé. Ce potentiel est appelé potentiel de bandes plates  $V_{BP}$  et est représenté sur la **Figure 4.2a**.

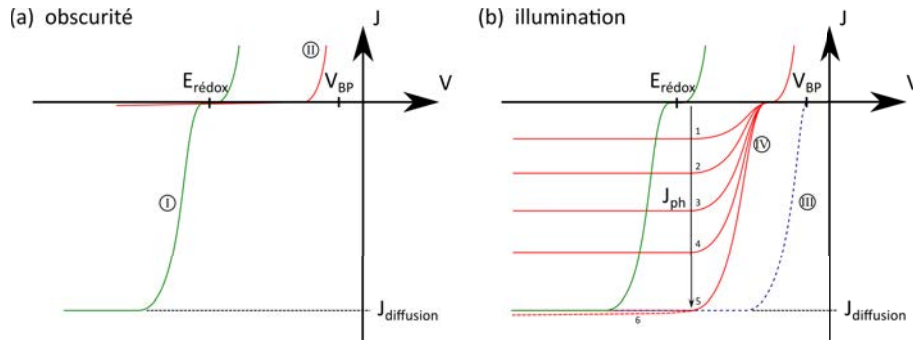
#### 4.2.1.2. Caractéristique courant-tension

La caractéristique courant-tension de la jonction semi-conducteur/électrolyte résulte des transferts de charge à l'interface entre le semi-conducteur et l'électrolyte. Ils sont contrôlés par les concentrations d'électrons et de trous présents à la surface du semi-conducteur et les espèces rédox en solution. Ces échanges se produisent au niveau des bandes de conduction et de valence à la surface comme schématisé sur la **Figure 4.4a**. En provenance du semi-conducteur, le transfert d'électrons est thermodynamiquement possible lorsque  $E_{BC} < E_{rédox}$ , tandis que dans le cas des trous, ce transfert est possible lorsque  $E_{rédox} < E_{BV}$ .

#### 4.2.1.3. Comportement à l'obscurité

L'allure de la caractéristique courant-tension à l'obscurité sur le semi-conducteur de type  $p$  est représentée sur la **Figure 4.3a**. Il s'agit d'une caractéristique de diode dont le courant direct est dû à l'oxydation du réducteur du couple rédox par les trous majoritaires au niveau de la bande de valence. La montée (II) apparaît pour des potentiels proches du potentiel de bandes plates, décalée par rapport à la même réaction sur une électrode métallique (I) qui se produit à des potentiels proches du couple rédox comme également montré sur la figure.

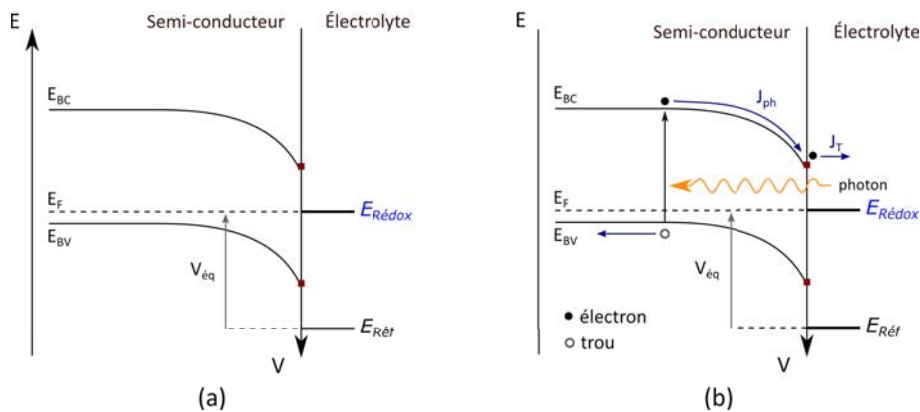
En réduction le courant reste très faible du fait d'une concentration peu élevée d'électrons minoritaires. Au contraire, pour l'électrode métallique le courant de réduction apparaît au niveau du potentiel rédox du couple rédox. Vers les potentiels plus négatifs, celui-ci sature du fait du courant limite de diffusion  $J_{diffusion}$  des espèces en solution.



**Figure 4.3. :** Allure des courbes  $J(E)$  attendues sur une électrode métallique (en vert) et une électrode semi-conductrice de type  $p$  (en rouge) à l'obscurité (a) et sous illumination (b) où dans les cas 1-5  $J_{\text{ph}} < J_{\text{diffusion}}$  et dans le cas 6  $J_{\text{ph}} > J_{\text{diffusion}}$ .

#### 4.2.1.4. Comportement sous éclaircissement

Le comportement d'un semi-conducteur sous illumination va dépendre de la valeur de son énergie de bande interdite  $E_g$  - différence entre l'énergie de la bande de valence et la bande de conduction - et de son coefficient d'absorption  $\alpha$ . La **Figure 4.4b** montre le diagramme énergétique d'un semi-conducteur de type  $p$  placé sous éclaircissement au contact de l'électrolyte. Quand un photon incident, d'une énergie  $h\nu$  telle que  $h\nu \geq E_g$ , est absorbé par le semi-conducteur, une paire électron-trou est générée. L'électron est promu dans la bande de conduction laissant alors un trou dans la bande de valence qui diffuse dans le volume du semi-conducteur jusqu'au contact arrière. Les électrons se déplacent vers l'interface semi-conducteur/électrolyte et peuvent alors être échangés avec les couples rédox en solution au niveau de la bande de conduction.



**Figure 4.4. :** Diagrammes d'énergie simplifiés de l'interface semi-conducteur/électrolyte dans le cas d'un semi-conducteur de type  $p$  à l'obscurité (a) et sous illumination (b).

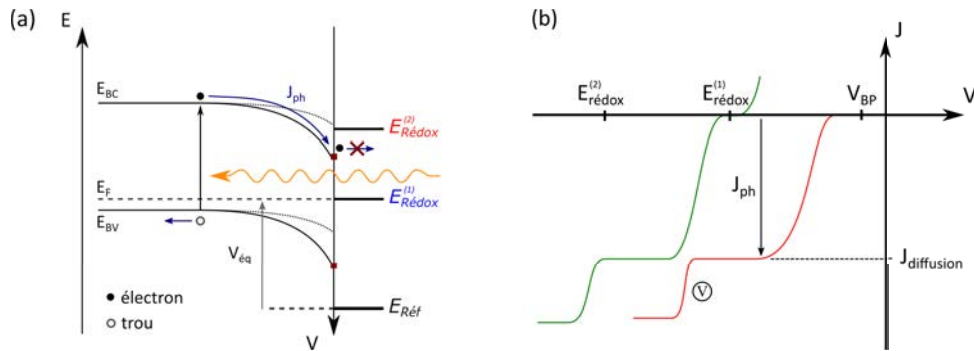
#### 4.2.1.5. Influence du flux lumineux

Lorsque le flux lumineux est augmenté, tant que le photo-courant généré est inférieur au courant limite de diffusion en solution  $J_{diffusion}$ , le courant de réduction à l'interface reste égal au photo-courant interne. Par contre, lorsque celui-ci devient supérieur au courant limite de diffusion, le courant de réduction n'augmente plus et se cale sur la valeur de courant limite de diffusion mesuré sur l'électrode métallique.

Dans ces conditions, le diagramme énergétique de l'interface subit des évolutions qui peuvent entraîner une modification des conditions de transfert de charges par rapport au modèle simple présenté précédemment. Ces comportements ont été étudiés en détail et modélisés dans le cas de l'interface *CdTe*/électrolyte sous éclairage [212, 213]. Du fait de l'excès de photo-courant interne par rapport au courant limite de transfert de charges, il se produit une accumulation d'électrons photo-générés à la surface de l'électrode. Cette accumulation s'accompagne d'une charge négative  $Q_s$  qui provoque alors une modification de la chute de potentiel aux bornes de la zone de Helmholtz donnée par la relation :

$$\Delta V_H = \frac{Q_s}{C_H} \quad (4.1)$$

Il en résulte un déplacement de la position des bandes à l'interface d'une valeur correspondante, comme illustré sur la **Figure 4.5a**. Ce phénomène est appelé glissement des bords de bandes et a pour effet de modifier les conditions de transfert de charges à l'interface et de permettre d'atteindre des couples rédox plus négatifs, qui n'étaient pas accessibles dans les conditions d'obscurité ou de faible illumination. La **Figure 4.5b** montre l'allure attendue de la caractéristique courant-tension sous illumination dans un tel cas.



**Figure 4.5. :** (a) Diagramme énergétique dans le cas d'un excès de photo-courant produisant une accumulation d'électrons à la surface de l'électrode ; (b) Allure des courbes  $J(E)$  attendues sur une électrode métallique (en vert) et une électrode semi-conductrice (en rouge) sous illumination dans ce cas particulier.

### 4.2.2. Analyse du système CIGS/CdS/électrolyte et des conditions de dépôt de ZnO

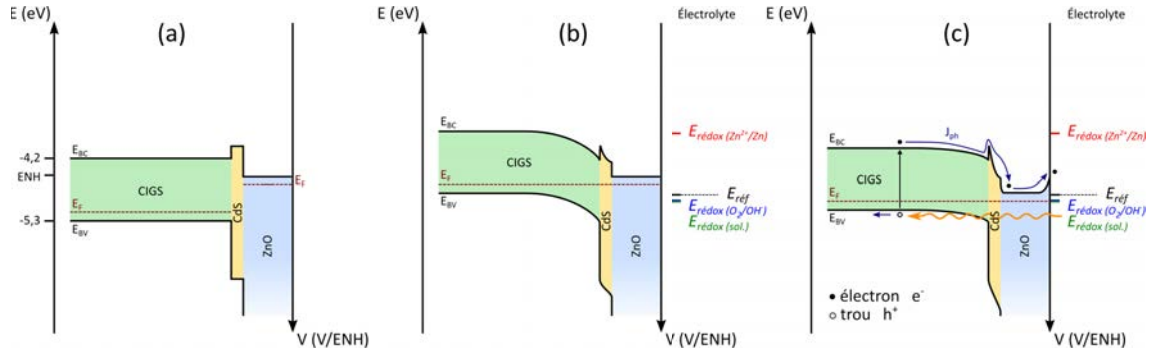
Dans le cas concret de notre système, celui-ci est constitué d'une électrode semi-conductrice de CIGS/*CdS* en contact avec un électrolyte contenant les couples rédox  $O_2/OH^-$  et  $Zn^{2+}/Zn$ , auxquels peut s'ajouter le couple  $O_2/ZnO$ . La conductivité de l'électrolyte est assurée par une concentration en sel de fond de *KCl* de 150 mM. L'électrolyte peut être considéré comme très dopé à cette concentration qui correspond à une densité de charges d'environ  $10^{20} cm^{-3}$ , permettant ainsi de négliger la chute de potentiel aux bornes de la zone de Helmholtz. En considérant les conditions expérimentales initiales, le potentiel rédox de la solution peut être déterminé par mesure du potentiel de circuit ouvert  $E_{OC}$  tandis que les potentiels rédox des couples du système sont calculés à partir de l'équation de Nernst :

$$E_{redox} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^x}{[Red]^y} \quad (4.2)$$

**Table 4.1. :** Potentiels standards et potentiel rédox des espèces présentes en solution.

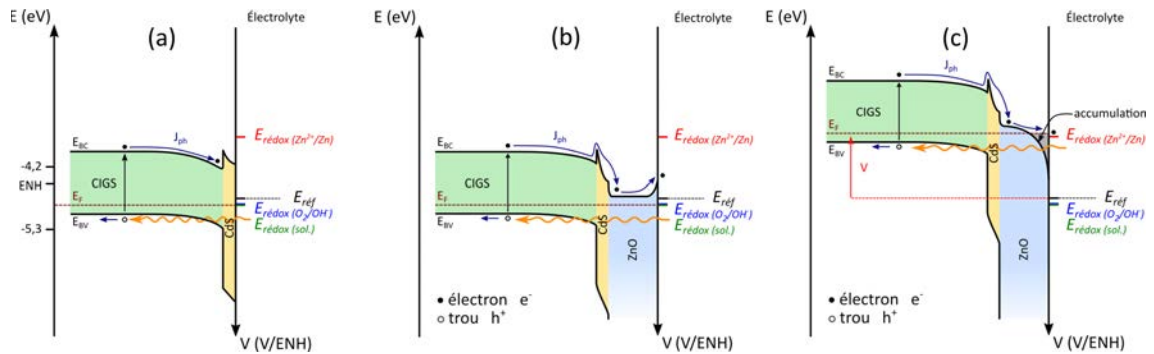
Potentiel Standard	Potentiel Rédox
-	$E_{redox(sol.)} = +0,37 V/ENH$
$E_{(O_2/OH^-)}^0 = +0,40 V/ENH$	$E_{redox(O_2/OH^-)} = +0,35 V/ENH$
$E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 = -0,76 V/ENH$	$E_{redox(Zn^{2+}/Zn)} = -0,83 V/ENH$

Du côté des matériaux semi-conducteurs, les positions énergétiques théoriques sont définies par les affinités électroniques et les dopages, donnant l'allure présentée sur la **Figure 4.6a** en situation hors équilibre. La **Figure 4.6b** montre le diagramme en situation d'équilibre, où les niveaux de Fermi respectifs du CIGS et du *ZnO* se sont égalisés, mais sans contact avec la solution électrolytique. Du fait de la faible épaisseur du *CdS*, son influence est ici négligée. Lors de la mise en contact avec l'électrolyte, les niveaux de Fermi du CIGS et du *ZnO* s'alignent avec le potentiel rédox de la solution, entraînant une modification de la courbure des bandes comme montrée sur la **Figure 4.6c**.



**Figure 4.6. :** Diagrammes d'énergie simplifiés de l'interface semi-conducteur/électrolyte dans différentes situations : (a) Hors équilibre; (b) Équilibre sans contact avec l'électrolyte; (c) Équilibre sous éclaircissement après contact avec l'électrolyte.

Mais dans notre cas, la mise en vis-à-vis de la solution, montré sur la **Figure 4.7a**, a lieu directement avec la couche de *CdS*, ce qui suggère un réarrangement des bandes au cours du dépôt. Lors de la mise en contact des deux phases, le CIGS étant le composé le moins dopé, son niveau de Fermi s'égale avec le potentiel rédox de la solution; ici, le potentiel rédox du couple  $O_2/OH^-$  qui est compris dans la bande interdite du semi-conducteur. La réaction de réduction de l'oxygène et donc du *ZnO* est alors thermodynamiquement possible sous éclaircissement. Le potentiel rédox du couple  $Zn^{2+}/Zn$  est situé à des potentiels inférieurs à la position de la bande de conduction du *CdS* à l'interface, rendant la réduction théoriquement défavorable.



**Figure 4.7. :** Diagrammes d'énergie simplifiés de l'interface semi-conducteur/électrolyte pendant le dépôt de *ZnO* en milieu  $ZnCl_2$ ,  $KCl$ ,  $O_2$ . (a) Mise en contact des deux phases sans application de potentiel; (b) Équilibre du semi-conducteur avec la couche de *ZnO* formée; (c) Application d'un potentiel  $V \leq E_{redox}(Zn^{2+}/Zn)$ , plaçant le *ZnO* en régime d'accumulation.

Le passage du courant sous illumination est donc en mesure de déposer sélectivement le *ZnO*, comme le montre la **Figure 4.7b**. Les conditions sont bien théoriquement

réunies pour pouvoir déposer une couche de  $ZnO$  sur la structure CIGS/ $CdS$  par photo-électrolyse.

Le dépôt de zinc sera cependant possible dans les conditions d'accumulation d'électrons à la surface entraînant le déplacement de la bande de conduction du  $ZnO$  vers les potentiels plus négatifs, ce qui est illustré sur la **Figure 4.7c**. Cela peut se produire lorsque le photo-courant interne excède le courant de réduction de l'oxygène. Une autre possibilité est que l'accumulation des électrons provient de défauts dans les matériaux semi-conducteurs composant le substrat qui augmentent le courant interne de la jonction, pour des polarisations inverses suffisamment élevées. Dans ce dernier cas, la réduction pourrait aussi se produire à l'obscurité et ne dépend plus du photo-courant.

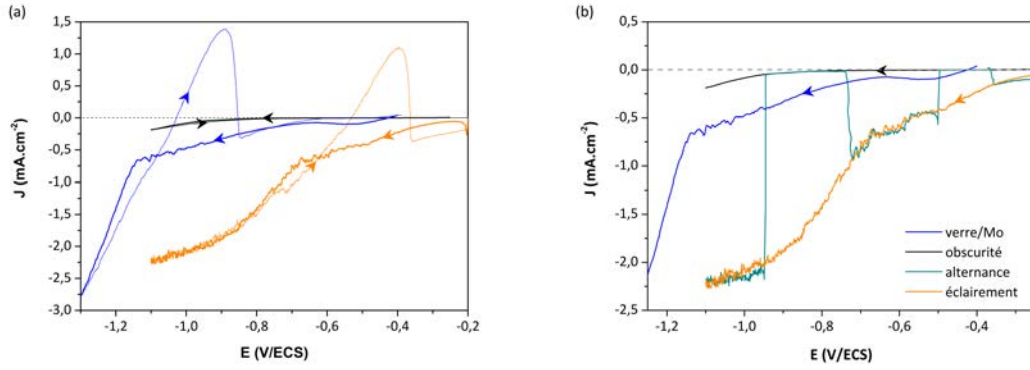
### 4.2.3. Comportement photo-électrochimique du substrat CIGS/ $CdS$ dans les conditions de dépôt de $ZnO$

La **Figure 4.8a** montre les courbes voltampérométriques enregistrées entre  $-0,2 V/ECS$  et  $-1,1 V/ECS$  avec une vitesse de balayage de  $20 mV.s^{-1}$  sur un substrat de verre/ $Mo$  et de CIGS/ $CdS$  (ZSW) dans des conditions d'obscurité et d'éclairement. Sous illumination ( $100 mW.cm^{-2}$ ), une cellule solaire est capable de générer un photo-courant d'environ  $30 mA.cm^{-2}$ . Or, sur le substrat métallique, la densité de courant correspondant à la réduction de l'oxygène est limitée par diffusion à environ  $-0,75 mA.cm^{-2}$ , ce qui correspond à une puissance lumineuse de  $2,5 mW.cm^{-2}$ . Ainsi, en utilisant une puissance lumineuse de  $6,5 mW.cm^{-2}$  ( $400 \leq \lambda \leq 700 nm$ ), l'énergie fournie par l'éclairement est en léger excès par rapport au courant limite de diffusion gouvernant la formation du  $ZnO$ .

À l'obscurité, un courant très faible, de l'ordre de quelques  $\mu A.cm^{-2}$  est observé, montrant le caractère bloquant de la diode. Cependant, ce courant d'obscurité de la diode en polarisation inverse augmente légèrement à partir de  $-0,95 V/ECS$ .

Sous illumination, un important décalage de potentiel est observé entre le substrat métallique et le semi-conducteur comme décrit sur la **Figure 4.3b**. Il traduit le transfert d'énergie lumineuse en énergie électrique par le semi-conducteur, rendant accessibles les réactions rédox. Lors du balayage aller, un photo-courant apparaît dès  $-0,2 V/ECS$ , montrant que la réaction de réduction de l'oxygène pourrait se faire sans application de potentiel. Un plateau est atteint pour une densité de courant d'environ  $-0,75 mA.cm^{-2}$  avant d'être suivie par une seconde réduction, plus abrupte, à  $-0,7 V/ECS$ , correspondant à la réduction des ions  $Zn^{2+}$  :





**Figure 4.8. :** Voltammétrie cyclique (a) et balayages aller des voltammogrammes (b) à l'obscurité (noir), sous éclaircissement alterné (bleu-vert) et continu (orange), réalisés sur substrat CIGS/*CdS* (ZSW) dans une solution électrolytique saturée en oxygène contenant  $[Zn^{2+}] = 5 \text{ mM}$  et  $[Cl^-] = 150 \text{ mM}$  à  $75^\circ\text{C}$ . Le voltammogramme obtenu sur un substrat verre/*Mo* est tracé pour comparaison.

La **Figure 4.8b** montre spécifiquement les balayages aller du voltammogramme sur CIGS/*CdS* réalisés sous différentes conditions d'éclaircissement : à l'obscurité et sous illumination mais également sous un éclaircissement pulsé. Dans cette condition d'exposition lumineuse, le caractère photo-sensible du substrat est clairement mis en évidence. La densité de courant est quasi nulle à l'obscurité et diminue abruptement dès le rétablissement de la lumière. Il est à noter qu'en poursuivant la polarisation inverse de la diode, nous serions retrouvés dans la configuration décrite précédemment par la **Figure 4.7c**.

Lors du balayage retour, un pic de courant anodique peut être observé entre  $-0,6$  et  $-0,35 \text{ V/ECS}$ . Il correspond à l'oxydation du zinc métallique déposé lors du balayage aller à la surface du substrat par réduction du  $Zn^{2+}$ . Durant cette phase d'oxydation, le zinc métallique peut s'oxyder selon le mécanisme :



ou bien en milieu basique :



Ainsi, pour réaliser l'électrodépôt de *ZnO*, il est nécessaire de déterminer une nouvelle plage de potentiels. Comme nous l'avons vu au chapitre 1 et au chapitre 3, la précipitation du *ZnO* est possible grâce à la réduction de l'oxygène, le potentiel à appliquer devra donc être compris entre  $-0,5$  et  $-0,7 \text{ V/ECS}$ , gamme de potentiels correspondant au plateau de diffusion de l'oxygène tel qu'il est identifiable sur le voltammogramme de la **Figure 4.8**.



### 4.3. Étude de la nucléation du film d'oxyde de zinc sur CIGS/CdS

L'intérêt de la couche fenêtre de  $ZnO$  pour une cellule photovoltaïque est de pouvoir conduire les charges latéralement jusqu'au contact métallique. Pour cela, il est important que le matériau soit très compact pour que les charges puissent circuler d'un grain à l'autre facilement et diffuser latéralement sur de grandes distances. L'électrodépôt présente l'avantage de pouvoir être mis en œuvre sur toute surface conductrice mais reste dépendant de la nature du substrat vis-à-vis de la nucléation. Rousset *et al.* [166, 167] ont montré qu'il est possible d'obtenir des couches denses et très compactes de  $ZnO$  électrodéposé directement sur une couche de  $i-ZnO$  déposée au préalable par pulvérisation cathodique.

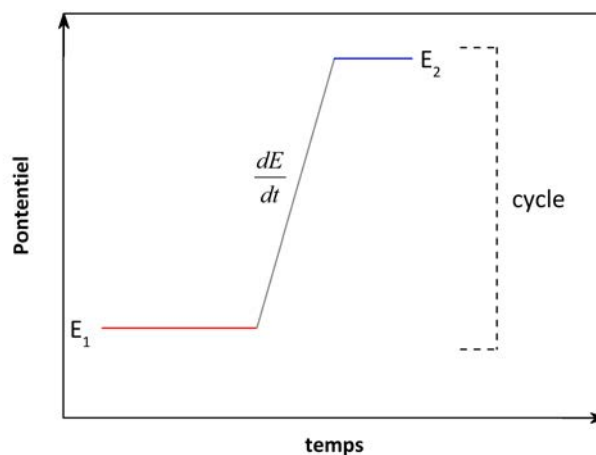
Dans notre démarche, nous cherchons à électrodeposer l'oxyde de zinc directement sur la couche tampon de  $CdS$  afin d'avoir une face avant entièrement réalisée par des procédés atmosphériques. Le changement de la nature de la surface du substrat entraîne une mauvaise nucléation de l'oxyde de zinc. Pour y pallier, nous avons envisagé de nous inspirer des travaux préliminaires de Canava et Lincot [214] portant sur la nucléation de l'oxyde de zinc sur  $SnO_2$ , que nous allons transposer pour le  $ZnO$ . Il s'agit de nous servir d'une fine couche d'accroche de  $ZnO$  déposée *in situ*, avant le dépôt de  $ZnO$  à proprement parler.

#### 4.3.1. Principe de la méthode

Par définition, la couche d'accroche (ou *seed layer* en anglais) pour favoriser la croissance de la couche principale doit remplir quelques conditions : être couvrante et peu épaisse. Travaillant sur cellules solaires et utilisant une source lumineuse comme force motrice de la réaction électrochimique, ce deuxième point est particulièrement important. En effet, il est primordial que la couche d'accroche demeure suffisamment transparente pour que le rayonnement délivré par la source lumineuse continue à atteindre le substrat. Pour cela, différentes approches ont été tentées. Elles s'appuient toutes sur l'étude du voltammogramme caractéristique, montré en **Figure 4.8**, d'une électrode semi-conductrice CIGS/ $CdS$ .

Si du zinc métallique est déposé par application d'un potentiel très cathodique, son oxydation, identifiée par un pic de courant anodique selon la réaction de l'Équation 4.5, conduit en milieu basique à la formation de *nuclei* résiduels de  $ZnO$  sur l'électrode qui constituent les prémices d'une couche d'accroche. Ce raisonnement a été adopté par Canava et Lincot qui ont vu dans ce cycle de réduction/oxydation une forme d'activation de surface [214]. En augmentant la quantité de charges circulant lors de ce traitement cathodique, ils ont observé une augmentation de la densité de *nuclei*, entraînant la densification de la couche de  $ZnO$ . Ichinose *et al.* [215] ont également montré qu'une activation *in situ* du substrat de FTO par un dépôt cathodique

de zinc métallique améliore la compacité et l'orientation du film. Néanmoins, cette approche est limitée par la transparence du film qui a tendance à décroître avec l'augmentation de la quantité de zinc métallique déposée pour réaliser la couche d'accroche.



**Figure 4.9.** : Représentation schématisée d'une base unitaire appelée « cycle ». (1) application du potentiel  $E_1$  (en rouge) ; (2) balayage en potentiel  $dE/dt$  (en gris) ; (3) application du potentiel  $E_2$ , tel que  $E_2 > E_1$  (en bleu).

Pour éviter que la couche d'accroche ne soit trop riche en zinc, nous proposons de l'oxyder entièrement en appliquant un potentiel supérieur au pic anodique observé lors du balayage retour. En schématisant notre approche, nous obtenons la **Figure 4.9**. Sur celle-ci sont représentées les trois étapes nécessaires à la synthèse de la couche d'accroche qui constituent la base unitaire que nous appellerons dorénavant « cycle ». Lors d'un cycle, un potentiel cathodique  $E_1$  (en rouge) correspondant à la réduction du zinc est imposé pour une densité de charges donnée. Un balayage en potentiel allant de  $E_1$  à  $E_2$  est ensuite effectué (en gris), permettant une oxydation progressive des *nuclei* avant que le potentiel  $E_2$  ( $> E_1$ ) ne soit imposé (en bleu) durant quelques secondes pour achever l'oxydation et permettre au système de se relâcher.

Par analyse du voltammogramme propre au substrat CIGS/*CdS* du ZSW, nous avons fixé pour l'ensemble des essais qui suivent le potentiel  $E_1$  à  $-1,0 \text{ V/ECS}$ ,  $dE/dt$  à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $E_2$  à  $-0,4 \text{ V/ECS}$  pendant 20 s.

Deux paramètres sont étudiés : la densité de charges  $Q$  échangée lors de l'application de  $E_1$  et le nombre de cycles  $n$ . La répétition du cycle apparente alors cette méthode de synthèse à celle du dépôt pulsé qui selon différentes études présente l'avantage de permettre la formation d'une couche couvrante sur l'électrode [216, 217]. Néanmoins,

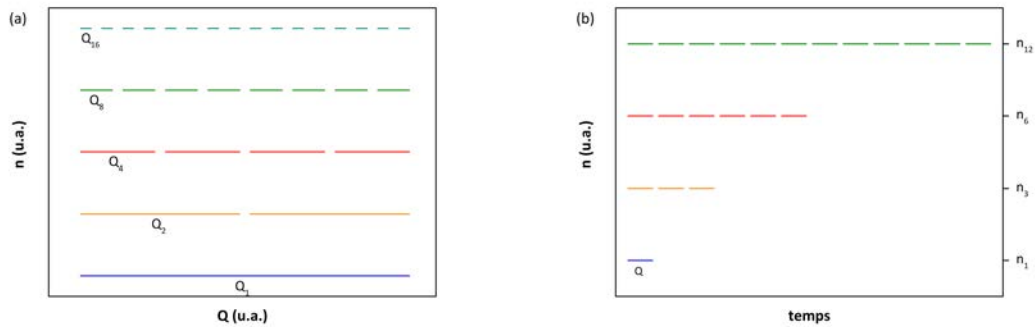
à la différence du dépôt pulsé, dont l'alternance entre les potentiels se compte en millisecondes, nous restons dans l'ordre de la trentaine de secondes, voire de la minute par cycle.

### 4.3.2. Développement et optimisation d'une méthode de dépôt

L'étude de la nucléation a été réalisée sur des substrats CIGS/*CdS* fournis par le ZSW. La couche formée a alors été systématiquement analysée au microscope électronique à balayage et par diffraction des rayons X afin d'évaluer l'influence des conditions expérimentales sur la morphologie et la structure de la couche d'accroche que nous cherchons à obtenir. Nous nous intéressons ici à la variation de deux paramètres : la densité de charges  $Q$  et le nombre de cycles  $n$ .

#### 4.3.2.1. Influence de la densité de charges et du nombre de cycles

Dans cette étude, nous abordons l'étude de la nucléation sous deux aspects. Le premier vise à diminuer la densité de charges par cycle tout en augmentant leur nombre. Le second, plus simple, est conditionné par l'augmentation du nombre de cycles. La démarche suivie est explicitée schématiquement sur la **Figure 4.10**.



**Figure 4.10. :** Représentations simplifiées de la démarche suivie : (a) fractionnement de la densité de charges totale initiale; (b) répétition du cycle initial.

Le passage d'un cycle long à un cycle de plus en plus court est réalisé en fixant la densité de charges échangée lors de l'application du potentiel  $E_1$ . La **Figure 4.10a** présente le fractionnement progressif de la densité de charges initiale fixée à  $Q_{tot} = 288 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Elle est gardée constante au cours des différentes expériences, mais est subdivisée en plusieurs cycles de telle sorte que :

$$Q_{tot} = Q_1 = 2 \times Q_2 = \left[ \dots \right] = 16 \times Q_{16} \quad (4.7)$$

avec  $Q_n$  la densité de charges échangée au potentiel  $E_1$ ,  $n$  représentant le nombre de cycles divisant  $Q_{tot}$ .

La démarche décrite par la **Figure 4.10b** suit une logique inverse. Ici, la charge totale augmente avec la répétition croissante du cycle initial. Dans le cas présent, la densité de charges initiale est fixée à  $66 \text{ mC.cm}^{-2}$  et le nombre de cycle varie de 1 à 24. À l'application du potentiel  $E_1$ , cette densité de charges correspondrait au dépôt d'un film de zinc d'environ 30 nm d'épaisseur selon la formule suivante :

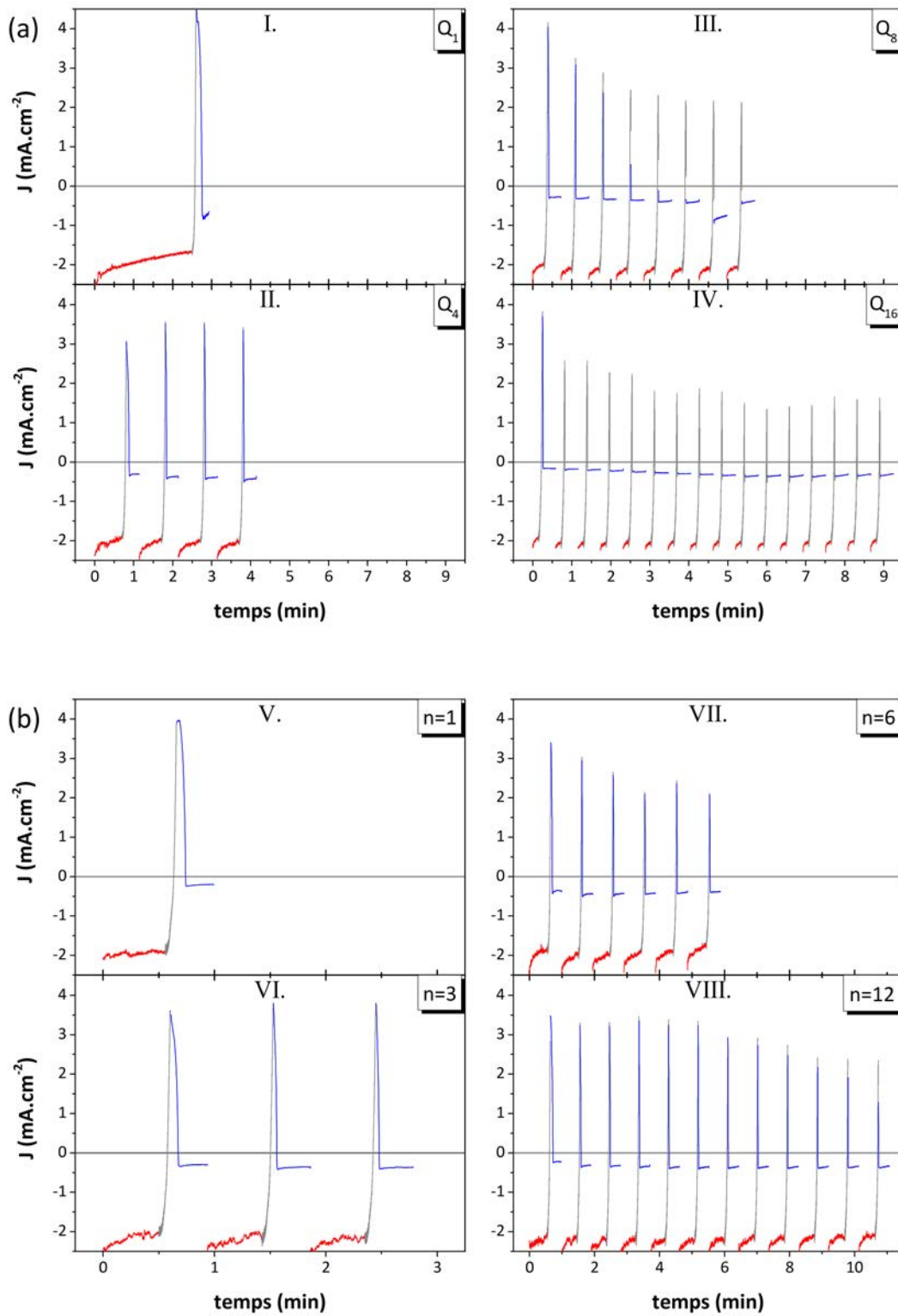
$$e = \frac{Q M}{n F \rho} \quad (4.8)$$

où  $Q$  est la densité de charges (en  $\text{C.cm}^{-2}$ ),  $M$  la masse molaire ( $M_{Zn} = 65,38 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday et  $\rho$  la masse volumique ( $\rho_{Zn} = 7,13 \text{ g.cm}^{-3}$ ). De la même façon, les  $288 \text{ mC.cm}^{-2}$  du premier cas correspondent à une couche de zinc d'environ 137 nm. Ces épaisseurs sont des estimations théoriques dans le cas d'une couche compacte et ne tiennent compte ni du rendement faradique ni des réactions parasites pouvant avoir lieu. De plus, si l'oxydation en  $ZnO$  de la couche de zinc est totale à l'application de  $E_2$ , le changement de densité du matériau entraînera une modification de l'épaisseur.

Les chronoampérogrammes enregistrés au cours du dépôt de la couche d'accroche sont présentés sur la **Figure 4.11** et les paramètres expérimentaux correspondant à chaque courbe indiqués dans le **Tableau 4.2**. La figure présente respectivement en **(a)** le fractionnement de la densité de charges initiale et en **(b)** sa multiplication. Globalement, l'allure des chronoampérogrammes est identique pour toutes les expériences. À l'application du potentiel  $E_1$ , la densité de courant est d'abord très négative avant de se stabiliser rapidement aux environs de  $-2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , elle est relativement élevée compte-tenu du milieu réactionnel et correspond à un dépôt de zinc métallique. Elle demeure du même ordre de grandeur à chaque répétition du cycle.

**Table 4.2. :** Paramètres expérimentaux de la Figure 4.11.

(a)	$Q_n \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	$n$	(b)	$n$	$Q_{tot} \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$
I.	288	1	V.	1	66
II.	72	4	VI.	3	197
III.	36	8	VII.	6	395
IV.	18	16	VIII.	12	787



**Figure 4.11. :** Chronoampérométries enregistrées au cours de la croissance de la couche d'accroche. (a) à densité de charges totale échangée constante ; (b) à densité de charges unitaire constante. Les paramètres expérimentaux de chaque graphique figurent dans le Tableau 4.2.

Sur la partie I de la figure, la densité de courant augmente progressivement avec le temps marquant un ralentissement du dépôt. Le potentiel et la quantité de charges font que l'épaisseur de zinc métallique qui se dépose opacifie la surface du substrat, pouvant alors diminuer le photo-courant généré par la cellule solaire.

Le balayage en potentiel, de  $E_1$  vers  $E_2$ , augmente rapidement la densité de courant qui devient anodique marquant l'oxydation totale ou partielle du zinc métallique en  $Zn^{2+}$  et  $ZnO$  comme suggéré par l'Équation 4.5 et l'Équation 4.6. L'oxydation du zinc se termine et la densité de courant redevient cathodique une fois le potentiel  $E_2$  appliqué. Celui-ci est choisi de telle sorte qu'il se situe avant la réduction de l'oxygène afin qu'aucune réaction n'ait lieu durant la période de relâche.

En revanche, la multiplication des cycles - que ce soit dans le cas (a) ou (b) - rend le temps nécessaire à l'élaboration de la couche d'accroche plus long. Il passe ainsi de 3 à 9 minutes lorsque le nombre de cycles passe de 1 à 16 cycles avec la division de la densité de charges, et de 1 à 11 minutes lorsque le nombre de cycles est porté de 1 à 12, sans modification de la densité de charges - allant jusqu'à 24 minutes pour 24 cycles.

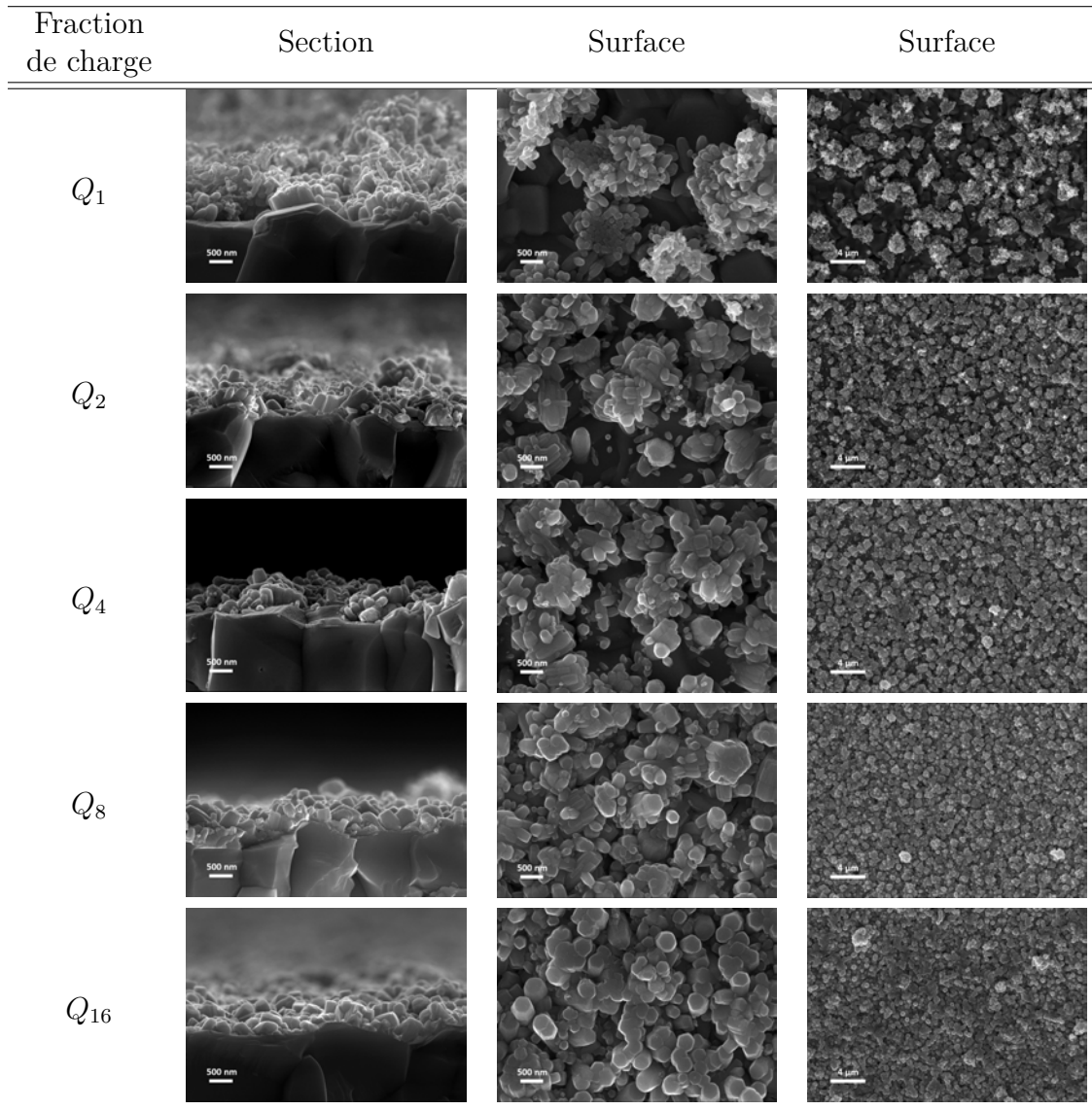
Afin de juger de la pertinence de notre approche, une analyse morphologique et structurale des dépôts a été réalisée et est présentée ci-après.

#### 4.3.2.2. Analyse morphologique

Les micrographies prises sur la **Figure 4.12** et la **Figure 4.13** reflètent l'étude systématique des échantillons au MEB et nous permettent de visualiser l'aspect de la couche d'accroche déposée et de comparer les conditions expérimentales entre elles. Sont représentées la section, une vue rapprochée de la surface et une vue large afin d'apprécier respectivement, l'épaisseur, l'aspect des grains et le taux de recouvrement de la couche d'accroche déposée *in situ*.

Dans le cas d'un cycle unique et d'une densité de charges échangées importante, le dépôt ne se présente pas sous la forme d'un film comme escompté. Des *clusters* d'environ  $2\ \mu m$  de diamètre parsèment la surface du substrat avec une densité d'environ  $0,11\ \mu m^{-2}$ . Ces amas sont formés de grains désordonnés sans orientation préférentielle comme le montrent le diffractogramme de la **Figure 4.14a**.

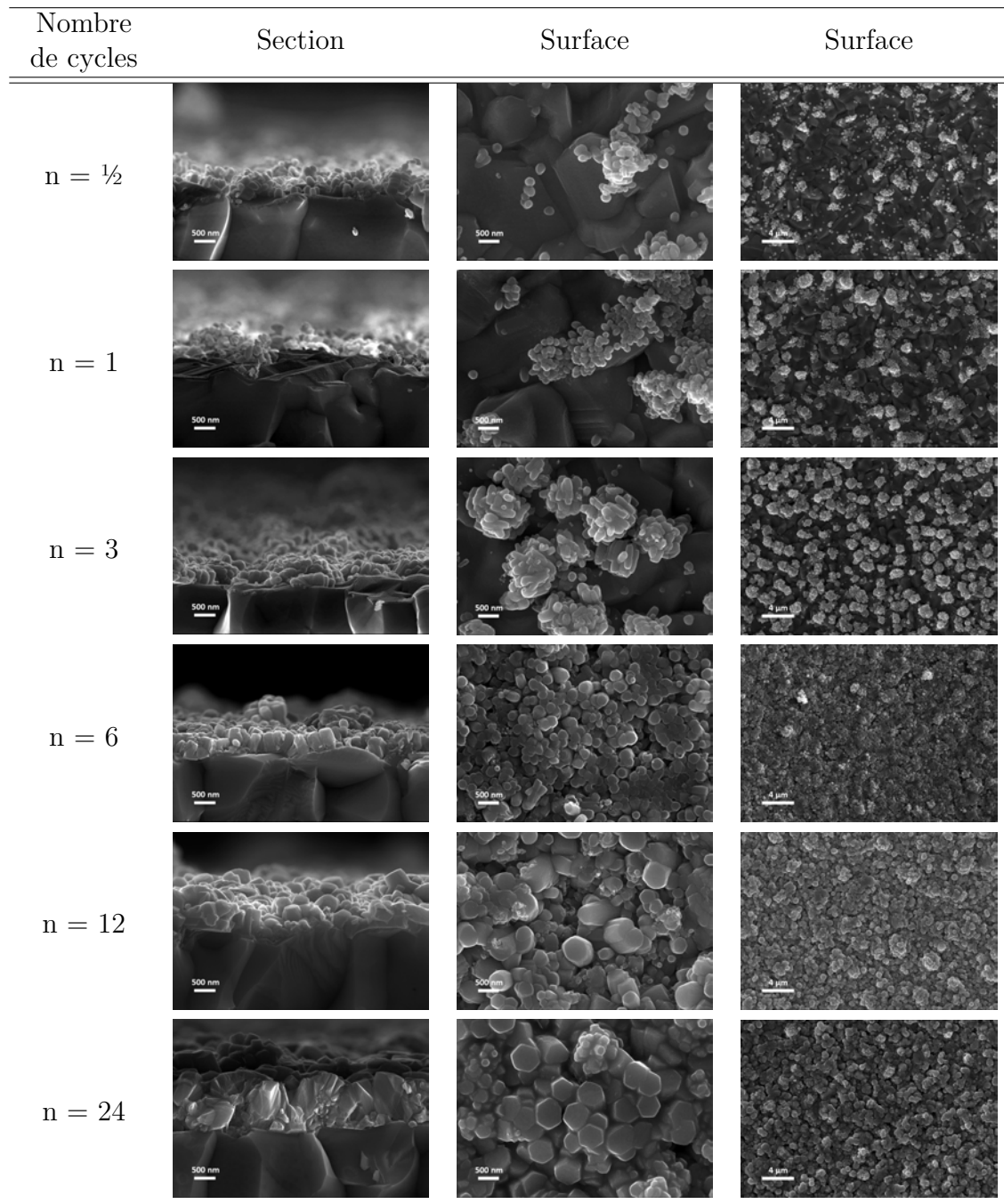
En doublant le nombre de cycles et divisant la charge par cycle par deux, le nombre de *clusters* par unité de surface a doublé et leur diamètre a diminué autour de  $1,5\ \mu m$ . Une couche plus ordonnée et plus couvrante commence à se former lorsque la densité de charges par cycle passe à  $Q_8$ . Les amas tendent à disparaître pour laisser place à des colonnes formant une couche dense d'environ 400 nm d'épaisseur. Enfin, le dernier essai comptant 16 cycles montre la formation d'une fine couche couvrante constituée de colonnes hexagonales caractéristiques de l'oxyde de zinc.



**Figure 4.12. :** Série de micrographies montrant la section et la surface de la couche d'accroche déposée en fonction de la densité de charges imposée par cycle.

D'après ces observations, il semblerait qu'en diminuant la densité de charges par cycle mais en augmentant ces derniers - nous approchant alors d'une méthode pulsée - il est possible d'obtenir une couche d'accroche de  $ZnO$  relativement fine, homogène et couvrante.

La **Figure 4.13** se focalise sur l'aspect du dépôt après la répétition successive du cycle unitaire. Elle tient compte de la variation du nombre de cycles, allant de  $n = 1/2$  - c'est-à-dire la seule application de  $E_1$ , sans étape d'oxydation - à  $n = 24$ .



**Figure 4.13. :** Série de micrographies montrant la section et la surface de la couche d'accroche déposée en fonction du nombre de cycles.

Il est intéressant de considérer l'influence de l'étape d'oxydation entre  $n = \frac{1}{2}$  et  $n = 1$ . Le matériau déposé prend l'aspect de petites colonnes, aux angles très arrondis, de quelques dizaines de nanomètres qui parsèment la surface de l'échantillon, tandis que certaines forment des amas. Après l'étape d'oxydation, la dimension de ces amas ne semble pas avoir changé mais davantage de petites colonnes tapissent la surface.



La vue en section du dépôt au bout de trois cycles montre qu'une base de colonnes perpendiculaires au substrat commence à se former, néanmoins les amas restent nombreux et constitués de grains désordonnés, orientés parallèlement au substrat pour certains.

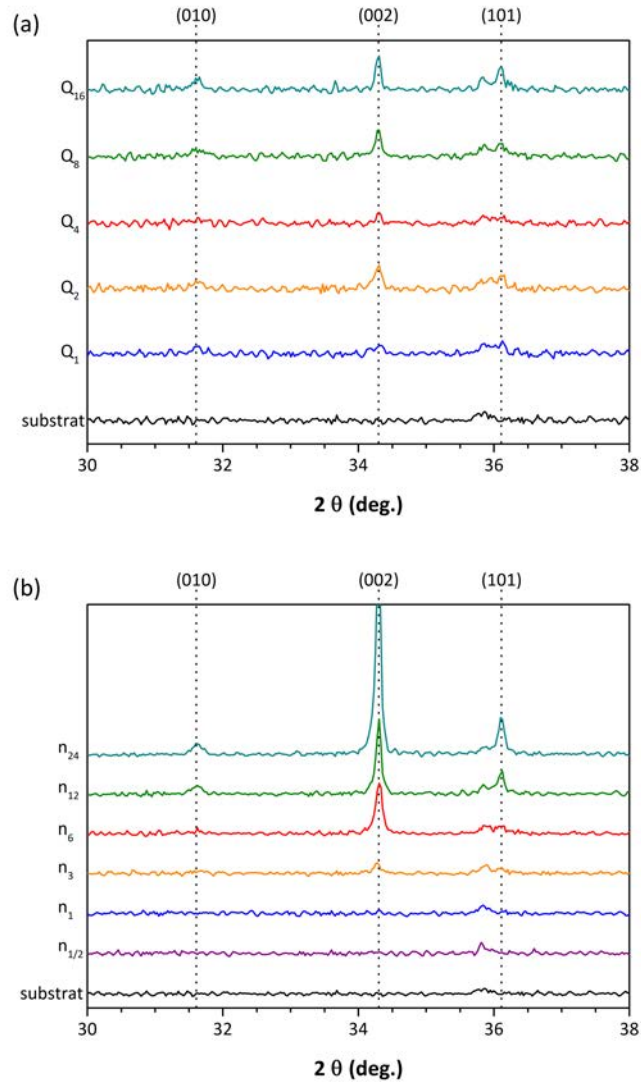
En revanche, les grains deviennent très ordonnés au bout du sixième cycle et forment une couche dense et épaisse d'environ 400 nm. Elle est composée de colonnes hexagonales larges de 200 nm, caractéristiques du  $ZnO$ , qui recouvrent entièrement la surface du substrat. En doublant le nombre de cycles, les espaces vides se sont comblés mais la croissance des grains semble être désordonnée. Toutefois, au bout d'un nombre conséquent de cycles ( $n = 24$ ), une couche très compacte et épaisse d'environ  $1,2 \mu m$  de  $ZnO$  recouvre le substrat - l'appellation de couche d'accroche n'est alors plus adaptée. La couche est très compacte latéralement mais affiche une grande rugosité en surface.

#### 4.3.2.3. Analyse structurale

En parallèle de l'analyse morphologique, une analyse structurale a été réalisée afin d'identifier la nature cristallographique de la couche d'accroche déposée. Sur les diffractogrammes des différents échantillons, les pics caractéristiques du zinc métallique n'apparaissent pas. Cela peut signifier que son oxydation est effective et totale lors de la remontée en potentiel ou qu'il ne forme pas une phase cristalline. La gamme d'angles de diffraction présentée sur la **Figure 4.14** se concentre alors sur les pics caractéristiques du  $ZnO$ .

Les trois pics caractéristiques du  $ZnO$  ( $2\theta = 31,7^\circ$ ;  $34,4^\circ$  et  $36,2^\circ$  d'après PDF-00-036-1451) peuvent être distingués selon les échantillons. Sur la **Figure 4.14a**, ils sont apparents, ce qui suggère une absence d'orientation préférentielle comme semblent l'attester les premières micrographies de la **Figure 4.12**. À mesure que le nombre de cycles augmente et que la densité de charges par cycle diminue, le pic apparaissant à environ  $2\theta = 34,4^\circ$  devient de plus en plus intense. Ce pic est attribué au plan (002) qui correspond à une orientation cristalline selon l'axe  $c$ . Ce changement dans l'orientation des grains de  $ZnO$  semble cohérent avec les observations MEB du dernier échantillon où les colonnes d'oxyde de zinc sont bien distinctes et orientées perpendiculairement au substrat.

Sur la **Figure 4.14b**, les diffractogrammes correspondant à  $n = 1/2$  et  $n = 1$  ne laissent apparaître aucun pic caractéristique de l'oxyde de zinc, probablement par insuffisance de matière apportée par le dépôt observé sous formes de petites colonnes et d'amas. La répétition des étapes de dépôt et d'oxydation favorise la cristallisation du  $ZnO$  selon le plan (002). La croissance des grains selon l'axe  $c$  prédomine alors dès  $n = 6$  où le pic (002) gagne en intensité. En ce sens, les mesures par DRX confirment les observations faites précédemment.

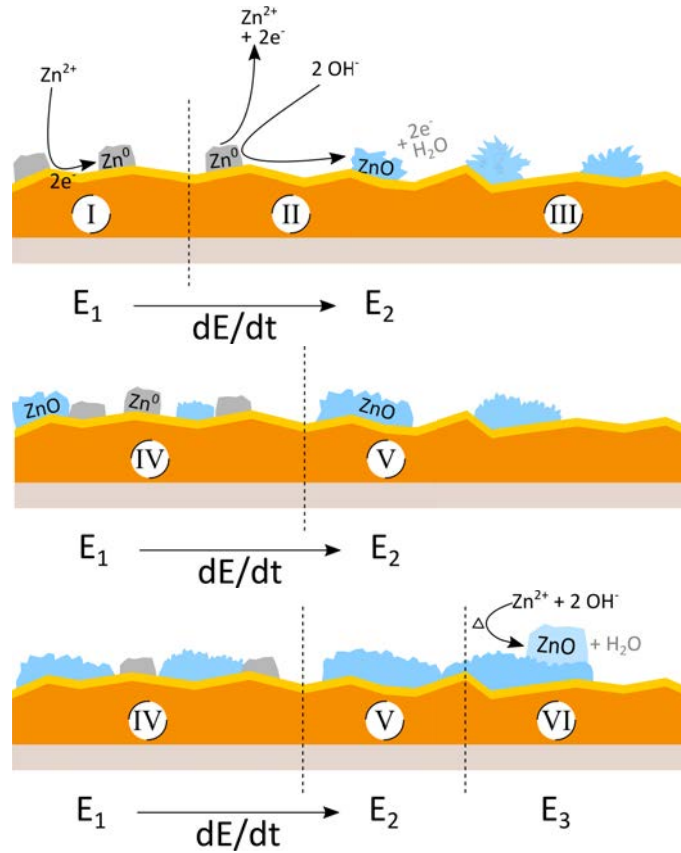


**Figure 4.14.** : Diffractogrammes de la couche d'accroche en fonction (a) de la densité de charges imposée par cycle ; (b) du nombre de cycles.

### 4.3.3. Discussion

Dans cette étude, nous avons entrepris de développer la formation *in situ* d'une couche d'accroche à base de  $ZnO$  afin d'améliorer la croissance de la couche principale d'oxyde de zinc. L'alternance de potentiels (ou densités de courant), mise en avant par les méthodes pulsées, permet d'alterner entre réduction et oxydation du zinc et trouve alors un intérêt pour la synthèse du  $ZnO$ . Cependant, nous avons opté pour une voie différente, gardant la notion de cycle de potentiels mais sur des durées bien plus longues. Un cycle permettant le dépôt de *nuclei* de zinc et leur oxydation en oxyde de zinc, qui, répété plusieurs fois, permet d'obtenir une couche

d'accroche relativement fine propice à la croissance du  $ZnO$ . Le mécanisme avancé est montré sur la **Figure 4.15**.



**Figure 4.15. :** Représentation schématique du mécanisme avancé pour la formation de la couche d'accroche. I. le zinc métallique se dépose ; II. le métal s'oxyde ; III. formation d'amas épars ; IV. répétition du cycle ; V. le cyclage favorise la formation d'une couche d'accroche ; VI. dépôt de la couche finale de  $ZnO$ .

La répétition des cycles a été réalisée en tenant compte de deux paramètres : la densité de charges et le nombre de cycles. Au travers de ces deux études, il a été possible de réaliser une couche d'accroche répondant aux critères recherchés et d'identifier deux façons d'y parvenir. La première peut s'apparenter de loin à une méthode pulsée, la densité de charges (et par conséquent le temps) échangée à chaque cycle est très courte, ce qui nécessite un nombre de cycle élevé. Il faut par exemple 16 cycles de  $18 \text{ mC.cm}^{-2}$  pour obtenir une couche plutôt dense composée de grains orientés selon l'axe  $c$ . La seconde consiste à utiliser une densité de charges plus grande et à cycliser moins de fois. Ainsi, avec 6 cycles de  $66 \text{ mC.cm}^{-2}$ , la couche d'accroche obtenue est très couvrante et composée de grains de  $ZnO$  avec une orientation préférentielle selon l'axe  $c$  très marquée.

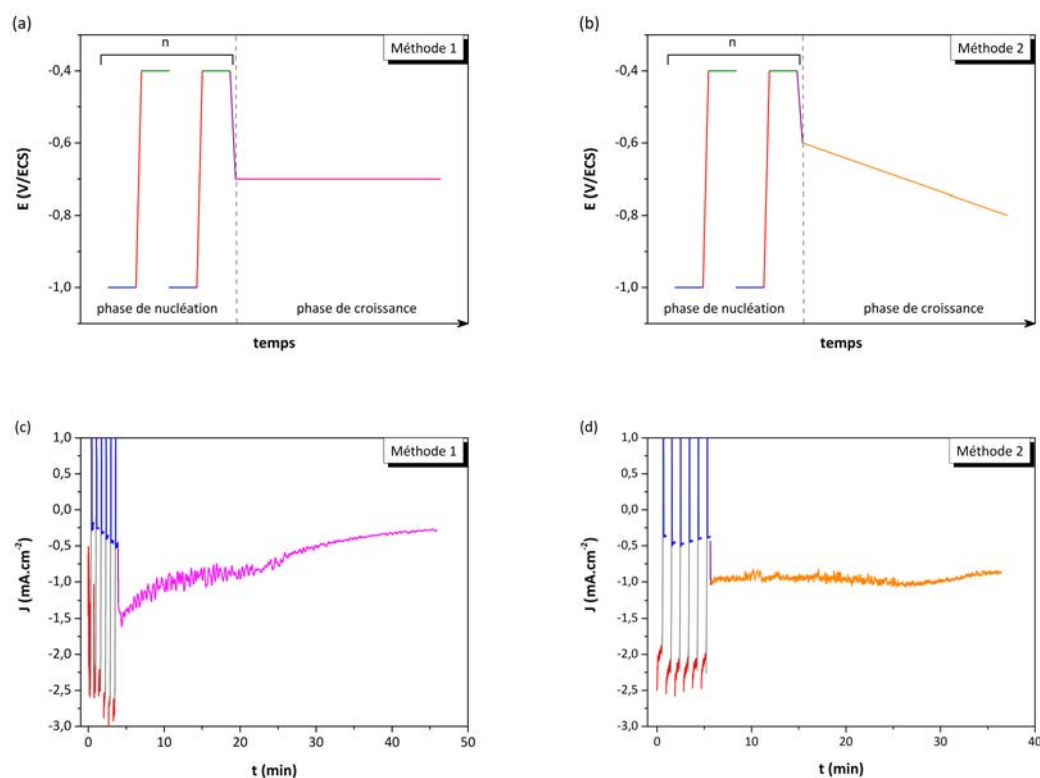
## 4.4. Optimisation du dépôt de la couche fenêtre sur petite surface

Afin d'éprouver la couche d'accroche mise au point dans la partie précédente, nous avons cherché à optimiser la croissance du  $ZnO$  sur celle-ci et ainsi avoir une couche fenêtre complète. Pour cela, nous avons étudié deux méthodes de dépôt pour appliquer le potentiel  $E_3$  et déposer le  $ZnO$  sur les substrats du ZSW : la première avec un balayage de potentiel et la seconde en imposant un potentiel fixe. L'influence de la couche d'accroche jointe à la méthode de croissance sera également étudiée. Cette dernière étape concluant la fabrication de la cellule solaire, les performances optoélectroniques et photovoltaïques de celles-ci sont alors mesurables.

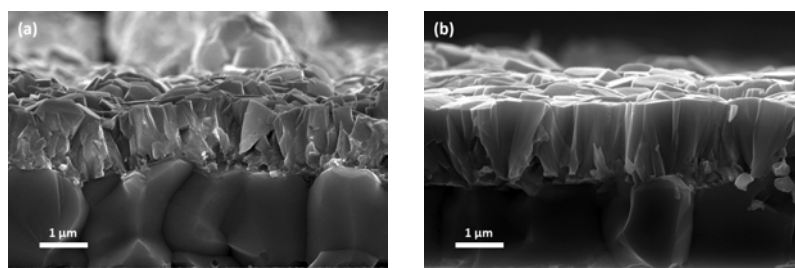
### 4.4.1. Méthode appliquée

Deux méthodes électrochimiques pour la croissance du  $ZnO$  ont été testées et sont représentées sur la **Figure 4.16**. La première, que nous dénommerons « Méthode 1 », consiste à appliquer un potentiel fixe de  $E_3 = -0,7 \text{ V}/ECS$ . Ce potentiel est choisi comme étant à la limite du plateau de diffusion de l'oxygène, avant la réduction de  $Zn^{2+}$ . Le chronoampérogramme de la **Figure 4.16c** montre l'évolution de la densité de courant au cours du temps une fois ce potentiel appliqué après le dépôt *in situ* de la couche d'accroche - les paramètres de cette dernière sont fixés à  $n = 6$  et  $Q_{tot} = 186 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Dans les premières minutes de l'application du potentiel, la densité de courant de réduction est comprise entre  $-1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$  mais diminue, en valeur absolue, au cours du temps. Au bout de 20 minutes de dépôt, la densité de courant de réduction diminue plus fortement et finit par atteindre environ  $-0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$  à la fin du dépôt. La densité de courant n'est donc pas stable au cours du temps, ce qui pourrait être dû à la croissance d'un film de  $ZnO$  de plus en plus résistif, limitant l'échange des électrons à l'interface substrat/électrolyte.

Ce phénomène pourrait être contourné par l'augmentation progressive du potentiel au cours du dépôt. Cela revient à effectuer un balayage de potentiel, illustré par la « Méthode 2 » sur la **Figure 4.16b**. Ce balayage est de préférence réalisé sur le plateau de diffusion de l'oxygène, entre  $-0,6$  et  $-0,8 \text{ V}/ECS$  avec un pas de  $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ . En débutant le dépôt à  $-0,6 \text{ V}/ECS$ , la densité de courant est plus élevée qu'à  $-0,7 \text{ V}/ECS$ , suggérant une croissance plus lente. Sur la **Figure 4.16d**, la densité de courant reste très stable à environ  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , contrairement à la méthode 1. La densité de charges imposée est ainsi atteinte plus rapidement : pour que la densité de charges visée de  $1,78 \text{ C.cm}^{-2}$  soit échangée, il a fallu environ 40 minutes avec la méthode 1 et environ 30 minutes avec la méthode 2.



**Figure 4.16. :** Représentations simplifiées (a,b) et chronoampérogrammes (c,d) des méthodes de synthèse envisagées pour le dépôt de la couche de  $ZnO$  sur la couche d'accroche. La phase de croissance peut se faire à un potentiel fixe de  $-0,7 \text{ V/ECS}$  (a,c) ou avec un balayage de potentiel, entre  $-0,6$  et  $-0,8 \text{ V/ECS}$  à  $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$  (b,d).



**Figure 4.17. :** Microphotographies montrant les sections des échantillons terminés avec la méthode 1 (a) et la méthode 2 (b).

Morphologiquement, les films de  $ZnO$  obtenus respectivement pour chaque méthode sont très couvrants et compacts tels qu'ils apparaissent sur la **Figure 4.17**. La méthode 2 semble néanmoins permettre l'obtention de couches plus ordonnées et compactes que la méthode 1. Les colonnes de  $ZnO$  sont orientées perpendiculairement

au substrat avec une épaisseur d'environ 1300 nm dans le cas de la méthode 1 et 1500 nm pour la 2. Pour la densité de charges appliquée, l'épaisseur attendue est d'environ 1300 nm (selon l'Équation 4.8) mais le calcul ne tient pas compte de la couche d'accroche, dont l'épaisseur devrait être comprise entre 250 et 400 nm en considérant les résultats expérimentaux de la section précédente. Ce qui nous permet d'estimer un rendement faradique global du dépôt compris entre 75 et 85 % pour la méthode 1 et entre 88 et 95 % pour la méthode 2.

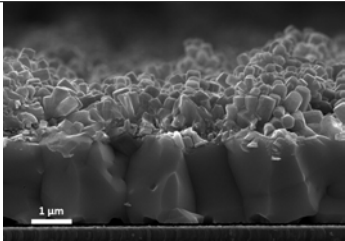
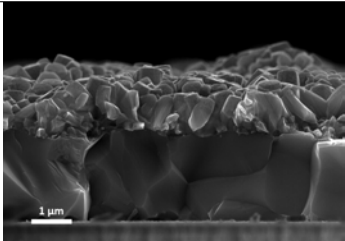
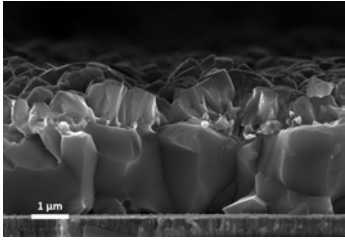
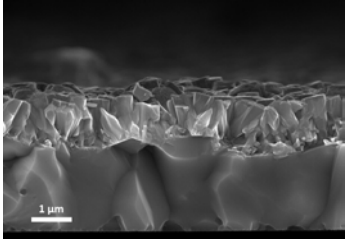
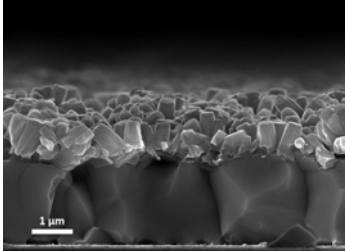
Avec un rendement faradique élevé, un temps de dépôt relativement court, avec une vitesse de dépôt de  $0,04 \mu m.min^{-1}$ , et une stabilité apparente de la densité de courant au cours du temps conduisant à la formation d'un film mince compact et couvrant, il apparaît que la méthode de dépôt numéro 2 - utilisant un balayage de potentiel - est très prometteuse.

#### 4.4.2. Influence de la couche d'accroche

En identifiant la méthode de dépôt par balayage de potentiel comme étant particulièrement bien adaptée à la croissance de la couche de  $ZnO$ , nous avons cherché à étudier l'influence que peut avoir la couche d'accroche sur la morphologie de la couche fenêtre et les propriétés optoélectroniques de la cellule solaire. Ainsi, les densités de charges imposées pour chaque cycle et le nombre de cycles sont les mêmes que ceux définis par l'Équation 4.7. La couche finale de  $ZnO$  a été déposée par balayage de potentiel entre -0,6 et -0,8 V/ECS de telle sorte qu'une densité de charges de  $666 mC.cm^{-2}$  soit échangée. De ce fait, le dépôt de cette couche est plus court et le potentiel final de -0,8 V/ECS jamais atteint. En effet, le dépôt ne dure qu'environ 12 minutes et se termine aux environs de -0,68 V/ECS.

##### 4.4.2.1. Analyse morphologique

La **Figure 4.18** montre la morphologie des films de  $ZnO$  obtenus en fonction des paramètres utilisés pour la croissance de la couche d'accroche. L'importance du cyclage pour la couche d'accroche est parfaitement perceptible lorsque les micrographies sont comparées avec celle où un seul cycle de densité de charges  $Q_1$  est employé. Pour ce cas de figure, la couche de  $ZnO$  est très désordonnée, les colonnes ne sont pas compactes et pointent dans toutes les directions. Nous avons étudié l'aspect obtenu pour  $Q_6$ ,  $Q_8$  et  $Q_{16}$  et poursuivi le fractionnement de la charge totale jusqu'à  $Q_{32}$ . Pour ces différents cas, la couche de  $ZnO$  obtenue est épaisse d'environ  $1 \mu m$  - montrant par là le contrôle fin que permet la méthode 2 sur le dépôt - dense et couvrante. La compacité du film semble s'accroître avec le fractionnement de la charge et l'augmentation du nombre de cycles.

Fraction de Charge	Section	Fraction de Charge	Section
$Q_1$		$Q_{16}$	
$Q_6$		$Q_{32}$	
$Q_8$		$Q_1 = 288 \text{ mC.cm}^{-2}$ $Q_6 = 48 \text{ mC.cm}^{-2}$ $Q_8 = 36 \text{ mC.cm}^{-2}$ $Q_{16} = 18 \text{ mC.cm}^{-2}$ $Q_{32} = 9 \text{ mC.cm}^{-2}$	

**Figure 4.18.:** Série de micrographies montrant la section de la couche de  $ZnO$  déposée en fonction de la densité de charges imposée par cycle lors de la croissance *in situ* de la couche d'accroche. La couche d'accroche est déposée pour  $Q_{tot} = 288 \text{ mC.cm}^{-2}$  tandis que la couche de  $ZnO$  finale est déposée par balayage de potentiel pour  $Q = 666 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

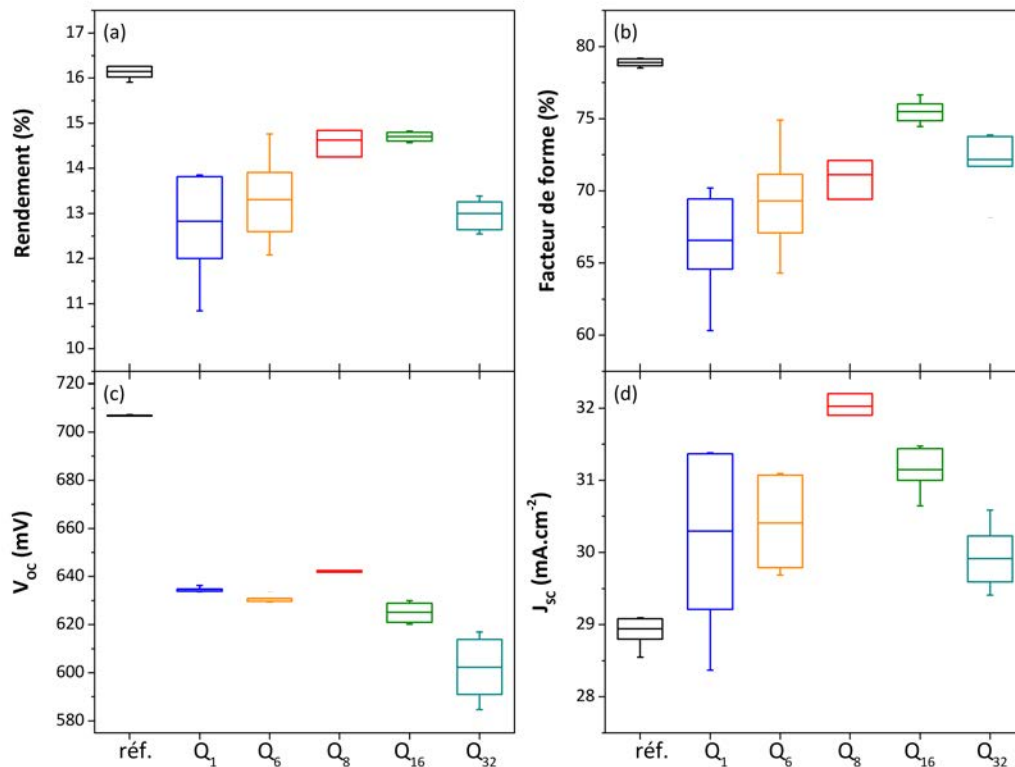
#### 4.4.2.2. Caractéristiques optoélectroniques et photovoltaïques des cellules solaires

Un moyen d'évaluer la pertinence et l'intérêt des méthodes mises au point jusqu'alors est de caractériser les cellules solaires terminées par le contact avant de  $ZnO$  électro-déposé. Les échantillons se présentent comme sur la **Figure 4.19** : ils comportent entre 6 et 8 cellules de  $0,5 \text{ cm}^2$  surmontées d'une grille métallique. Nous avons mesuré les caractéristiques courant-tension des différents échantillons et répertorié sous forme graphique sur la **Figure 4.20** les valeurs enregistrées de rendement, facteur de forme, potentiel de circuit-ouvert  $V_{OC}$  et densité de courant de court-circuit  $J_{SC}$  en les comparant à celles obtenues avec un échantillon référence dont la couche fenêtre de  $ZnO$  est déposée par pulvérisation cathodique. De manière générale, chaque

échantillon est fonctionnel - après l'étape de recuit à 150°C pendant 30 min - et permet d'atteindre des performances supérieures à 12 % de rendement. Plusieurs tendances peuvent être identifiées.



**Figure 4.19. :** Aperçu d'un échantillon du ZSW complété par une couche fenêtre électrodéposée et une grille métallique.



**Figure 4.20.:** Performances photovoltaïques : rendements (a), facteurs de forme (b), potentiels de circuit ouvert (c) et densités de courant de court-circuit (d) en fonction de la densité de charges échangée par cycle lors du dépôt de la couche d'accroche. Ces résultats sont obtenus pour des cellules de 0,5 cm<sup>2</sup> (avec grille métallique) sur des substrats CIGS/CdS fournis par le ZSW et comparés à une référence terminée par pulvérisation cathodique.



En considérant la **Figure 4.20a**, les rendements qui y sont présentés tendent à augmenter à mesure que la densité de charges par cycle diminue mais atteignent un maximum de 14,8 % avant de chuter à  $Q_{32}$ . La disparité des performances entre les cellules est très réduite pour  $Q_8$  et  $Q_{16}$ , ce qui montre une bonne homogénéité du dépôt. En revanche, elle l'est beaucoup moins pour  $Q_1$ , ce qui semble cohérent avec les observations MEB réalisées précédemment - et cela se répercute également sur les autres paramètres.

La tendance suivie par le facteur de forme sur la **Figure 4.20b** est similaire à celle observée pour les rendements, il augmente à mesure que les cycles sont de plus en plus courts, signe que la couche devient plus compacte, entraînant une diminution de la résistance latérale répartie. Les valeurs moyennes du facteur de forme données dans le **Tableau 4.3** montrent bien cette évolution, il est de 66,6 % pour une couche peu ordonnée et augmente au-delà de 70 %, avec un maximum à 75 % pour  $Q_{16}$ .

En revanche, la diminution de la densité de charges par cycle et la multiplication de leur nombre affectent le  $V_{OC}$  comme le montre la **Figure 4.20c**. Celui-ci reste homogène, stable et assez élevé - bien qu'inférieur d'environ 70 mV à la référence munie d'une couche fenêtre déposée par pulvérisation cathodique - pour les échantillons dont la couche d'accroche ne bénéficie pas d'un cyclage trop important. Lorsque le nombre de cycles passe à 16 ou 32, le potentiel de circuit ouvert perd en homogénéité sur l'échantillon et sa valeur moyenne diminue.

Sur la **Figure 4.20d**, la densité de courant de court-circuit, quant à elle, prend des valeurs oscillant entre 30 et 31  $mA.cm^{-2}$ , avec un maximum à 32  $mA.cm^{-2}$  pour  $Q_8$ . Ces valeurs élevées suggèrent une grande transparence du matériau électrodéposé, comme nous l'avons démontré au chapitre 3, malgré une épaisseur relativement importante. En revanche, la disparité dans les mesures du  $J_{SC}$  de chaque échantillon indique une possible inhomogénéité de la couche, soit en épaisseur, soit dans sa morphologie.

**Table 4.3. :** Comparaison entre les performances moyennes de cellules solaires de 0,5 cm<sup>2</sup> à base de CIGS co-évaporé terminées par une couche fenêtre de ZnO électrodéposée en fonction de la densité de charges Q imposée par cycle pour la croissance *in situ* de la couche d'accroche.

	$Eff.$ (%)	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ ( $mA.cm^{-2}$ )	$FF$ (%)
$i-ZnO/ZnO:Al$	16,1	707	28,9	78,9
$Q_1$	12,8	634,6	30,3	66,6
$Q_6$	13,3	630,8	30,4	69,3
$Q_8$	14,6	642,1	32,0	71,1
$Q_{16}$	14,7	625,2	31,1	75,5
$Q_{32}$	13,0	602,3	29,9	72,2

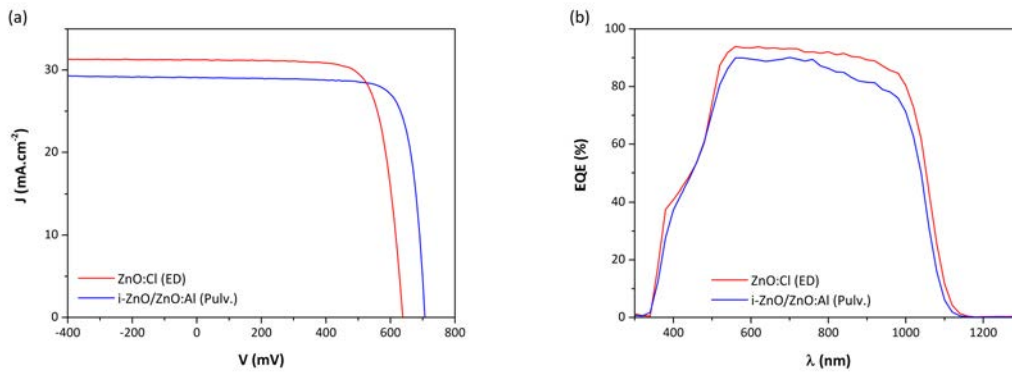
Pour résumer cette étude, l'application d'un potentiel modulé à l'issue de la synthèse

*in situ* d'une couche d'accroche déposée de telle sorte que le nombre de cycles ne soit pas trop élevé permet d'atteindre des performances photovoltaïques intéressantes, restant encore à être optimisées.

#### 4.4.3. Performances photovoltaïques records avec un ZnO électrodéposé

Dans cette section sont présentées les performances records obtenues sur petite surface avec un absorbeur CIGS co-évacué surmonté d'une couche tampon de *CdS* (fourni par le ZSW). La couche d'accroche a été déposée en utilisant une densité de charges par cycle égale à  $Q_6$ , soit  $48 \text{ mC.cm}^{-2}$  et  $n = 6$ , tandis que le balayage en potentiel effectué selon la méthode 2 pour le dépôt de la couche de *ZnO* principale l'a été pour une densité de charges  $Q = 1,1 \text{ C.cm}^{-2}$ , soit une épaisseur théorique supérieure à celle estimée à la section précédente. Ici, la couche est épaisse d'environ  $1,3 \mu\text{m}$ .

Les caractéristiques courant-tension réalisées sur les cellules sont présentées sur la **Figure 4.21a** et les paramètres regroupés dans le **Tableau 4.4**. Le facteur de forme élevé de 75 % - autant en moyenne qu'en valeur maximale - est un indicateur de la bonne compacité du film, ou du moins de sa faible résistance de couche, due à l'augmentation de l'épaisseur. Cela permet d'atteindre un rendement record de 15 % sur une surface de  $0,5 \text{ cm}^2$  avec un  $V_{OC}$  de  $638 \text{ mV}$  et un  $J_{SC}$  de  $31,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Ces performances restent bien inférieures à celles mesurées dans le cas où la couche fenêtre est composée de *i-ZnO* et *ZnO : Al* et déposée par pulvérisation cathodique, particulièrement la valeur du  $V_{OC}$ , qui est alors de  $707 \text{ mV}$ .



**Figure 4.21.** : Performances optoélectroniques de cellules photovoltaïques de  $0,5 \text{ cm}^2$  à base de CIGS co-évacué terminées par une couche fenêtre électrodéposée ou pulvérisée. (a) Caractéristiques courant-tension records ; (b) réponse spectrale.

Sur la **Figure 4.21b**, les mesures de réponse spectrale (ou EQE : *External Quantum Efficiency*), qui établissent le rapport entre le nombre de charges électroniques

collectées et le nombre de photons incidents, montrent qu'entre 500 et 1000 nm le  $ZnO$  électrodéposé permet la conversion de davantage de photons, indiquant que le matériau est plus transparent que la bi-couche pulvérisée. L'intégration de l'aire sous la courbe permet de déterminer le  $J_{SC}$  de la cellule et montre qu'il est supérieur dans le cas du  $ZnO$  électrodéposé, confirmé par les mesures de caractéristiques courant-tension.

**Table 4.4. :** Comparaison entre les performances maximales et moyennes de cellules solaires de  $0,5 \text{ cm}^2$  à base de CIGS co-évaporé terminées par une couche fenêtre électrodéposée de  $ZnO:Cl$  et une bi-couche déposée par pulvérisation cathodique de  $i-ZnO$  et  $ZnO:Al$ .

		$Eff.$ (%)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $mA.cm^{-2}$ )	$FF$ (%)
$i-ZnO/ZnO:Al$	(max.)	16,3	707	29,1	79,1
$i-ZnO/ZnO:Al$	(moy.)	16,1	707	28,9	78,9
$ZnO:Cl$	(max.)	15,0	638	31,2	75,1
$ZnO:Cl$	(moy.)	14,7	638	30,7	75,0

#### 4.4.4. Discussion

Dans cette partie, nous avons mis en pratique les informations tirées des résultats obtenus sur l'étude de la nucléation sur un substrat CIGS/ $CdS$  et cherché à déposer une couche compacte d'oxyde de zinc. Pour cela, deux approches ont été évoquées. La première consiste à appliquer, à l'issue de la formation de la couche d'accroche, un potentiel fixe tandis que la seconde prévoit une évolution progressive du potentiel dans le temps afin de garder une vitesse de dépôt constante. C'est cette seconde méthode qui a été retenue et développée dans les études qui ont suivi pour mettre au point la couche fenêtre électrodéposée de la cellule solaire. De plus, nous avons montré l'intérêt représenté par la couche d'accroche pour l'obtention de performances élevées. Ainsi, dans le cas où la densité de charges totale de la couche d'accroche est de  $288 \text{ mC.cm}^{-2}$ , diviser  $Q_{tot}$  entre 6 et 16 permet d'obtenir de hauts rendements, proches de 15 %.

À l'heure actuelle, l'un des enjeux de la filière CIGS est de s'affranchir de la couche tampon de sulfure de cadmium, élément toxique et dangereux pour l'environnement, en la remplaçant par un autre semi-conducteur non-toxique. Le  $ZnS$  est l'un de ces candidats, avec lequel de hautes performances ont déjà été atteintes [34, 35]. C'est pourquoi, nous avons tenté, en marge du projet européen NOVAZOLAR d'électrodéposer du  $ZnO$  sur cette couche tampon. Un rendement record de 14,3 % a ainsi pu être obtenu sur une cellule de  $0,5 \text{ cm}^2$ , ce qui constitue une performance encourageante pour l'obtention de cellule solaire dont le bloc avant, sans cadmium, est entièrement réalisé par des procédés atmosphériques. Nous donnons le détail des résultats de l'étude en Appendice B.

Le cœur du sujet reste le transfert sur grande surface du procédé qui, malgré les bons résultats obtenus sur petites surfaces, n'a pas encore été abordé. L'augmentation d'échelle demande une adaptation des différents paramètres expérimentaux mais également une adaptation matérielle des moyens d'essais. Nous abordons cet aspect dans la section suivante.

## 4.5. Étude du transfert industriel du procédé d'électrodépôt de ZnO

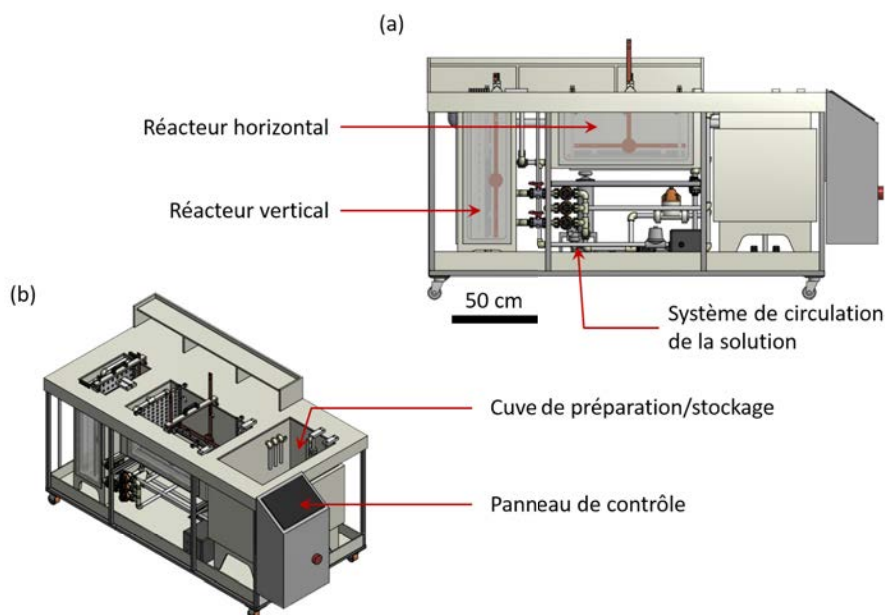
L'oxyde de zinc directement électrodéposé sur la couche tampon de la cellule solaire en couches minces constitue une avancée dans la simplification des étapes de production des cellules photovoltaïques de type CIGS. Le matériau électrodéposé est fonctionnel et permet d'atteindre des performances photovoltaïques intéressantes. Elles demeurent certes inférieures à celles obtenues avec une couche fenêtre réalisée par pulvérisation cathodique mais sont suffisamment prometteuses pour qu'une étude de transfert sur grande surface soit menée.

### 4.5.1. Dispositif expérimental

Pour cela, a été conçu, dans le cadre du projet PVCIS financé par l'ADEME, un prototype de réacteur de grande contenance pouvant accueillir des substrats de grandes dimensions pouvant mesurer jusqu'à 30 x 60 cm<sup>2</sup>. La **Figure 4.22** présente les plans de conception du dispositif expérimental réalisé par la société AZ équipements.

L'ensemble contient trois cuves : une de préparation et de stockage et deux destinées aux dépôts. La cuve de préparation permet le stockage de la solution électrolytique, elle y est chauffée à l'aide d'un thermoplongeur en spirale posé au fond de la cuve. Une arrivée d'oxygène reliée à un système de diffuseur microporeux assure sa saturation en O<sub>2</sub>. Un système d'agitation en circuit fermé permet un brassage du fluide. L'évaporation de la solution est limitée par l'ajout dans le bain de palets flottants à sa surface.

Deux réacteurs, équipés de parois transparentes en polycarbonate, ont été pensés pour étudier plusieurs configurations pour le dépôt, l'un est horizontal, l'autre vertical. Notre travail s'est essentiellement porté sur l'étude dans le réacteur vertical du fait de sa configuration similaire à celle du petit réacteur décrit au chapitre 2. De plus, les essais - dont nous ne discuterons pas dans le présent travail - réalisés dans le réacteur horizontal ont soulevé quelques difficultés que nous n'avons pas pu résoudre.

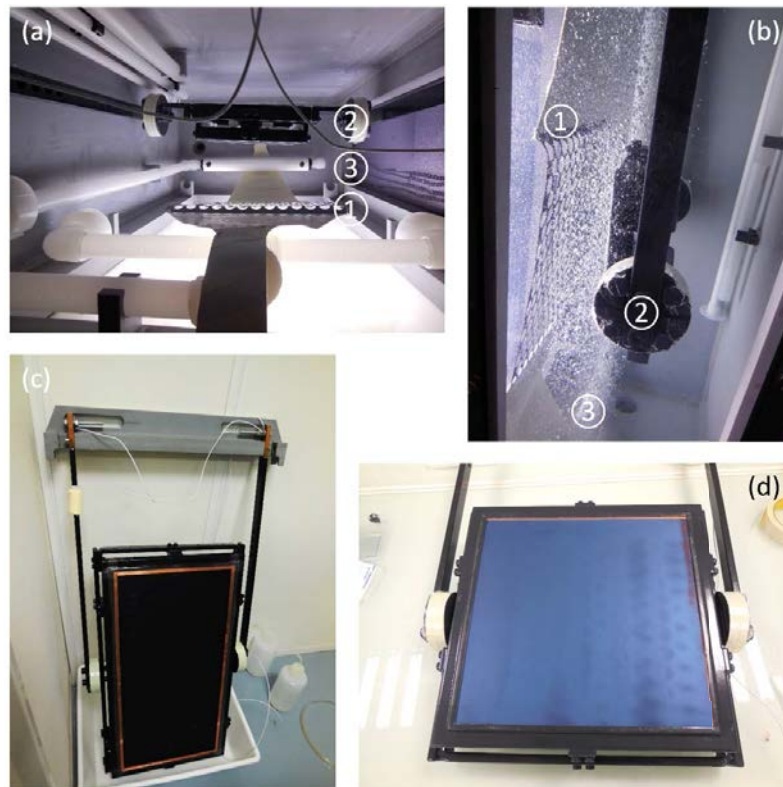


**Figure 4.22.** : Plans de conception, réalisés par AZ équipements, du prototype de réacteur de dépôt électrochimique pour grandes surfaces : (a) vue latérale; (b) vue en trois dimensions.

La solution est introduite dans le réacteur depuis la cuve de préparation via un système de conduites en PVDF (polyfluorure de vinylidène) et d'une pompe. Un système de trop-plein assure un volume constant de solution dans le réacteur et permet sa recirculation vers la cuve de stockage.

Malgré l'augmentation d'échelle, les composantes de la cellule électrochimique restent les mêmes que sur petite surface (**Figure 4.23a**). Une électrode au calomel saturée en  $KCl$ , placée dans une allonge, est utilisée comme référence tandis qu'une plaque de zinc perforée de  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  sert de contre-électrode. Le substrat de  $CIGS/CdS$  sert quant à lui d'électrode de travail. Il est placé dans un cadre métallique en titane fixé à des barres de cuivre (**Figure 4.23c et d**). Ce porte-échantillon en métal massif plongeant dans la solution, il est isolé électriquement par un revêtement hallar (Ethylène ChloroTriFluoroEthylène). Enfin, le bullage d'oxygène peut se faire directement dans le réacteur grâce à un microporeux installé au fond de la cuve qui permet également, via le flux de bulles, d'agiter le bain (**Figure 4.23b**).

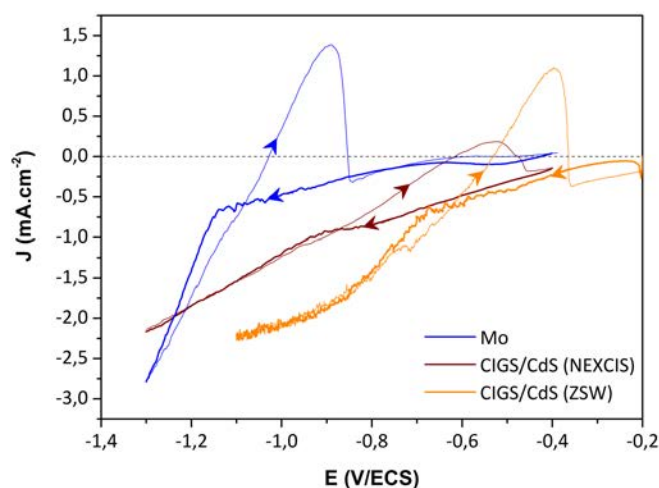
Le dépôt est contrôlé à l'aide d'un potentiostat Bio-Logic SP-150 équipé d'un *booster* VMP3B-10 (10 A / 20 V) - en prévision d'un ampérage élevé - et piloté par ordinateur via le logiciel EC-Lab.



**Figure 4.23.** : Photographies illustrant différents éléments constitutifs du réacteur dédié aux grandes surfaces. (a) vue de dessus de la cellule électrochimique à vide ; (b) vue latérale de la cellule en cours de dépôt avec 1. contre-électrode en zinc, 2. électrode de travail, 3. agitation ; (c) porte-substrat 30 x 60 cm<sup>2</sup> avec échantillon après électrodépôt de la couche de *ZnO* ; (d) porte-substrat 30 x 30 cm<sup>2</sup> avec échantillon avant le dépôt de la couche fenêtre.

#### 4.5.2. Développement du procédé sur grande surface

Les études de développement et d'optimisation ont été réalisées sur des substrats 15 x 15 cm<sup>2</sup> fournis dans le cadre d'une collaboration avec NEXCIS. Dans cette section, nous abordons uniquement les résultats finaux de ces études. Le matériau absorbeur de NEXCIS à base de CIGS est synthétisé par un plaquage électrochimique successif des éléments métalliques que sont le cuivre, l'indium et le gallium avant d'être recuit sous atmosphère de soufre et/ou sélénium. Ce procédé de synthèse diffère du procédé de co-évaporation choisi par le ZSW, par conséquent les propriétés du semi-conducteur de type *p* sont donc différentes - comme le montre la comparaison des réponses spectrales présentée en section B.2 de l'Appendice B - et peuvent entraîner des variations dans les conditions expérimentales à appliquer.



**Figure 4.24. :** Comparaison des voltammogrammes réalisés dans une solution électrolytique saturée en oxygène contenant  $[Zn^{2+}] = 5$  mM et  $[Cl^-] = 150$  mM à  $75^\circ C$  sur différents substrats : molybdène (Mo), CIGS/CdS (NEXCIS) et CIGS/CdS (ZSW). Dans le cas du CIGS/CdS, les mesures sont effectuées sous éclairage. Les balayages aller respectifs sont figurés en gras.

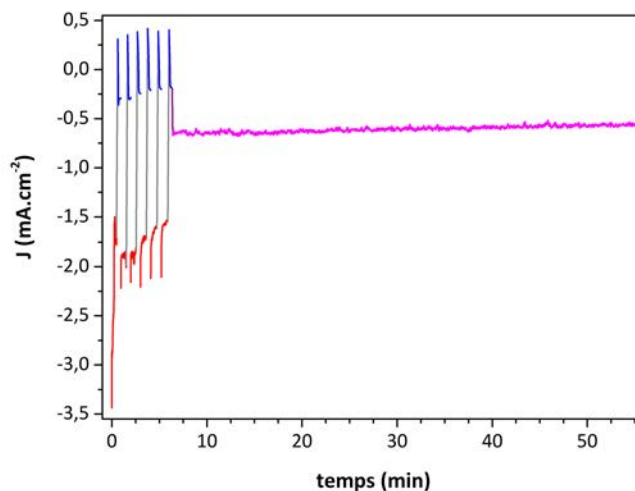
Sur la **Figure 4.24** sont comparés les voltammogrammes enregistrés par voltamétrie cyclique sur les différents substrats utilisés au cours de cette thèse. Ceux du molybdène et du CIGS/CdS du ZSW ont été présentés précédemment (voir section 3.2 et section 4.2) et figurent ici comme éléments de comparaison avec celui du CIGS/CdS de NEXCIS. Celui-ci montre une allure différente de celle obtenue pour un substrat du ZSW, impliquant une modification des potentiels de réduction des espèces présentes en solution. Le décalage du potentiel rédox du zinc pourrait être expliqué par une modification de l'alignement des bandes d'énergie des deux absorbeurs liés à la composition respective des absorbeurs. La largeur de bande interdite du CIGS électrodéposé par NEXCIS étant inférieure - 1,0 eV contre 1,15 eV pour le CIGS co-évaaporé du ZSW - la surtension existant entre le potentiel rédox du zinc et le potentiel de la bande de conduction sera plus importante, d'où un potentiel plus négatif.

Ce comportement spécifique au substrat nous contraint à adapter les paramètres du dépôt en fonction du type d'électrode de travail que nous utilisons. En revanche, la méthode de dépôt suivie est similaire à celle développée sur petite surface, une couche d'accroche est déposée *in situ* pour faciliter la croissance de la couche d'oxyde de zinc, seuls les potentiels appliqués sont modifiés.

Ainsi, en reprenant la démarche précédente dans la constitution d'un cycle, le potentiel appliqué pour la réduction du zinc est  $E_1 = -1,3$  V/ECS, le balayage en potentiel jusqu'à  $E_2 = -0,5$  V/ECS se fait à  $100$  mV.s<sup>-1</sup> pour l'étape d'oxydation



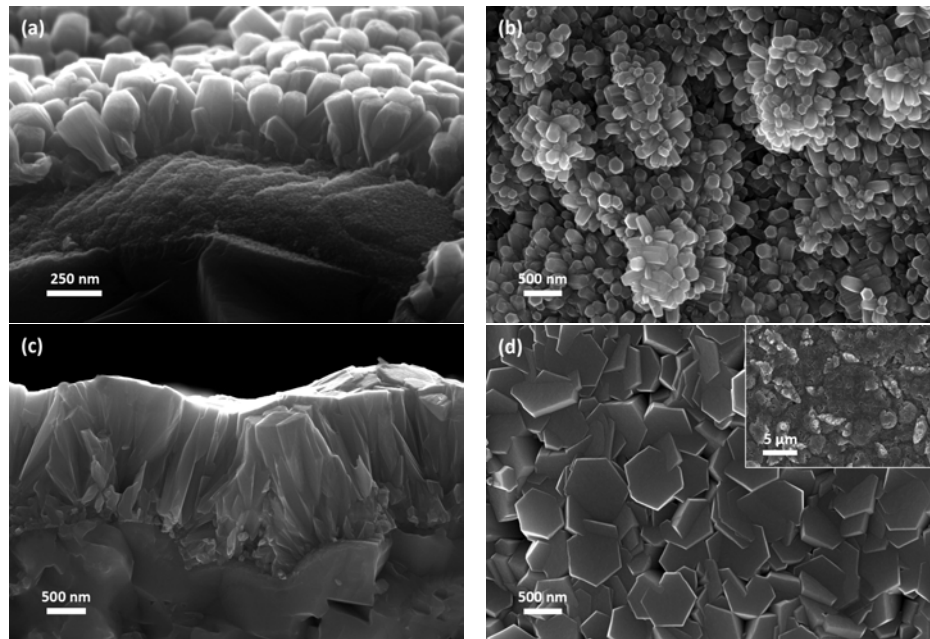
puis se maintient à  $E_2$  pendant une vingtaine de secondes. Le nombre de cycles est de  $n = 6$  comme le montre la **Figure 4.25**, ce qui permet d'obtenir la couche d'accroche dense et bien orientée, montrée sur les microphotographies de la **Figure 4.26a** et **b**, d'environ 300 nm d'épaisseur.



**Figure 4.25.** : Chronoampérogramme enregistré lors du dépôt sur un substrat 15 x 15 cm<sup>2</sup> de CIGS/*CdS* de NEXCIS.

Contrairement à l'étude sur petite surface, nous n'imposons pas un balayage de potentiel pour la croissance de la couche finale de *ZnO*. Dans cet exemple, le potentiel  $E_3$  est fixe et appliqué à -0,8 V/*ECS*. La densité de courant enregistrée et montrée sur la **Figure 4.25** est relativement stable vers -0,65  $\text{mA.cm}^{-2}$ , permettant de faire croître en moins d'une heure une couche de *ZnO* très compacte et parfaitement couvrante, comme l'illustre la **Figure 4.26c** et **d**. Les grains forment de larges colonnes hexagonales très jointives, répondant aux caractéristiques morphologiques recherchées. Toutefois, il est bon de préciser qu'il a été systématiquement observé à la surface des échantillons des amas de *ZnO* à l'orientation singulière comme le montre l'encart de la **Figure 4.26d** et la micrographie de la **Figure C.1a** de l'Appendice C qui présente de manière originale l'un de ces amas. Ils pourraient être considérés comme la forme d'une reprise de croissance à la surface du *ZnO* une fois que celui-ci recouvre parfaitement le substrat.





**Figure 4.26. :** Vues micrographiques de la couche d'accroche (a,b) et de la couche finale de  $ZnO$  (c,d) électrodéposées successivement sur un substrat de CIGS/ $CdS$  fourni par NEXCIS de  $15 \times 15 \text{ cm}^2$ .

Ces formes inhabituelles pour du  $ZnO$  n'ont pas semblé problématiques pour la caractérisation des cellules solaires et l'obtention de performances photovoltaïques intéressantes comme nous allons le voir dans la partie suivante.

### 4.5.3. Caractérisations optoélectroniques et photovoltaïques des cellules solaires

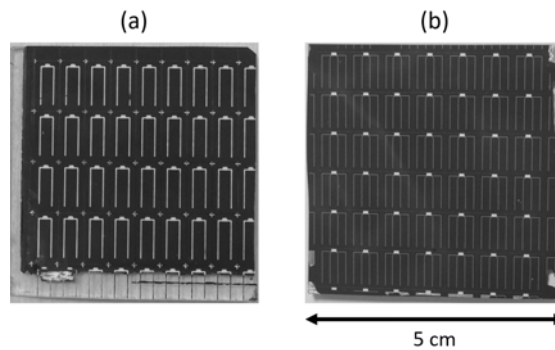
Les essais de dépôt sur grandes surfaces ont débuté sur des substrats de  $15 \times 15 \text{ cm}^2$ , sur lesquels a été appliquée la méthode décrite précédemment permettant d'obtenir un film d'oxyde de zinc à l'aspect compact et couvrant en moins d'une heure avec une vitesse de croissance d'environ  $1,4 \mu\text{m.h}^{-1}$ , soit  $0,024 \mu\text{m.min}^{-1}$ . Bien que l'étape primordiale consistant à déposer le  $ZnO$  de manière adéquate semble être franchie - même si certains aspects restent à être optimisés - il est important de confronter le matériau à sa fonction de couche fenêtre de la cellule solaire et de comparer ses performances à celles de son équivalent déposé par un procédé sous vide.

Dans l'étude matériau réalisée au chapitre 3, nous avons vu que la résistivité du  $ZnO$  électrodéposé est supérieure à celle du  $ZnO : Al$  et doit être compensée par une augmentation de l'épaisseur de la couche de  $ZnO$ , ce que nous avons considéré avec un film dont l'épaisseur est comprise entre 1200 et 1400 nm, et une amélioration de la collecte des charges par l'utilisation d'un contact métallique de géométrie adaptée.

#### 4.5.3.1. Influence de la géométrie du contact métallique

Le défaut majeur du  $ZnO$  électrodéposé réside dans sa résistance latérale plus élevée que celle du  $ZnO:Al$  déposé par pulvérisation cathodique. Sur les performances photovoltaïques, cela se remarque principalement sur la valeur assez basse du facteur de forme, généralement proche de 60 %. Cela montre que la prise de contact direct sur le TCO dans le cas du  $ZnO$  électrodéposé n'est pas adaptée et qu'une « aide » peut être nécessaire pour améliorer la collecte des charges. L'utilisation d'une grille métallique de géométrie adaptée comme vecteur de collecte est une solution pouvant y contribuer.

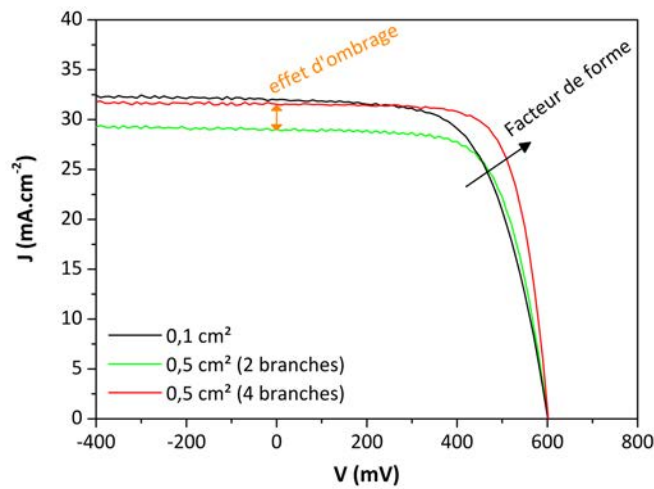
Dans cette étude, les deux motifs de grille testés sont montrés sur la **Figure 4.27**. Le premier est utilisé pour des cellules de  $0,5 \text{ cm}^2$  et se compose de deux branches reliées entre elles par un plot, d'environ 350 nm d'épaisseur. Le second est également utilisé pour des cellules de  $0,5 \text{ cm}^2$  mais se compose de quatre branches beaucoup plus fines d'environ 3250 nm. Dans les deux cas, la grille métallique est déposée par évaporation de  $Ni-Al$  comme évoqué au chapitre 2.



**Figure 4.27.** : Représentations des grilles utilisées pour la prise de contact sur la couche fenêtre. (a) grille à deux branches ; (b) grille à quatre branches.

Pour évaluer l'influence de ces configurations, les mesures avec des contacts différents ont été réalisées sur trois échantillons de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  extraits du même échantillon d'origine de  $15 \times 15 \text{ cm}^2$ . La **Figure 4.28** et le **Tableau 4.5** montrent l'évolution des performances photovoltaïques des échantillons en fonction du type de contact. Dans la configuration classique, où seule une gravure mécanique délimite des cellules de  $0,1 \text{ cm}^2$ , le facteur de forme est de l'ordre de 60 %. L'augmentation de la surface à  $0,5 \text{ cm}^2$  et l'apposition d'une grille métallique à deux branches comme point de contact a pour premier effet une augmentation du facteur de forme, celui-ci passe à environ 67 %. Cette évolution est due à une meilleure répartition dans la collecte des charges du fait de la réduction du trajet maximum d'un électron avant d'être collecté. En revanche, la grille couvre une partie du matériau, ce qui revient à perdre une partie de la surface active de la cellule. En conséquence de cet ombrage, une diminution de la densité de courant est observée. En comparant les valeurs de  $J_{SC}$

mesurées au simulateur solaire et celles déterminées par EQE (non montrées ici), il est possible d'estimer la perte due à l'ombrage. Pour un contact à deux branches, elle est de l'ordre de 10-12 %, ce qui correspond également au rapport des surfaces. En optimisant la géométrie du contact, il est possible de réduire cet effet d'ombrage à 3-4 % avec une grille à quatre branches. La densité de courant est alors proche de celle d'une cellule sans contact et la collecte des charges s'en trouve améliorée, ce qui se traduit par une amélioration du facteur de forme qui dépasse 70 %, comme l'illustre la **Figure 4.28**. L'utilisation d'une grille à la géométrie optimisée et adaptée à la collecte des charges permet de faire un saut dans les performances réelles de la cellule solaire.



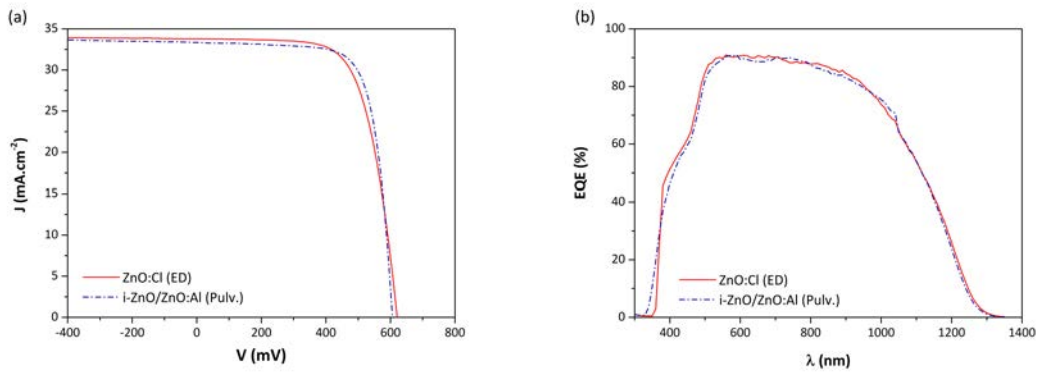
**Figure 4.28.** : Caractéristiques courant-tension de cellules solaires à base de CIGS mesurées en fonction de la géométrie du contact.

**Table 4.5.** : Performances moyennes et maximales de cellules solaires à base de CIGS mesurées en fonction de la géométrie du contact issues de la Figure 4.28.

Surface	$Eff.$ (%)	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$FF$ (%)
0,1 cm <sup>2</sup> (max.)	11,88	0,601	32,0	61,8
0,1 cm <sup>2</sup> (moy.)	11,50	0,598	31,6	60,8
0,5 cm <sup>2</sup> - 2 branches (max.)	11,81	0,601	29,1	67,5
0,5 cm <sup>2</sup> - 2 branches (moy.)	11,58	0,598	29,0	66,8
0,5 cm <sup>2</sup> - 4 branches (max.)	13,71	0,602	31,6	72,2
0,5 cm <sup>2</sup> - 4 branches (moy.)	13,2	0,598	31,3	70,6

#### 4.5.3.2. Performances photovoltaïques records

En combinant les différentes informations tirées des études précédentes, à savoir : la méthode de dépôt, l'épaisseur de la couche et la prise de contact, il est possible de tirer le maximum du matériau. Ainsi, les **Figure 4.29a** et **Figure 4.29b** présentent respectivement les caractéristiques courant-tension et la réponse spectrale de la cellule record obtenue sur un absorbeur NEXCIS et terminée par une couche fenêtre de *ZnO* électrodéposé, constituant un empilement de couches minces entièrement réalisé par des procédés atmosphériques. Ces performances sont comparées à une référence complétée par la bi-couche déposée par pulvérisation cathodique de *i-ZnO/ZnO:Al* et répertoriées dans le **Tableau 4.6**.



**Figure 4.29.** : Performances optoélectroniques de cellules photovoltaïques de 0,5 cm<sup>2</sup> à base de CIGS électrodéposé terminées par une couche fenêtre électrodéposée ou pulvérisée. (a) Caractéristiques courant-tension ; (b) réponse spectrale.

**Table 4.6.** : Comparaison entre les performances maximales et moyennes de cellules solaires de 0,5 cm<sup>2</sup> à base de CIGS électrodéposé terminées par une couche fenêtre électrodéposée et la bi-couche déposée par pulvérisation cathodique.

	<i>Eff.</i> (%)	<i>V<sub>OC</sub></i> (mV)	<i>J<sub>SC</sub></i> (mA.cm <sup>-2</sup> )	<i>FF</i> (%)
<i>i-ZnO/ZnO:Al</i> (max.)	14,9	605	33,3	73,8
<i>i-ZnO/ZnO:Al</i> (moy.)	14,4	600	33,4	72,0
<i>ZnO:Cl</i> (max.)	14,3	621	33,8	68,0
<i>ZnO:Cl</i> (moy.)	13,8	616	33,8	66,5

La réponse spectrale des échantillons de la **Figure 4.29b** montre que les courbes du rendement quantique se superposent avec un maximum de 90% dans le visible, démontrant la grande transparence des deux matériaux. Dans l'UV, le *ZnO* puis le *CdS* de la couche tampon absorbent une partie de la lumière incidente. Dans

cette zone, la courbe correspondant au  $ZnO$  électrodéposé coupe l'axe des abscisses à une longueur d'onde plus élevée que la courbe du  $ZnO:Al$ . Ce décalage provient de la différence d'énergie de bande interdite entre les deux types de matériaux, celle du  $ZnO$  dopé à l'aluminium étant plus élevée que celle du  $ZnO$  électrodéposé. L'intégration de la surface des courbes donne accès à la densité de courant pouvant être générée par la cellule. Elle est respectivement de  $34,6 \text{ mA.cm}^{-2}$  et de  $34,4 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour la cellule terminée par électrodépôt et par pulvérisation cathodique.

Les performances optoélectroniques - records et moyennes - des deux types d'échantillon coïncident et sont très proches mais celles mesurées avec une face avant électrodéposée demeurent encore légèrement inférieures. Le facteur de forme élevé enregistré dans le cas d'un  $ZnO:Al$  est directement lié à sa faible résistivité qui, nous l'avons vu au chapitre 3, est plus élevée d'un facteur 4 dans le cas du  $ZnO:Cl$ . Cependant, le  $V_{OC}$  est plus élevé malgré l'absence de  $ZnO$  intrinsèquement dopé.

Un rendement photovoltaïque record de 14,3 % est obtenu pour la première fois, à notre connaissance, pour une cellule solaire entièrement réalisée à partir de procédés atmosphériques (excepté le contact arrière en molybdène). L'électrodépôt apparaît alors comme une alternative crédible au procédé de pulvérisation cathodique pour la réalisation d'un TCO fonctionnel pour des applications photovoltaïques.

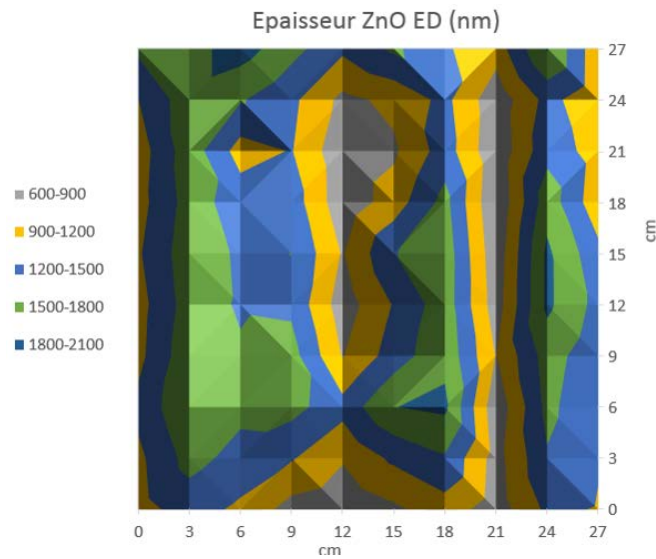
### 4.5.4. Discussion

Il a été montré que le transfert du procédé des petites aux grandes surfaces est réalisable mais nécessite quelques adaptations de la méthode de dépôt, et particulièrement la prise en compte du type de substrat utilisé. L'électrodépôt étant une technique de synthèse fortement substrat-dépendante, il est primordial de dresser la « carte d'identité » de chaque nouveau lot de substrats par voltampérométrie cyclique afin de déterminer les potentiels à appliquer.

Les conditions opératoires étudiées nous ont permis d'obtenir un matériau fonctionnel, remplissant le rôle de couche fenêtre, sur des substrats de  $15 \times 15 \text{ cm}^2$ . Des performances photovoltaïques prometteuses supérieures à 14 % ont pu être atteintes, avec une moyenne de plaque autour de 13,5 %. Ce sont des résultats très intéressants et encourageants pour un empilement entièrement réalisé par des procédés atmosphériques, de l'absorbeur à la couche fenêtre.

Dans l'objectif de réaliser un objet témoin, un échantillon de  $15 \times 15 \text{ cm}^2$ , réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon record, a été remis à nos collaborateurs de NEXCIS pour caractérisations. Dans leur procédé de fabrication, une grille métallique à base de pâte d'argent est appliquée par sérigraphie après le dépôt de  $ZnO$  sur des cellules de  $1 \text{ cm}^2$ . Il s'est avéré que les performances des cellules étaient très basses comparées à celles obtenues précédemment, ce qui a soulevé la question de la compatibilité du procédé de sérigraphie avec la couche électrodéposée. Pour répondre à ce nouveau nœud technique, nous avons envisagé de développer une nouvelle méthode de dépôt des contacts métalliques, qui ne dérogerait pas avec le

concept du « tout atmosphérique ». Et pour cela, nous avons développé le plaquage électrochimique que nous présentons dans le chapitre 5.



**Figure 4.30.** : Cartographie de l'épaisseur mesurée par fluorescence X (XRF) du ZnO électrodéposé sur une plaque de 30 x 30 cm<sup>2</sup> fournie par NEXCIS.

Seuls quelques essais préliminaires ont pu être menés sur de plus grandes surfaces sans aboutir à des analyses aussi avancées que précédemment. La **Figure 4.30** est un exemple de caractérisation débutée sur l'étude de l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt de ZnO sur un substrat CIGS/CdS de dimensions 30 x 30 cm<sup>2</sup>, elle montre la cartographie de l'épaisseur mesurée par fluorescence X. Il apparaît que l'échantillon présente des zones plus épaisses sur les côtés et d'autres qui le sont moins au centre. L'épaisseur moyenne du film est de 1275 nm avec un écart type de 345 nm. Cet écart important entre les différentes zones pourrait être relié à la composition même de l'absorbeur CIGS. En effet, des similitudes entre la cartographie de l'épaisseur du ZnO et celles de la proportion en indium et gallium sont observées sur la **Figure B.6** de l'Appendice B. Cela pourrait signifier que la variation de composition du CIGS au sein d'une même plaque influe sur la croissance du film de ZnO. Cependant, la disparité observée pourrait également être due à une agitation inhomogène ou encore à une mauvaise répartition des lignes de courants.

## 4.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons entrepris de déposer par voie électrochimique une couche d'oxyde de zinc sur un substrat semi-conducteur formé par l'absorbeur CIGS et la couche tampon de CdS. Le procédé est innovant dans sa finalité car il s'affranchit de la couche de *i-ZnO* classiquement déposée avant la croissance du ZnO:Al

par pulvérisation cathodique. Déposer directement sur la couche tampon a nécessité une étude du comportement photo-électrochimique du substrat durant laquelle il a été montré que les potentiels à appliquer devaient être différents de ceux à appliquer sur un substrat métallique. Ces observations ont conduit à l'étude de la synthèse *in situ* d'une couche d'accroche, jugée propice à la croissance d'un film de  $ZnO$  dense et compact. Sa synthèse a été basée sur une alternance de potentiels permettant la réduction du zinc puis son oxydation en oxyde de telle sorte que la couche d'accroche se dépose par répétition de cycles. L'aspect de la couche est régi par la densité de charges imposée par cycle et par leur nombre. Nous avons ainsi pu montrer qu'avec un nombre de cycles élevé et une densité de charges faible, il est possible d'obtenir une fine couche couvrante.

Nous l'avons appliquée pour la réalisation de la couche fenêtre sur des substrats de petites dimensions de CIGS/ $CdS$  du ZSW tout en étudiant le dépôt, par balayage du potentiel, de la couche principale de  $ZnO$ . Cette méthode de synthèse a permis d'obtenir des rendements photovoltaïques de l'ordre de 15 % ( $V_{OC} = 638\text{ mV}$  ;  $J_{SC} = 31,2\text{ mA.cm}^{-2}$  ;  $FF = 75,1\%$ ) avec une couche fenêtre directement électrodéposée sur la couche tampon de  $CdS$  et 14,3 % ( $V_{OC} = 609\text{ mV}$  ;  $J_{SC} = 32,1\text{ mA.cm}^{-2}$  ;  $FF = 70\%$ ) sur une couche tampon à base de  $ZnS$  (voir Appendice B).

L'autre grande partie de ce chapitre concerne le transfert du procédé d'électrodépôt de  $ZnO$  sur de grandes surfaces. Nous avons présenté les différences observées entre les substrats de type CIGS de nos deux fournisseurs, le ZSW et NEXCIS, qui nous contraignent à adapter les conditions expérimentales en fonction de la nature de l'absorbeur. Il s'agit de redéfinir les potentiels à appliquer pour déposer le  $ZnO$ . L'optimisation de la synthèse réalisée, il a été possible d'électrodéposer la couche fenêtre de  $ZnO$  sur des substrats de  $15 \times 15\text{ cm}^2$  fournis par NEXCIS et d'obtenir des performances photovoltaïques prometteuses pour des cellules solaires entièrement réalisées par des procédés atmosphériques. Un rendement record de 14,3 % ( $V_{OC} = 621\text{ mV}$  ;  $J_{SC} = 33,8\text{ mA.cm}^{-2}$  ;  $FF = 68,0\%$ ) a ainsi été atteint.

En conclusion, l'oxyde de zinc électrodéposé est un matériau fonctionnel, compatible avec divers substrats et apte à remplir le rôle de couche fenêtre pour les cellules solaires en couches minces de type CIGS. Toutefois, il possède certaines limites, comme sa résistance de couche plus élevée que celle d'un TCO déposé par pulvérisation cathodique, qui font que les performances obtenues demeurent encore inférieures à celle de la bi-couche de  $i-ZnO$  et  $ZnO:Al$ . Un travail plus approfondi sur la nucléation de la couche pourrait être un moyen de résoudre cet inconvénient, notamment avec l'utilisation d'une technique de CBD pour déposer une couche d'accroche de  $i-ZnO$  [68].





## 5. Électrodépôt de zinc comme contact métallique de cellules solaires

### 5.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, il a été montré que le  $ZnO$  électrodéposé dopé au chlore est un matériau en mesure de proposer une alternative au  $ZnO$  déposé par pulvérisation cathodique. Les performances photovoltaïques obtenues sur les différents absorbeurs CIGS tendent à le démontrer. Cependant, les cellules solaires étudiées ont une surface de  $0,5\text{ cm}^2$ , qui, pour une collecte des charges optimale, nécessitent un contact métallique sur la face avant. Cette grille permet de limiter la perte liée à la résistivité du TCO, en effet, la diffusion latérale des charges dans le matériau n'excède pas quelques millimètres, ce qui est un inconvénient majeur dès que la surface de la cellule augmente et que l'on se rapproche du module photovoltaïque. À cette échelle, les cellules solaires sont connectées en série ou en parallèle afin de produire un couplage courant-tension adéquat. Différents procédés d'interconnexion ont été développés, tenant compte des caractéristiques spécifiques à chaque technologie photovoltaïque, mais toujours deux conditions doivent être remplies : une collecte du courant généré efficace et des pertes résistives minimales dans les contacts.



**Figure 5.1.** : Intégration monolithique des cellules solaires de type CIGS utilisée notamment par le ZSW.

Dans le cas de la technologie CIGS, une intégration monolithique des cellules est généralement utilisée pour assurer leur connexion. Un aperçu de cette forme de contact

est donné par la **Figure 5.1**. Une succession d'étapes de gravures P1, P2 et P3 délimitent les cellules en fines bandes de quelques millimètres pour les associer en série, permettant de connecter le contact arrière d'une cellule à la couche fenêtre de la cellule adjacente. Cette méthode est couramment employée dans la chaîne de fabrication des modules photovoltaïques à base de CIGS [25]. Cependant, les trois étapes de gravures entraînent la formation de zones « mortes » où la conversion photovoltaïque ne peut avoir lieu. Celles-ci représenteraient environ 10 % de la surface totale [218]. De plus, les possibilités de dimensionnement et de géométrie des cellules sont grandement limitées par la diffusion latérale des charges dans le TCO qui, même avec des propriétés optoélectroniques finement optimisées, ne peut excéder quelques millimètres. Enfin, cette technique est bien adaptée aux procédés de synthèse sous vide comme la co-évaporation mais ne l'est pas pour la croissance d'un absorbeur réalisé par un procédé électrochimique du fait de la discontinuité du film métallique assurant le contact arrière.

L'intégration monolithique n'étant pas la solution la plus appropriée pour cette voie de synthèse, il est nécessaire de se tourner vers des contacts plus classiques comme une grille métallique déposée sur la couche fenêtre. Or, celle-ci est généralement réalisée sous vide par évaporation successive de *Ni* et *Al*, ce qui est contradictoire avec l'idée d'une face avant entièrement atmosphérique. C'est pourquoi une voie alternative a été choisie, s'inspirant directement de la filière silicium : le dépôt de contacts métalliques par électrochimie [219, 220]. Mais contrairement à cette filière, le choix du matériau s'est porté sur le zinc comme substitut à l'argent, cuivre ou nickel généralement utilisés.

L'objectif de ce chapitre est donc de développer la technique dite d'électrozingage pour la réalisation de contacts métalliques adaptés aux cellules solaires en couches minces. Dans un premier temps, sera exposé la méthode suivie pour synthétiser un film métallique avant d'évaluer l'influence de la concentration en zinc dans la solution électrolytique sur le dépôt et son impact sur les propriétés photovoltaïques des cellules solaires étudiées. Viendra ensuite une étude sur l'impact d'un additif, l'acide borique, sur les propriétés des contacts déposés. Enfin, ce chapitre se conclura par l'application du procédé à différents types de cellules solaires à base de *CIGS*, fournies par plusieurs acteurs du secteur tels que NEXCIS, Manz ou le ZSW.

## 5.2. L'électrozingage

### 5.2.1. Pourquoi le zinc ?

Les contacts métalliques déposés directement sur la couche fenêtre ont pour rôle de faciliter la collecte des charges. Pour cela, plusieurs facteurs entrent en compte : la géométrie du contact qui doit être la moins couvrante possible, tout en assurant une collecte optimale, afin de limiter l'effet d'ombrage ; les propriétés électriques du

matériau utilisé qui se doit d'être un très bon conducteur. Le **Tableau 5.1** compare les résistivités et les tarifs d'achat des métaux communément utilisés comme contacts métalliques dans le secteur du photovoltaïque. Avec sa résistivité la plus faible, il est aisé de comprendre que l'argent, même sous la forme de pâte sérigraphiée, est le matériau le plus performant. Cependant, son coût très élevé pousse les industriels à se tourner vers d'autres matériaux moins onéreux comme le cuivre qui présente des propriétés électriques similaires.

Afin d'aller encore plus loin dans cette démarche, le choix s'est porté, dans ce chapitre, sur un matériau abondant, non toxique et bon marché : le zinc. Bien que sa résistivité soit environ quatre fois supérieure à celle de l'argent, sa vitesse de croissance importante par voie électrochimique permet de compenser sa faible conductivité avec une épaisseur de grille plus grande. Par ailleurs, l'électrozingage peut s'effectuer dans des conditions bien adaptées à la fabrication industrielle de cellules solaires. La synthèse des contacts en zinc peut s'effectuer dans des solutions électrolytiques non chauffées et dont le pH est peu acide contrairement aux dépôts de cuivre par exemple [221]. Or, l'oxyde de zinc se dissout en milieu acide, ce qui est problématique pour le bon fonctionnement de la cellule.

**Table 5.1. :** Comparaison des résistivités, des cotations boursières (en Septembre 2015) et des potentiels standards des métaux couramment utilisés comme contacts métalliques dans les technologies photovoltaïques.

Métal	$\rho$ ( $\mu\Omega.cm$ ) à 20°C	Cours (Sept. 2015) (\$/tonne)	$E^0$ (V/ENH)
<i>Ag</i>	1,59 [222]	520 291,50	+0,80
<i>Cu</i>	1,68 [222]	5 127,25	+0,34
<i>Al</i>	2,65 [223]	1 589,60	-1,66
<i>Zn</i>	5,96 [224]	1 720,23	-0,76

### 5.2.2. Conditions expérimentales

L'électrozingage ou galvanisation est un procédé industriel ancien, très répandu dans le milieu de l'industrie automobile ou encore pour le traitement anticorrosion des métaux [225]. Ce procédé est donc bien connu, avec de nombreuses formulations de bains, dont les principales sont regroupées dans le **Tableau 5.2**. En fonction des propriétés recherchées, comme la brillance, la rugosité ou la porosité, différents additifs, qui restent à la discrétion des acteurs industriels, peuvent compléter la composition des bains. Dans le cas présent, la priorité est l'obtention d'un dépôt uniforme sur l'ensemble des motifs de grille.

Tous ces bains peuvent être classés en deux catégories : les bains acides et les bains alcalins. Pour une croissance directe sur  $ZnO$ , les bains alcalins sont à exclure du

fait de leur basicité élevée et du risque de dissolution de la couche fenêtre. Il a donc été choisi de réaliser l'étude en milieu acide, à un pH proche de la neutralité, et à partir d'un bain simple composé de chlorure de zinc  $ZnCl_2$ , dont la chimie est bien connue car ce sel entre dans la composition des bains utilisés pour l'électrodépôt de  $ZnO$  comme détaillé dans les chapitres précédents.

**Table 5.2.** : Composition de base des différents bains existants pour l'électrodépôt de zinc [226, 227].

Bain	Composition	pH
Bain Sulfate	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1,5 à 3,0
Bain Chlorure	$ZnCl_2$	4,0 à 5,5
Bain Mixte	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + ZnCl_2$	3,0 à 4,0
Bain Acide Acétique	$Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$	
Bain Acide Nitrique	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
Bain Alcalin Cyanuré	$Na_2Zn(CN)_4 + NaOH$	> 14
Bain Alcalin Non-Cyanuré	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	> 14

La cellule électrochimique est similaire à celle utilisée pour la synthèse du  $ZnO$ . Elle est composée de trois électrodes : électrode de référence au calomel saturé (ECS), anode en titane iridié ( $Ti/Ir$ ) et la cellule solaire en tant que cathode, connectées à un potentiostat Bio-Logic SP-150 piloté par ordinateur à l'aide du logiciel EC-Lab. La solution, non chauffée, à base de chlorure de zinc est contenue dans une cuve en quartz dont une face est polie afin de ne pas diffuser la lumière incidente. La solution est également désaérée à l'azote afin d'inhiber la formation de  $ZnO$ . Une source de lumière blanche générée par des diodes électroluminescentes permet d'éclairer le substrat.

Ce travail étant purement exploratoire, la technique reste à améliorer et à développer. En effet, le dépôt sélectif du contact métallique sur la cellule solaire constitue le point essentiel à traiter. Pour l'heure, afin d'établir la pertinence du projet, nous avons choisi d'utiliser un masque en résine transparente et isolante texturé par photolithographie pour définir les motifs de grille - le principe est explicité au chapitre 2. Ainsi, après cette étape, seule une zone délimitée du  $ZnO$  est en contact direct avec la solution électrolytique - la surface exposée ayant alors la forme du futur contact métallique.

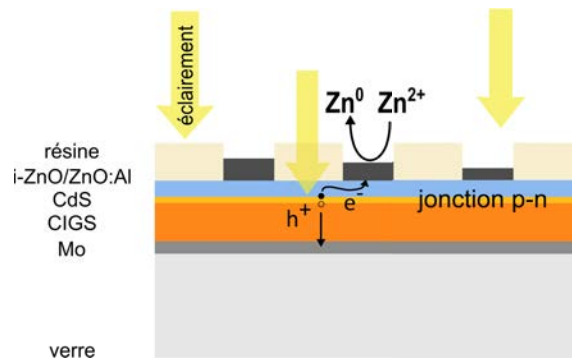
### 5.2.3. Dépôt photo-assisté

La **Figure 5.2** montre, de manière schématique, la configuration des échantillons utilisés pour le dépôt de zinc. L'absorbeur CIGS de type  $p$  et la couche tampon de

type  $n$  associés à la couche fenêtre de  $ZnO$  forment une cellule solaire fonctionnelle qui, sous illumination, est apte à générer du courant. Cette propriété remarquable va servir de base au dépôt et est illustrée par la **Figure 5.3** qui montre la densité de courant enregistrée en fonction du temps au potentiel de réduction de  $-1,5 \text{ V/ECS}$  appliqué au substrat CIGS. Sans éclairage, le caractère bloquant de la jonction  $p-n$  ne permet pas au courant de circuler à travers l'empilement, il n'y a donc pas d'échange de charges avec la solution électrolytique, empêchant toute réaction électrochimique. Sous illumination, le photo-courant fournit les électrons pour le dépôt de zinc. À l'interface  $ZnO$ /électrolyte, les électrons produits par la cellule solaire sont consommés par la réaction de réduction des ions  $Zn^{2+}$ , présents dans la solution, en zinc métallique  $Zn^0$ . Par ailleurs les densités de courant enregistrées sont très élevées, de l'ordre de  $-110 \text{ mA.cm}^{-2}$ , indiquant que la réaction électrochimique est rapide avec une vitesse de croissance théorique de l'ordre de  $3 \mu\text{m.min}^{-1}$ , donnée par l'Équation 5.1 :

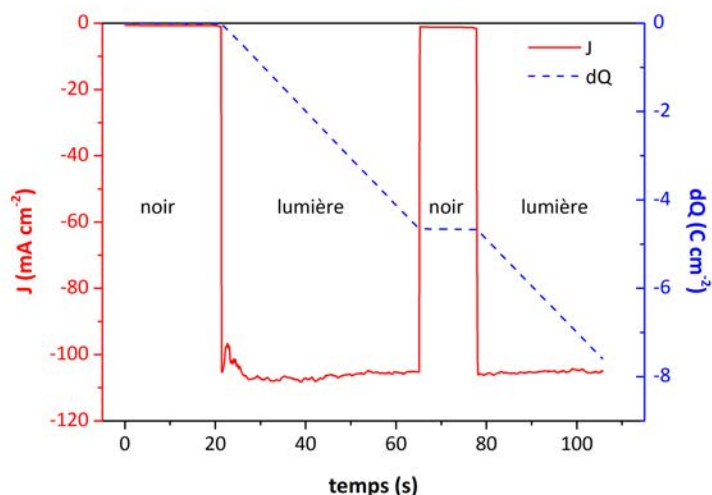
$$\eta = \frac{q M_{Zn}}{n F S \rho_{Zn}} \times \frac{1}{t} \quad (5.1)$$

où  $q$  est la quantité de charges échangée lors de la réaction,  $M_{Zn}$  la masse molaire du zinc,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu,  $F$  la constante de Faraday,  $S$  la surface d'échange,  $\rho_{Zn}$  la masse volumique du zinc et  $t$  le temps.



**Figure 5.2.** : Principe de la croissance des contacts en zinc sur un empilement « pleine plaque » de type CIGS.

La résine déposée sur la couche fenêtre représentée sur la **Figure 5.2** permet, de délimiter les zones directement en contact avec la solution - correspondant au motif de la grille - tandis que le reste de la surface est passivé par cette résine dont la transparence dans le domaine du visible permet à la cellule solaire d'être éclairée. Les porteurs de charges diffusent latéralement à travers la couche d'oxyde de zinc jusqu'aux zones où se déroule la réaction électrochimique.



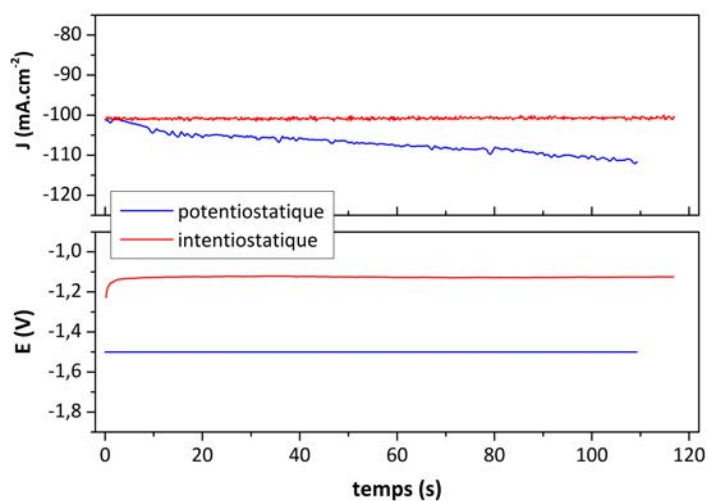
**Figure 5.3. :** Densité de courant enregistrée à  $-1,5 \text{ V}/ECS$ , en fonction de l'éclairement, lors du dépôt de zinc sur un substrat de  $Mo/CIGS/CdS/ZnO$  composé de 24 cellules de  $0,5 \text{ cm}^2$ , soit 24 motifs de grille de  $0,017 \text{ cm}^2$ . La solution électrolytique est composée de  $0,1 \text{ M}$  de  $ZnCl_2$  et désaérée à l'azote.

Ce type de dépôt photo-assisté est très utilisé dans la filière silicium. Connu également sous le nom de *light induced plating* (LIP), il est développé pour déposer les contacts métalliques des *wafers* de silicium en remplacement de la méthode de sérigraphie classique [228, 229].

#### 5.2.4. Quid de la technique voltampérométrique

Jusqu'à présent, il n'a été fait mention dans les chapitres précédents que de dépôts réalisés par chronoampérométrie. Le potentiel appliqué est fixe par rapport à une électrode de référence, il est donc approprié de parler de technique potentiostatique. Cette méthode de dépôt est intéressante lorsque plusieurs espèces, aux potentiels rédox différents, coexistent en solution. Elle permet de « sélectionner » la réduction de certains éléments au détriment d'autres. Cependant, la vitesse de dépôt via cette méthode a l'inconvénient d'être dépendante de la nature de la surface du substrat mais également du contact à l'électrode et de la chute ohmique qui en découle, ce qui la rend fluctuante d'un échantillon à l'autre. D'un point de vue industriel, elle est difficilement applicable. Lors de la méthode intentiostatique ou chronopotentiométrie, le courant est fixe – la quantité de charges échangée l'est également – la durée du dépôt reste identique d'un dépôt à l'autre. Cette voie est parfaitement adaptée aux dépôts métalliques pour lesquels le potentiel ne joue pas un rôle majeur – tant que le potentiel de réduction est atteint.

La **Figure 5.4** compare les courbes électrochimiques enregistrées dans un cas en régime potentiostatique et dans l'autre en régime intentiostatique, elle présente pour chaque cas  $J = f(t)$  et  $E = f(t)$ . En imposant un potentiel de  $-1,5 \text{ V}/ECS$ , la densité de courant n'est pas stable au cours du temps, elle augmente progressivement (en valeur absolue) de  $-100$  à  $-110 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Cette augmentation est induite par le changement d'interface avec la solution électrolytique. Elle passe d'une interface TCO/électrolyte à une interface métal/électrolyte. Le dépôt métallique se trouve alors facilité. Dans le second cas, la densité de courant est imposée à  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Dans les premières secondes du dépôt, le potentiel augmente progressivement avant de se stabiliser autour de  $-1,1 \text{ V}/ECS$ . Cette évolution est la marque d'une nucléation rapide et d'une croissance homogène du zinc métallique sur l'ensemble de la surface. Ici, le potentiel perçu par le système est inférieur (en valeur absolue) à celui imposé précédemment. Cette différence pourrait s'expliquer par la participation du substrat - qui, rappelons-le, est une cellule solaire - à la réaction électrochimique. En effet, les charges photo-générées par la cellule solaire sous illumination contribuent à l'abaissement du potentiel nécessaire pour cette réaction. Il apparaît alors que la technique intentiostatique présente une plus grande fiabilité et reproductibilité dans le contrôle des paramètres du dépôt.



**Figure 5.4. :** Densités de courant et potentiels appliqués enregistrés en fonction du temps. En potentiostatique, le potentiel est fixé à  $-1,5 \text{ V}/ECS$  et la densité de courant est enregistrée. En intentiostatique, la densité de courant est imposée à  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$  et le potentiel est enregistré. Les conditions de dépôt sont celles décrites dans la section 5.4 :  $[Zn^{2+}] = 0,6 \text{ M}$  et  $[H_3BO_3] = 0,32 \text{ M}$ .

### 5.3. Influence de la concentration en zinc

Dans l'industrie, le dépôt électrochimique d'espèces métalliques s'effectue généralement sur de larges surfaces, dans des bains concentrés et souvent à des courants très élevés, afin de pouvoir contrôler de façon optimale l'uniformité et la vitesse du dépôt ainsi que les propriétés du métal d'intérêt. Dans le cas présent, le revêtement métallique s'effectue en des points très localisés et n'excède pas quelques microns, mettant en avant d'autres problématiques que celles dont l'industrie se préoccupe.

Dans cette partie, l'étude a été menée par application d'un potentiel de  $-1,5 \text{ V}/ECS$  sur des absorbeurs CIGS/*CdS* terminés avec une bicouche de *i-ZnO/ZnO:Al* déposée par pulvérisation cathodique à l'IRDEP. Les sections suivantes permettent d'appréhender l'influence de la concentration en zinc dans la solution d'une part sur la synthèse électrochimique et d'autre part sur la morphologie et les propriétés électriques des contacts électrodéposés. Enfin, l'impact du changement de concentration sur les performances photovoltaïques des cellules solaires sera présenté.

#### 5.3.1. Étude électrochimique

La variation de concentration de l'électrolyte a des répercussions sur la forme des courbes  $J-E$  pouvant être enregistrées au cours des dépôts. Ceux-ci sont représentés sur la **Figure 5.5**. Dans un premier temps, est étudiée l'influence de la concentration sur la densité de courant enregistrée à  $-1,5 \text{ V}/ECS$ . La **Figure 5.5a** permet de comparer les chronoampérogrammes enregistrés dans les différentes conditions expérimentales. Il apparaît que la densité de courant augmente (en valeur absolue) - et par conséquent la vitesse du dépôt - avec la concentration en zinc dans la solution. Ainsi, dès  $0,4 \text{ M}$  la densité de courant devient supérieure (en valeur absolue) à  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Cependant, dans notre exemple, l'augmentation linéaire de la densité de courant avec la concentration n'est pas vérifiée du fait d'une densité de courant moins élevée quand  $[Zn^{2+}] = 0,6 \text{ M}$ .

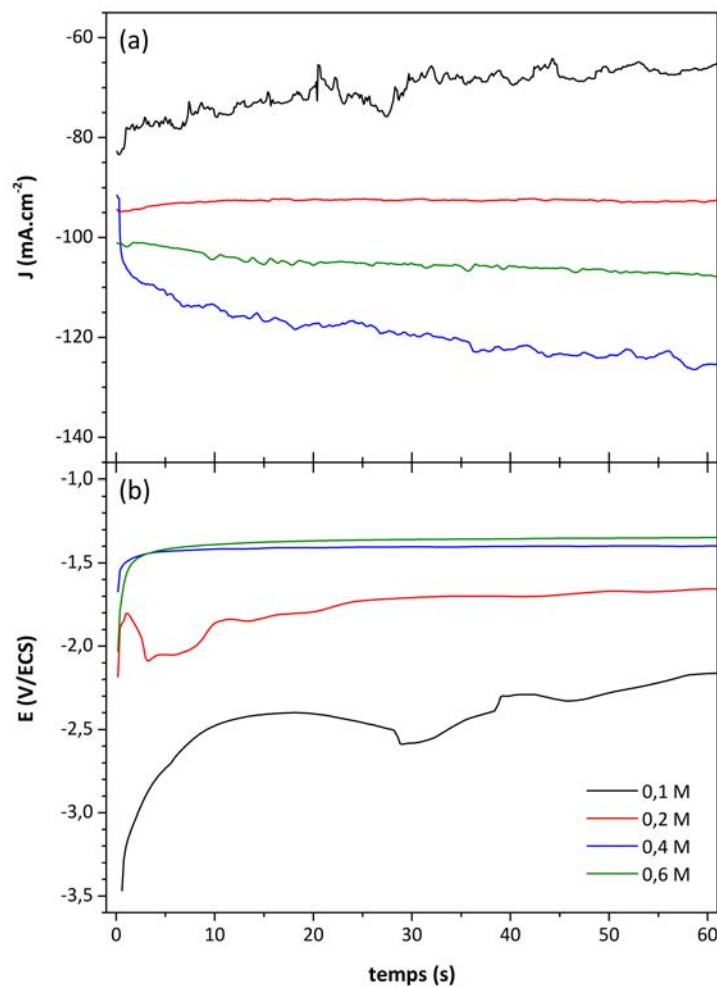
En parallèle, des expériences similaires ont été menées en fixant la densité de courant à  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$ . La **Figure 5.5b** permet de comparer les chronopotentiogrammes enregistrés dans les différentes conditions expérimentales. À faible concentration, le potentiel est très élevé (en valeur absolue) et relativement instable. Dans les premières secondes, il s'établit à  $-3,0 \text{ V}/ECS$  avant de diminuer et se stabiliser entre  $-2,5$  et  $-2,0 \text{ V}/ECS$ . L'augmentation de la concentration diminue et semble stabiliser la valeur du potentiel appliqué : il est d'environ  $-1,8 \text{ V}/ECS$  pour  $[Zn^{2+}] = 0,2 \text{ M}$  et passe à  $-1,3 \text{ V}/ECS$  pour  $[Zn^{2+}] = 0,6 \text{ M}$ .

Cette évolution, schématiquement représentée sur la **Figure 5.6**, est en accord avec la relation de Nernst, qui stipule que le potentiel est lié à la concentration d'espèce

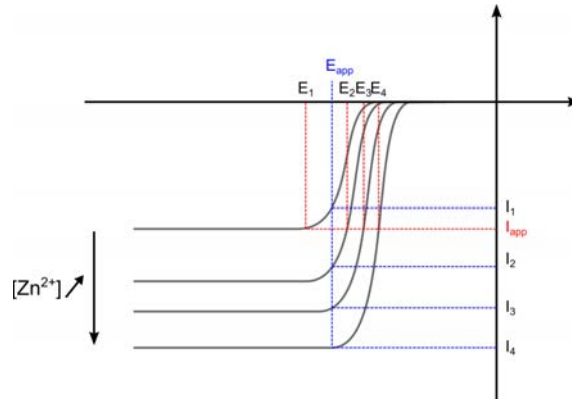


oxydante, ici les ions  $Zn^{2+}$  :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 = -0,76 V/ENH \quad (5.2)$$



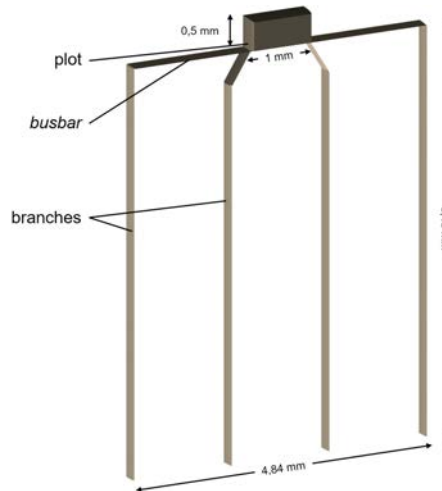
**Figure 5.5.** : Influence de la concentration en zinc dans la solution électrolytique sur les paramètres électrochimiques. (a) Chronoampérogrammes enregistrés pour  $E = -1,5 V/ECS$ ; (b) Chronopotentiogrammes enregistrés pour  $J = -100 mA \cdot cm^{-2}$  sur une cellule solaire complète sous éclairciment.



**Figure 5.6. :** Représentation du déplacement des vagues de réduction en fonction de la concentration en espèce oxydante.

### 5.3.2. Étude morphologique

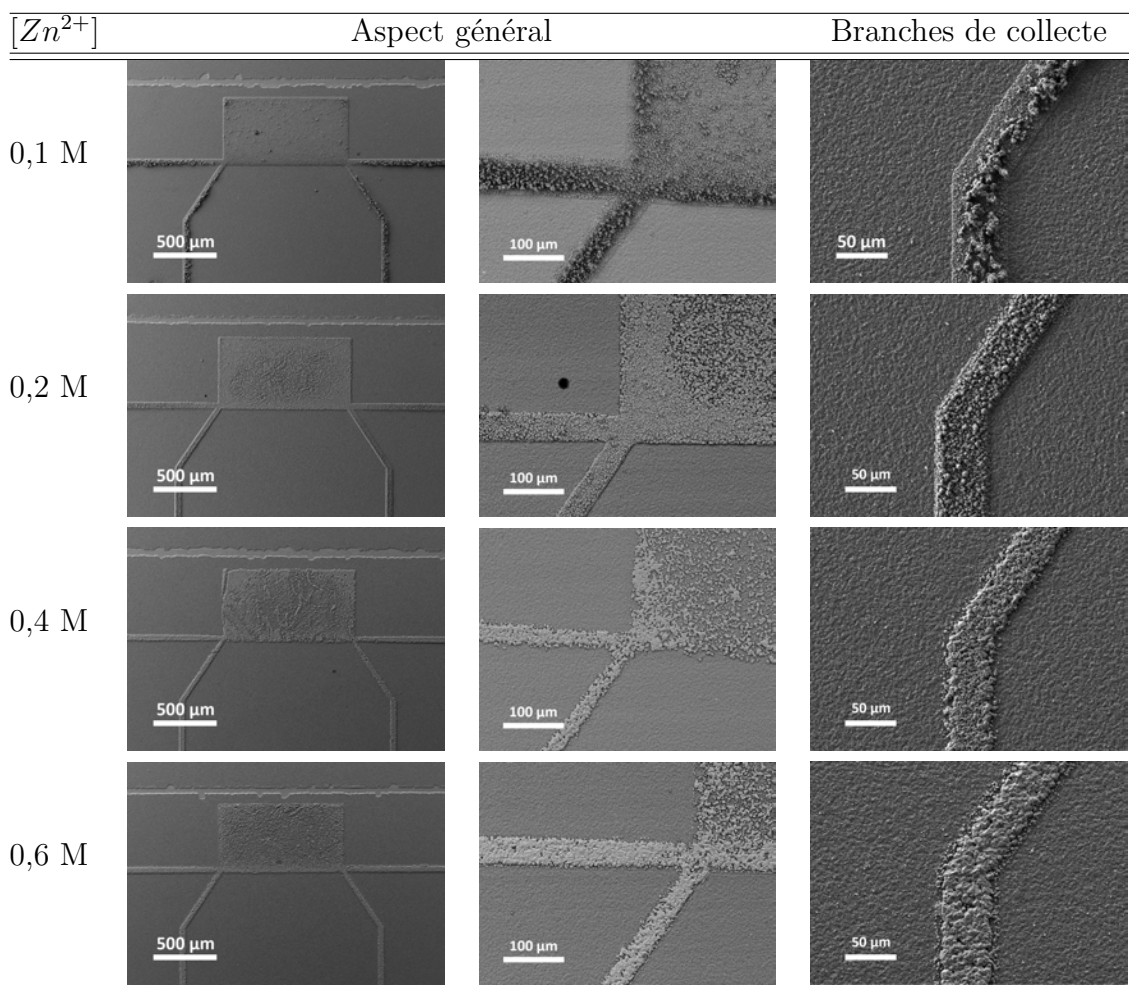
Le contact métallique, représenté schématiquement sur la **Figure 5.7**, prend la forme d'un peigne constitué de quatre branches parallèles larges de  $40\ \mu m$  environ et d'un pad, représentant un pavé de  $1\ mm$  sur  $0,5\ mm$ , servant à la prise de contact lors des caractérisations optoélectroniques. Les deux branches centrales sont légèrement inclinées et rattachées à la base du plot afin de minimiser les pertes résistives dans la branche transversale ou *busbar*.



**Figure 5.7. :** Objectifs de motif et cotes du contact métallique électrodéposé en zinc.

La morphologie de la grille en zinc, directement électrodéposée à un potentiel de  $-1,5\ V/ECS$  sur la couche fenêtre de  $ZnO$ , en fonction de la concentration en ions  $Zn^{2+}$  dans la solution électrolytique est observée au microscope électronique à balayage, les micrographies réalisées sont présentées sur la **Figure 5.8**. De manière générale,

le dépôt montre une compacité élevée dans les espaces confinés comme les branches de collecte du motif alors qu'elle est moindre dans les espaces plus ouverts comme le plot où des zones non couvertes sont visibles.



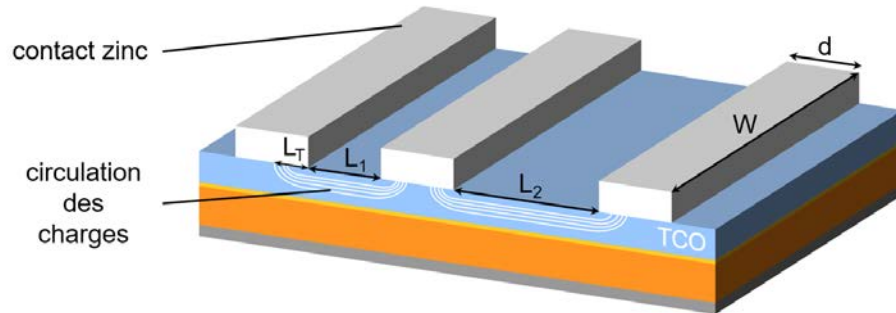
**Figure 5.8. :** Comparaison des micrographies réalisées au MEB de contacts métalliques en zinc électrodéposés dans différentes conditions expérimentales. L'électrodépôt a été réalisé à un potentiel de  $-1,5 \text{ V}/ECS$  en fonction de la concentration en zinc dans la solution électrolytique.

Le taux de recouvrement du plot par le zinc métallique tend néanmoins à s'améliorer avec l'augmentation de la concentration. En effet, celui-ci reste faible lorsque  $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ , de petits grains épousent la forme du motif mais ne semblent pas jointifs et sont recouverts de dendrites. Un exemple de dendrite de zinc est présenté en Appendice C. La formation de ces fractales, est souvent provoquée par la combinaison de conditions expérimentales particulières comme une faible concentration, une surtension importante ou encore une densité de courant élevée [230, 231, 232]. Ces

dendrites disparaissent et les grains formés sont plus larges lorsque la concentration atteint 0,4 M, ils forment des feuillets hexagonaux superposés et imbriqués les uns dans les autres, conformément à la description faite dans la littérature [233]. Ce changement de morphologie rend le film métallique plus compact mais de nombreux espaces vides demeurent, laissant apparaître la couche fenêtre en-dessous.

### 5.3.3. Propriétés électriques

Le rôle d'une grille métallique étant d'assurer la collecte des charges photo-générées par la cellule solaire, il est primordial que le contact métal/semi-conducteur soit ohmique et, selon le modèle de Schottky, présente une résistance de contact la plus faible possible afin de faciliter la circulation des charges. Dans l'optique d'évaluer la pertinence du choix de ce matériau en tant que contact métallique, une structure TLM (*Transmission Line Model*), représentée sur la **Figure 5.9**, est réalisée sur l'empilement verre/*Mo*/*CIGS*/*CdS*/*i-ZnO*/*ZnO:Al*. Le contact métallique est déposé sous forme de lignes parallèles les unes aux autres, chaque ligne étant longue de  $W = 4$  mm et large de  $d = 0,5$  mm, et espacée de  $L_n$  compris entre 0,04 et 5,14 mm. La méthode, consiste à effectuer un balayage de potentiel entre chaque contact et d'enregistrer le courant électrique afin de pouvoir déterminer la résistance correspondante. Les mesures sont réalisées à l'obscurité afin de négliger la composante induite par la jonction *p-n*.



**Figure 5.9.:** Représentation de la structure TLM utilisée pour la détermination de la résistivité de contact  $\rho_c$ .

Le contact métal/semi-conducteur est caractérisé par sa résistivité de contact  $\rho_c$ , exprimée en  $\Omega.cm^2$ , mais c'est la résistance de contact  $R_C$  qui gouverne le comportement du dispositif. Afin de la déterminer, il ne suffit pas de diviser la résistivité de contact par la surface du métal déposé. En effet, la circulation des charges - du semi-conducteur vers le métal ou du métal vers le semi-conducteur - ayant lieu sous le contact, ne se fait pas nécessairement à une distance égale à la largeur du contact  $d$  [234, 235]. Il est nécessaire de tenir compte d'une longueur de transfert  $L_T$  qui se caractérise comme étant la distance moyenne parcourue par les charges sous le

contact métallique dans le semi-conducteur, celle-ci ne pouvant être supérieure à la largeur du contact. Elle s'exprime selon l'Équation 5.3 :

$$L_T = \sqrt{\left(\frac{\rho_c}{R_{\square}}\right)} \quad (5.3)$$

où  $R_{\square}$  est la résistance carrée de la couche semi-conductrice, ici le TCO. Dans le cas où la résistance de couche et la résistivité de contact ne sont pas connues, il est nécessaire de les déterminer par la méthode TLM. La résistance du métal étant négligeable compte tenu de sa très faible résistivité, la résistance totale  $R_{tot}$  entre deux contacts s'exprime alors comme la composante de deux termes représentant la résistance due à la couche semi-conductrice  $R_{SC}$  et la résistance  $R_C$  des deux contacts. Ce qui donne l'expression suivante :

$$R_{tot} = R_{SC} + 2 R_C = \frac{R_{\square}}{W} L + 2 \frac{R_{\square}}{W} L_T \coth\left(\frac{d}{L_T}\right) \quad (5.4)$$

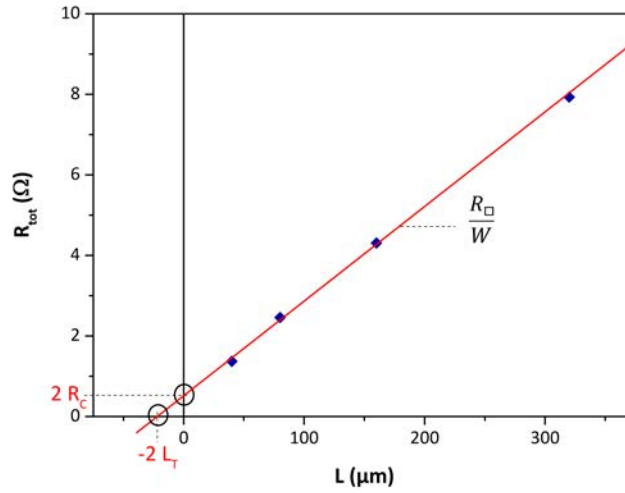
La résistance de contact  $R_C$  est indépendante de la largeur du contact  $d$  du fait que seul le bord du contact reçoit les charges venant du semi-conducteur, le reste du contact pouvant être considéré comme inactif, Ainsi, en envisageant  $d \geq 1,5 L_T$ , la fonction cotangente tend vers 1 et  $R_C$  s'écrit selon l'Équation 5.5 :

$$R_C \simeq \frac{L_T}{W} R_{\square} = \frac{\rho_C}{L_T W} \quad (5.5)$$

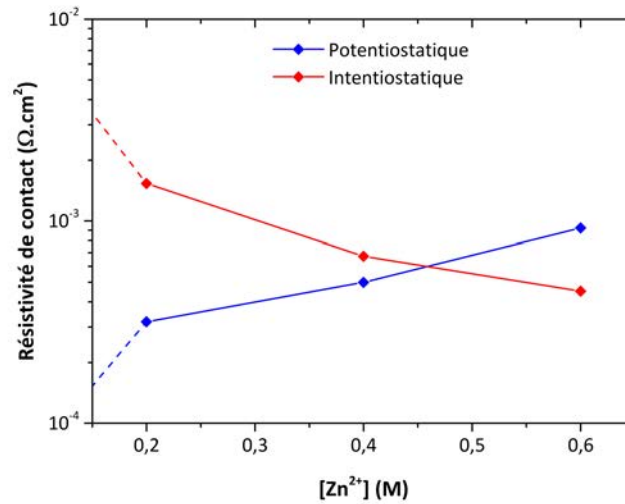
L'Équation 5.4 devient alors :

$$R_{tot} = \frac{R_{\square}}{W} (L + 2 L_T) = \frac{R_{\square}}{W} L + 2 R_C \quad (5.6)$$

En traçant  $R_{tot}$  en fonction de  $L$ , comme sur la **Figure 5.10**, il est possible de déterminer d'une part la résistance de couche  $R_{\square}$  avec la pente de la droite et à l'ordonnée à l'origine la résistance de contact  $R_C$  d'autre part. La longueur de transfert  $L_T$  peut être obtenue par extrapolation linéaire à l'origine de la droite  $R_{tot} = f(L)$ . Selon les mesures réalisées, la résistance de couche du TCO est comprise entre environ 80 et 90  $\Omega_{\square}$ , ce qui apparaît élevé pour une couche de  $ZnO : Al$  déposée par pulvérisation cathodique.



**Figure 5.10.** : Résistance  $R_{tot}$  mesurée en fonction de l'espacement  $L$  entre chaque contact. Représentation de la détermination graphique de  $R_C$  et  $L_T$ .



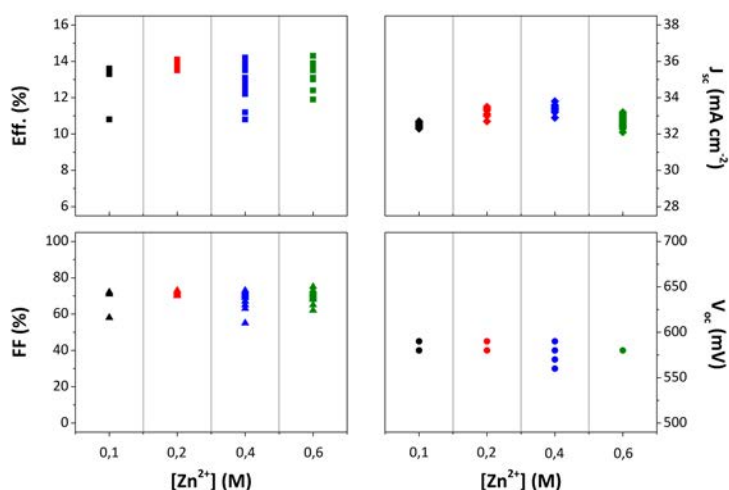
**Figure 5.11.** : Évolution de la résistivité spécifique de contact  $\rho_c$  mesurée en fonction de la concentration en zinc dans la solution électrolytique. Deux cas sont étudiés : un dépôt réalisé en potentiostatique à  $-1,5 \text{ V}/ECS$  et un dépôt réalisé en intentiostatique à  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

En appliquant cette méthode aux films métalliques déposés par électrodépôt en fonction de la concentration en zinc dans la solution électrolytique, il a été possible de déterminer la résistivité de contact  $\rho_C$ . Ces mesures tiennent compte de la technique

électrochimique utilisée et permettent d'identifier les différences de propriétés électriques pouvant exister entre un film métallique déposé sous régime potentiostatique et un film métallique déposé sous régime intentiostatique. Ainsi, dans le cas d'un dépôt réalisé en régime potentiostatique, la résistivité de contact semble avoir tendance à augmenter à mesure que la concentration en zinc croît, passant d'environ  $2.10^{-4}$  à  $10^{-3} \Omega.cm^2$ . Au contraire, elle a tendance à diminuer quand la technique employée est une technique intentiostatique.  $\rho_C$  est alors comprise entre environ  $10^{-3}$  et  $3.10^{-4} \Omega.cm^2$ . Ces valeurs montrent la nature ohmique du contact entre le film métallique et le  $ZnO$ .

À faible concentration, à 0,1 M, les mesures réalisées ne peuvent être considérées comme pertinentes et ne sont que suggérées par des pointillés sur la **Figure 5.11**. En effet, dans les deux cas, le dépôt métallique est très dendritique et peu adhérent. Celui-ci se désolidarise du substrat lors du rinçage à l'eau distillée.

#### 5.3.4. Effet sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques des cellules solaires



**Figure 5.12. :** Performances photovoltaïques : rendements, densités de courant de court-circuit, facteurs de forme et potentiels de circuit ouvert en fonction de la concentration en zinc dans la solution électrolytique. Des absorbeurs électrodéposés fournis par NEXCIS sont utilisés pour cette étude.

Les cellules solaires réalisées avec un contact métallique en zinc électrodéposé avec différentes concentrations en zinc, comprises entre 0,1 et 0,6 M, ont été caractérisées



à l'aide d'un simulateur solaire afin d'en établir les performances photovoltaïques. Les mesures enregistrées sont représentées sur la **Figure 5.12** en fonction de la concentration en zinc dans la solution électrolytique, dans chaque cas apparaissent les valeurs de rendement, facteur de forme, courant de court-circuit et potentiel de circuit ouvert. Les différentes cellules ont toutes un rendement compris entre 12 et 14 % avec un facteur de forme proche de 70 %. Le  $J_{SC}$  et  $V_{OC}$  sont quant à eux respectivement compris entre 32 et 34  $mA.cm^{-2}$  et d'environ 580 mV, respectivement. Cette absence d'évolution majeure semble indiquer que la concentration du bain et, par conséquent, la morphologie du dépôt n'affectent pas les performances des cellules. Toutefois, ces essais sont réalisés à petite échelle, sur des cellules de 0,5  $cm^2$ , où le courant circulant dans le contact demeure encore faible ( $\sim 17 mA$ ). Dans le cas d'un ampérage plus élevé, le manque de compacité et d'uniformité du métal entraînera inmanquablement des pertes résistives importantes.

### 5.3.5. Discussion

Au terme de cette étude, il apparaît que la concentration en zinc n'a pas un impact majeur sur les performances photovoltaïques des cellules solaires. Cependant, elle influe grandement sur les paramètres électrochimiques, La densité de courant et le potentiel appliqué sont plus stables pour une concentration en zinc élevée. En outre, la concentration en zinc a des répercussions importantes sur la morphologie du dépôt obtenu et semble légèrement influencer sur les propriétés électriques de l'interface  $Zn/ZnO$ . Ainsi, une concentration élevée dans la solution électrolytique permet l'obtention d'un revêtement constitué de larges grains hexagonaux très compacts mais ne semble pas affecter le taux de recouvrement dans les zones les moins confinées. Il apparaît donc nécessaire d'améliorer davantage la morphologie du revêtement métallique de telle sorte qu'il soit couvrant et compact. Pour cela, la formulation du bain électrolytique peut être modifiée par l'utilisation d'un additif : l'acide borique.

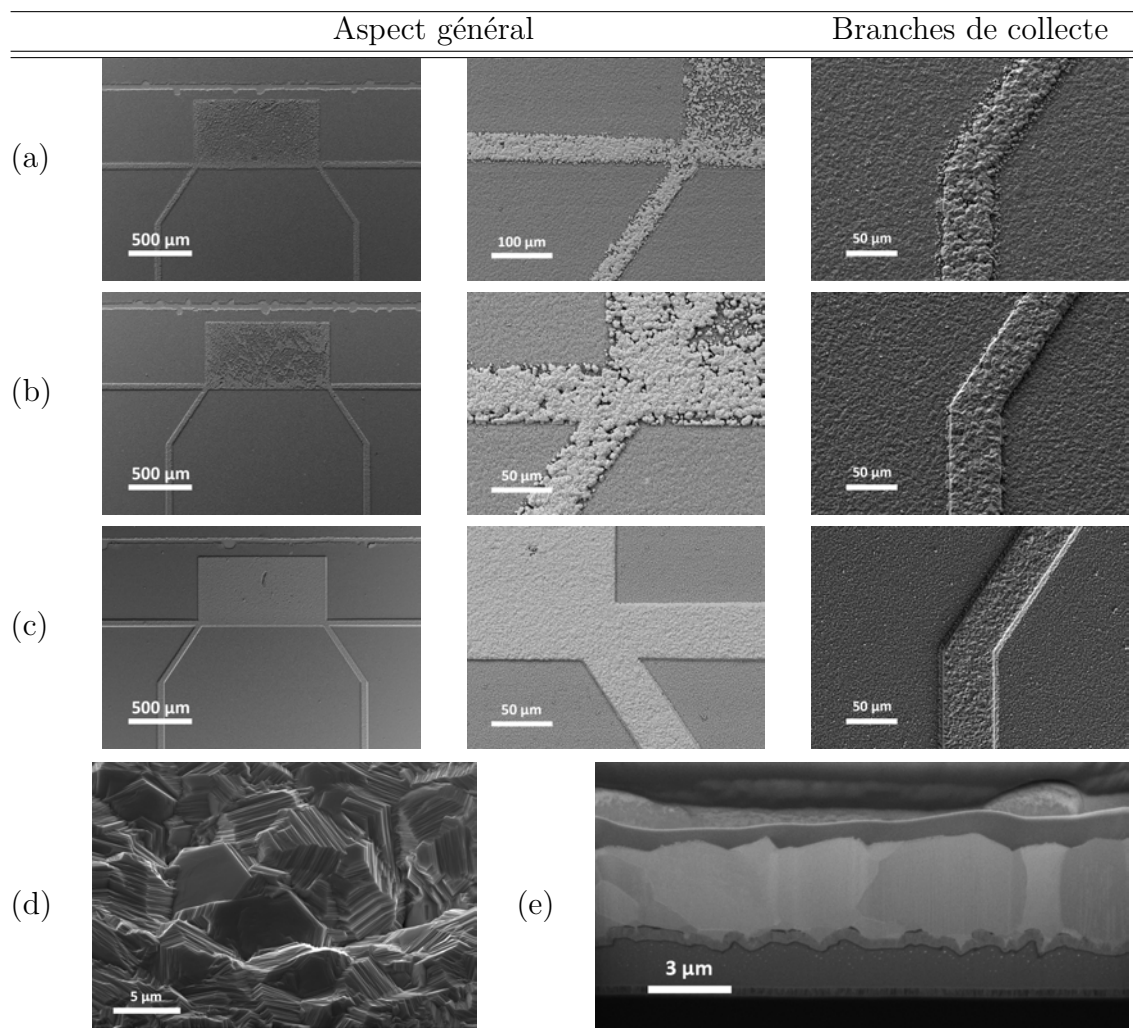
## 5.4. Influence de l'acide borique

Il a été précisé précédemment que dans l'industrie du plaquage électrochimique de métaux de nombreux additifs peuvent être utilisés en fonction des besoins recherchés [227]. Ces additifs sont de toutes sortes, organiques ou minéraux et peuvent se ranger en différentes catégories comme les agents nivelants ou brillanters. L'un d'eux est l'acide borique  $H_3BO_3$  qui entre dans la composition de nombreux bains électrochimiques, tous métaux confondus [226, 236]. Son rôle dans l'électrodépôt de métaux est complexe et encore incertain mais il est généralement considéré comme un tampon [237, 238] qui contribue à inhiber la formation d'hydrogène à l'électrode de travail [239]. L'hydrogène est un élément qui altère les propriétés mécaniques des films électrodéposés et contribue à la formation de défauts. Afin d'évaluer l'influence de ce composé sur le revêtement métallique de zinc, la concentration en zinc est



fixée à 0,6 M et le dépôt réalisé à une densité de courant fixe de  $-100 \text{ mA.cm}^{-2}$ . La concentration en acide borique, quant à elle, est égale à celle employée dans les bains industriels [226] et fixée à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  soit 0,32 M. Les sections suivantes permettent d'appréhender l'influence de l'acide borique sur la morphologie et les propriétés électriques du zinc électrodéposé.

### 5.4.1. Étude morphologique



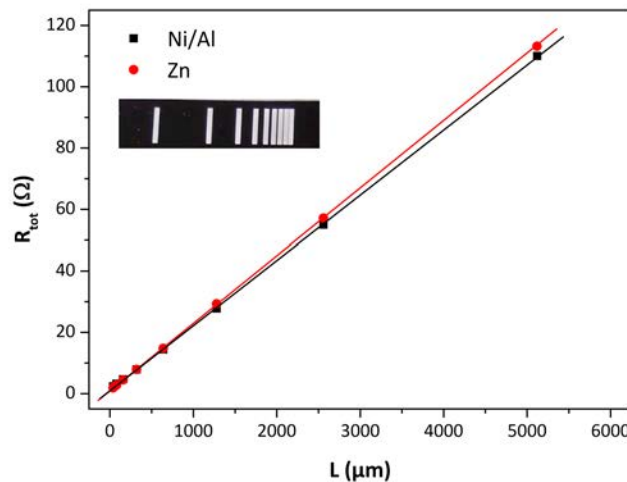
**Figure 5.13. :** Comparaison des micrographies réalisées au MEB de contacts métalliques en zinc électrodéposés dans différentes conditions expérimentales. (a) et (b) sont respectivement réalisés dans un bain électrolytique sans acide borique  $H_3BO_3$  en potentiostatique ( $E = -1,5 \text{ V/ECS}$ ) et en intensiostatique ( $J = -100 \text{ mA.cm}^{-2}$ ); (c), (d) et (e) sont réalisés en intensiostatique ( $J = -100 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) en présence de 0,32 M de  $H_3BO_3$ ; (e) est une vue transversale réalisée au FIB.

La **Figure 5.13** présente et compare les micrographies obtenues par observation au MEB des échantillons avec et sans acide borique. L'impact de l'acide borique est très net. Couplé au dépôt par chronopotentiométrie, l'acide borique améliore la morphologie du revêtement de zinc et permet d'atteindre un taux de recouvrement du motif du contact très élevé. Le dépôt apparaît très uniforme, dense et compact avec des grains en forme de larges feuillets hexagonaux sur les **Figure 5.13c** et **d** comparé à celui montré sur les images des **Figure 5.13a** et **Figure 5.13b**.

Afin d'étudier avec davantage de clarté l'empilement des différentes couches, un échantillon est observé sur la **Figure 5.13e** en coupe transversale à l'aide d'une sonde ionique focalisée ou *focused ion beam* (FIB). Le contact en zinc couvre avec précision la surface de la couche de  $ZnO$ , épousant quasi parfaitement ses aspérités. Néanmoins, quelques cavités apparaissent à l'interface mais ne semblent pas avoir d'impacts sur la collecte des charges. De plus, la couche métallique est constituée de très larges grains contigus, de taille micrométrique, formant un film homogène d'environ  $5\ \mu m$  d'épaisseur.

Connaissant la quantité de charges échangée et la durée du dépôt, il est possible de remonter, à partir de l'Équation 5.1, à l'épaisseur théorique du film électrodéposé et par conséquent au rendement faradique de la réaction électrochimique. Avec  $Q = 11,7\ C.cm^2$  et  $t = 117\ s$ , l'épaisseur attendue du dépôt de zinc est d'environ  $5,5\ \mu m$ . Le rendement faradique s'élève alors à 91 %.

#### 5.4.2. Propriétés électriques



**Figure 5.14.** : Résistance mesurée en fonction de l'espacement des contacts déposés par évaporation métallique ( $Ni - Al$ ) et par électrodépôt ( $Zn$ ).

L'ajout d'acide borique dans la solution électrolytique favorise grandement la compacité et l'uniformité du film de zinc lors de sa croissance et par là, devrait améliorer la collecte des charges par le contact métallique déposé sur la cellule solaire. La **Figure 5.14** montre la résistance mesurée en fonction de l'espacement des contacts déposés selon la configuration TLM - dont le motif est représenté en incrustation - décrite à la sous-section 5.3.3. Elle compare les résultats obtenus avec des contacts électrodéposés en zinc par une technique potentiostatique en présence de  $H_3BO_3$  et des contacts évaporés en  $Ni-Al$ . Les droites obtenues se superposent et la détermination de la résistivité de contact  $\rho_C$  donne des valeurs similaires : respectivement  $4,7 \cdot 10^{-4}$  et  $6,1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm^2$ . Ces valeurs sont relativement proches de celles déterminées dans les mêmes conditions mais sans additif. Il apparaît donc que l'acide borique n'a pas un impact majeur sur les propriétés électriques du contact métal/ $ZnO$ .

### 5.4.3. Discussion

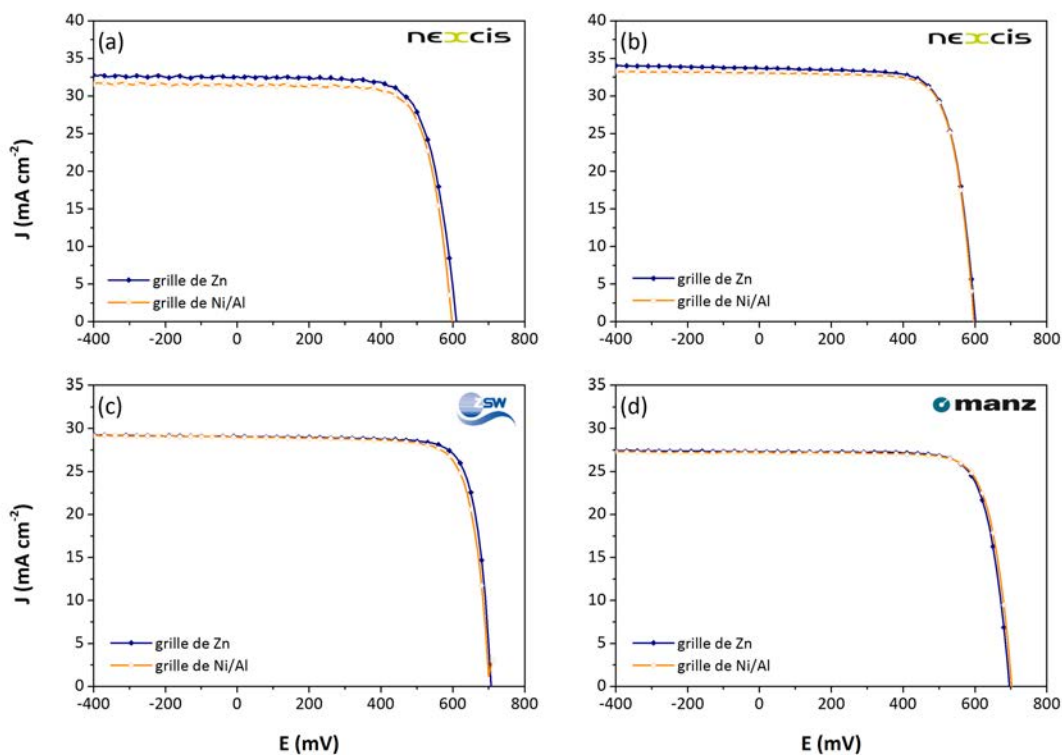
L'ajout d'un additif comme l'acide borique  $H_3BO_3$  à la solution électrolytique provoque une modification importante de la morphologie du film métallique. Celui-ci devient très couvrant et compact, limitant ainsi les pertes résistives pouvant survenir au passage du courant. Malgré ce changement, la résistivité de contact n'évolue pas et reste comparable à celle déterminée sans acide borique dans la solution. Elle est toutefois du même ordre de grandeur que celle d'un contact déposé par évaporation en  $Ni-Al$ , montrant que le zinc électrodéposé peut être un matériau adéquat comme contact métallique pour une cellule solaire. Cet aspect est démontré dans la section suivante.

## 5.5. Application à différentes technologies de cellules solaires en couches minces de type CIGS

Dans les paragraphes précédents, il a été montré que le zinc peut rivaliser avec l'alliage  $Ni-Al$  communément déposé par évaporation. Pour valider cette assertion et conclure cette étude, des contacts en zinc ont été réalisés par la voie électrochimique sur des cellules solaires à base de CIGS dont la structure de l'empilement diffère par la nature du procédé de synthèse employé. Ainsi, les absorbeurs CIGS fournis par le ZSW et Manz sont co-évaporés tandis que celui fourni par NEXCIS est électrodéposé. La couche tampon est constituée de  $CdS$  et réalisée par CBD tandis que la bi-couche de  $i-ZnO/ZnO:Al$ , déposée par pulvérisation cathodique, peut être remplacée par du  $ZnO:Cl$  électrodéposé. Dans chaque cas, une référence est utilisée avec des contacts métalliques en  $Ni-Al$  évaporés.

Les caractéristiques courant-tension et les performances photovoltaïques des meilleures cellules sont présentées sur la **Figure 5.15** et détaillées dans le **Tableau 5.3**. Dans chaque cas, les courbes I-V obtenues avec une grille électrodéposée sont similaires

à celles mesurées avec une grille évaporée. Un rendement maximum de 16,3 % est atteint, sans couche anti-reflet, sur un absorbeur co-évacué en provenance du ZSW avec une couche fenêtre déposée par pulvérisation cathodique (**Figure 5.15c**). Les contacts en zinc, appliqués aux autres types de substrats, donnent des résultats similaires : aussi bien sur du CIGS co-évacué de Manz (**Figure 5.15d**) qu'électrodéposé de NEXCIS (**Figure 5.15b**). De plus, dans cette étude, une cellule solaire fonctionnelle a été entièrement fabriquée pour la première fois à partir de procédés atmosphériques - de l'absorbeur au contact métallique - avec une efficacité record de 14,1 % (**Figure 5.15a**). Ce résultat est à mettre en relation avec le travail présenté précédemment dans le chapitre 4 et publié [71], dans lequel l'efficacité de l'utilisation du  $ZnO$  électrodéposé comme couche fenêtre sur une cellule solaire à base de CIGS est démontrée.



**Figure 5.15.** : Comparaison des caractéristiques courant-tension de cellules de 0,5 cm<sup>2</sup> avec une grille électrodéposée en zinc et une grille évaporée en  $Ni-Al$  déposées directement sur la couche fenêtre. Plusieurs types d'empilements ont été étudiés : (a) CIGS (ED)/ $CdS/ZnO:Cl$  (ED) ; (b) CIGS (ED)/ $CdS/i-ZnO$  (SP)/ $ZnO:Al$  (SP) ; (c et d) CIGS (EV)/ $CdS/i-ZnO$  (SP)/ $ZnO:Al$  (SP). Les absorbeurs ont respectivement été fournis par NEXCIS (a et b), ZSW (c) et Manz (d) tandis que les différents TCO ont tous été synthétisés à l'IRDEP.

**Table 5.3. :** Comparaison des performances photovoltaïques des cellules solaires complétées par un contact métallique électrodéposé en  $Zn$  et une grille évaporée en  $Ni-Al$  sur différentes couches fenêtres.

	$Eff. (\%)$	$V_{OC}(mV)$	$J_{SC}(mA.cm^{-2})$	$FF (\%)$
(a) + $Zn$ (ED)	14,1	610	32,6	71
(a) + $Ni-Al$ (EV)	13,7	597	31,6	73
(b) + $Zn$ (ED)	14,8	601	33,7	73
(b) + $Ni-Al$ (EV)	14,7	597	33,1	75
(c) + $Zn$ (ED)	16,3	707	29,1	79,1
(c) + $Ni-Al$ (EV)	15,8	712	29,0	76,4
(d) + $Zn$ (ED)	14,6	696	27,3	77
(d) + $Ni-Al$ (EV)	14,7	702	27,1	77

## 5.6. Conclusion

Dans ce chapitre, le développement d'une technique atmosphérique de dépôt de contacts métalliques a été réalisé. L'utilisation d'un contact métallique en zinc déposé par la voie électrochimique vient remplacer l'évaporation métallique de la bi-couche  $Ni-Al$  classiquement utilisée, substituant au procédé sous vide un procédé atmosphérique. L'électrodépôt d'un métal est régi par des mécanismes différents de l'électrodépôt d'oxydes comme le  $ZnO$  et d'autres facteurs sont à prendre en considération. L'influence de la composition de la solution électrolytique et de la technique voltampérométrique employée a été mise en avant dans ce chapitre. Il a ainsi été montré que la concentration en zinc dans la solution impacte fortement les paramètres électrochimiques comme la densité de courant ou le potentiel appliqué. De là, découle une modification de la morphologie qui peut prendre un aspect très dendritique à faible concentration et former de gros grains hexagonaux lorsque la concentration augmente.

L'électrozingage peut également être optimisé par l'ajout de différents additifs chimiques qui vont venir orienter la croissance du matériau d'une certaine manière afin de répondre aux exigences souhaitées. Dans ce chapitre, seul l'acide borique  $H_3BO_3$  est étudié. Sa remarquable influence sur la morphologie du film métallique est montrée. En parallèle, le plaquage électrochimique du zinc a été étudié par deux techniques voltampérométrique de synthèse : la technique potentiostatique et la technique intentiostatique. Il a été établi que la technique intentiostatique rend plus

stables les couples  $J-E$  et assure un meilleur contrôle sur le procédé de dépôt. Enfin, les caractérisations électriques du matériau ont montré que ses propriétés sont similaires à celles de l'alliage  $Ni-Al$  synthétisé par évaporation, légitimant ainsi son utilisation comme contact métallique pour les cellules solaires de type CIGS. Les performances photovoltaïques enregistrées pour les cellules solaires de provenances variées démontrent et confirment cette assertion.

En résumé, le plaquage électrochimique de zinc comme grille métallique pour une cellule solaire a été réalisé avec succès. Le procédé est très rapide, conduisant à la formation d'un film métallique bien défini et couvrant en moins de deux minutes sur une large variété de technologies de cellules photovoltaïques. La simplicité du procédé et l'utilisation d'un matériau abondant et peu coûteux laisse envisager une réduction des coûts. De plus, couplé à l'électrodépôt de  $ZnO$ , ce procédé ouvre la voie à une face avant entièrement réalisée par voie humide.

Reprenant les bases de ce travail, Tsin *et al.* [240] ont appliqué le dépôt d'une grille de zinc par voie électrochimique sur une cellule de type CIGS de grande taille - de  $4,2\text{ cm}^2$ . Ils relèvent un  $J_{SC}$  et  $V_{OC}$  identiques à la référence sur petite surface mais constatent une diminution du facteur de forme, mettant en avant l'importance du *design* du motif de la grille. Parallèlement, des essais ont été réalisés sur des cellules solaires de silicium à hétérojonction et laissent entrevoir des résultats encourageants.

Toutefois, certains aspects restent à creuser et à optimiser. Notamment le remplacement de l'étape de photolithographie qui n'est pas adaptable à de grandes surfaces. Pour développer le procédé à une échelle industrielle, une possibilité serait l'ouverture de la couche anti-reflet, communément déposée sur la couche fenêtre, par ablation laser selon le motif de grille désirée. Cette couche étant isolante et transparente, des conditions identiques à celles rencontrées avec la résine seraient retrouvées.

# Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour finalité le développement et l'optimisation du procédé d'électrodépôt sur grandes surfaces d'un film mince d'oxyde de zinc comme fenêtre avant pour les cellules solaires à base de  $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ . Ce procédé se présente comme une alternative aux procédés sous vide communément utilisés pour déposer la couche fenêtre de  $ZnO$ . Mais pour se positionner comme telle, il est nécessaire que le matériau réponde à certaines spécificités. C'est pourquoi, différentes études ont été menées afin d'identifier d'une part les propriétés du matériau électrodéposé et comprendre les mécanismes de croissance de la couche sur un substrat semi-conducteur d'autre part avant d'envisager l'application du procédé d'électrodépôt sur de grandes surfaces en prévision d'un transfert industriel.

Il existe plusieurs voies de synthèse électrochimique de l'oxyde de zinc, qui se distinguent essentiellement par le choix du précurseur d'oxygène, source d'ions hydroxydes  $OH^-$ , responsables d'un déplacement de pH à l'électrode entraînant la précipitation de l'hydroxyde de zinc suivi de sa déshydratation en  $ZnO$ . Le parti de travailler exclusivement avec un précurseur d'oxygène moléculaire, dissous dans la solution par un bullage continu du gaz et dont la réduction assure la génération des ions hydroxydes, a été pris. De nombreuses études ont été réalisées auparavant sur la synthèse de ce matériau mais peu se sont penchées sur son application directe en tant que couche fenêtre. Pour assurer cette fonction, le  $ZnO$  doit répondre à deux prérequis majeurs : une grande transparence et une conductivité élevée. Ces deux aspects sont généralement liés à la morphologie des films déposés et à leur type de dopage.

Dans un premier temps, les propriétés de l'oxyde de zinc électrodéposé ont été étudiées à travers une caractérisation systématique de sa morphologie, de sa structure et de ses propriétés optiques et électriques. Déposé sur un substrat conducteur métallique, une technique de décollement a été développée pour isoler le film de  $ZnO$  et pouvoir ainsi l'étudier en fonction de la température du post-traitement et de la concentration des éléments dopants des milieux électrolytiques. Différents milieux électrolytiques, à base de chlorure, de perchlorate ou d'un mélange perchlorate/acide borique, ont ainsi été utilisés afin de déterminer leur influence respective sur le matériau. L'objectif initial de l'étude était de chercher à contrôler le dopage de la couche en modifiant la composition de l'électrolyte.

Le premier milieu électrolytique à avoir été étudié est le milieu chlorure  $Cl^-$ , pour lequel l'obtention d'un  $ZnO$  dopé par le chlore par substitution anionique était

escompté. Il a été montré que l'augmentation de la concentration en ions  $Cl^-$  dans la solution influençait grandement la morphologie du film électrodéposé mais également sa composition. En effet, à forte concentration, une phase riche en chlore apparaît, entrant en compétition avec la précipitation de l'oxyde de zinc. Bien que celle-ci semble se décomposer avec le recuit du matériau, la teneur élevée en chlore dans la couche avec l'augmentation de la concentration n'influe pas sur le taux de dopage du matériau - il semble atteindre une valeur limite vers  $1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  - mais diminue la mobilité.

Pour limiter les inconvénients liés aux chlorures, un électrolyte à base d'ions perchlorates  $ClO_4^-$  a été étudié. Avec ce sel support, la formation d'une phase riche en chlore ne se produit pas tandis que la couche d'oxyde de zinc synthétisé présente les mêmes caractéristiques optoélectroniques que celle déposée en milieu chlorure. À la différence que la croissance en milieu perchlorate semble rendre le matériau insensible aux variations de la concentration de l'électrolyte et à la température du recuit post-dépôt comme l'ont montré les différentes caractérisations.

L'ajout d'un précurseur de bore comme l'acide borique dans cet électrolyte de perchlorate modifie grandement la morphologie de la couche de  $ZnO$  mais n'influence pas le dopage du matériau, celui-ci reste égal à celui déterminé pour un  $ZnO$  déposé dans un milieu perchlorate pur. En revanche, il a été observé que l'augmentation de la concentration en acide borique dans la solution diminue la mobilité.

Le  $ZnO$  électrodéposé dans chacun de ces milieux montre une très bonne qualité optique et structurale. Leurs propriétés optoélectroniques sont très similaires, la couche est très transparente dans le domaine du visible avec une transmission supérieure à 80 % et plus transparente dans le proche infrarouge que le  $ZnO:Al$ . Elle est également très dopée avec une densité de porteurs de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité comprise entre 12 et  $18 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ . Elles sont proches des propriétés du  $ZnO$  dopé à l'aluminium mais leur sont encore légèrement inférieures.

Dans un second temps, l'électrodépôt de l'oxyde de zinc sur un substrat semi-conducteur de  $CIGS/CdS$  a été étudié dans le but de réaliser un empilement de couches minces fonctionnelles pour une application photovoltaïque. Le passage d'un substrat métallique à un substrat semi-conducteur modifie les conditions du dépôt. Le comportement photo-électrochimique du substrat caractérisé par des études volt-ampérométriques montre que le transfert d'énergie lumineuse en énergie électrique entraîne un décalage des potentiels rédox des couples électrochimiques. L'électrodépôt du  $ZnO$  est alors photo-assisté et les conditions expérimentales du procédé de dépôt ont dû être adaptées.

Les conditions de nucléation de la couche sont également tributaires du changement de la nature du substrat. La nucléation du  $ZnO$  sur la couche tampon de  $CdS$  est plus difficile que sur un substrat métallique. La formation *in situ* d'une couche d'accroche de  $ZnO$  a été étudiée dans le but de faciliter la croissance de la couche fenêtre. Sa synthèse a été basée sur une alternance de potentiels permettant la



réduction du zinc puis son oxydation en oxyde de telle sorte que la couche d'accroche se dépose par répétition de cycles. L'aspect de la couche est régi par la densité de charges imposée par cycle et par leur nombre. Il a ainsi été montré qu'avec un nombre de cycles élevé et une densité de charges faible, il est possible d'obtenir une fine couche couvrante.

Cette couche d'accroche sert de base à la croissance de la couche finale de  $ZnO$ . L'application progressive d'un potentiel lors de son dépôt sur les substrats de CIGS/ $CdS$  - à base de CIGS co-évaaporé - fournis par le centre de recherche allemand du ZSW a permis d'obtenir des couches de  $ZnO$  couvrantes et compactes. Des rendements photovoltaïques records, sur des cellules de  $0,5\text{ cm}^2$ , de l'ordre de 15 % ( $V_{OC} = 638\text{ mV}$ ;  $J_{SC} = 31,2\text{ mA.cm}^{-2}$ ; FF = 75,1 %) ont été mesurés avec une couche fenêtre directement électrodéposée sur la couche tampon de  $CdS$  et 14,3 % ( $V_{OC} = 609\text{ mV}$ ;  $J_{SC} = 32,1\text{ mA.cm}^{-2}$ ; FF = 70 %) sur une couche tampon à base de  $ZnS$ .

L'adaptation du procédé d'électrodépôt sur de grandes surfaces a été menée sur des absorbeurs électrodéposés mis au point par la société NEXCIS. Des différences dans le comportement photo-électrochimique du substrat par rapport aux absorbeurs du ZSW ont pu être observées. Elles sont liées à la nature même de celui-ci et ont nécessité une modification des potentiels à appliquer pour déposer le  $ZnO$ . L'optimisation de la synthèse a été réalisée sur des substrats de  $15 \times 15\text{ cm}^2$  sur lesquels des performances photovoltaïques prometteuses pour des cellules solaires entièrement réalisées par des procédés atmosphériques ont été obtenues. Un rendement record de 14,3 % ( $V_{OC} = 621\text{ mV}$ ;  $J_{SC} = 33,8\text{ mA.cm}^{-2}$ ; FF = 68,0 %) a ainsi été atteint sur cellule de  $0,5\text{ cm}^2$ .

Le dépôt direct de l'oxyde de zinc sur la couche tampon de  $CdS$  par la voie électrochimique a été développé et optimisé au cours de ce travail. Il a ainsi été démontré que les couches obtenues sont de bonne qualité et fonctionnelles. Elles permettent d'atteindre des performances photovoltaïques élevées sur des absorbeurs CIGS de différentes provenances et natures. En outre, la preuve de l'adaptabilité du procédé des petites aux grandes surfaces a été faite mais des perfectionnements restent encore à apporter. Toutefois, les limites des propriétés électriques du matériau électrodéposé font que les performances des cellules solaires sont inférieures à celles obtenues avec la bi-couche de  $i-ZnO/ZnO:Al$  déposée par le procédé de pulvérisation cathodique.

Indépendamment de l'activité portée sur le développement de l'électrodépôt de  $ZnO$ , une étude visant à mettre au point des contacts métalliques par plaquage électrochimique a été menée. Le zinc a été utilisé comme métal pour ses propriétés électriques intéressantes, son abondance et son coût peu élevé. Il remplace ainsi l'alliage  $Ni-Al$  évaporé sous vide, composant généralement la grille métallique déposée sur la couche fenêtre afin de collecter les charges. La particularité de ce procédé est que, comme pour l'électrodépôt du  $ZnO$ , il est photo-assisté.

À travers les différentes expériences réalisées, il a été établi des conditions expérimentales de base permettant l'obtention d'un dépôt uniforme, compact et très

couvrant. Il a ainsi été montré que des vitesses de croissance très élevées, de l'ordre de  $3 \mu m.min^{-1}$ , peuvent être atteintes et que l'ajout d'acide borique dans la solution concentrée en zinc améliore la compacité du film déposé. Des comparaisons avec une grille évaporée en *Ni-Al* ont été réalisées sur différents absorbeurs CIGS provenant de plusieurs acteurs du secteur et ont montré que les résultats obtenus dans les deux cas sont exactement identiques.

La simplicité du procédé mis au point apparaît comme compatible avec une grande variété de technologies de cellules solaires à base de CIGS. Une baisse effective des coûts peut être envisagée en couplant l'électrodépôt des contacts métalliques avec le dépôt d'une face avant réalisée entièrement par des procédés atmosphériques. Néanmoins, le développement d'un moyen permettant de remplacer l'étape de photolithographie nécessaire à l'apposition du masque doit encore être poursuivi.

L'électrodépôt est une technique de synthèse très puissante qui peut être appliquée à un grand nombre de matériaux sur des substrats très variés. Elle est très employée dans de nombreuses industries pour le revêtement de surfaces. Dans ce travail de thèse, nous avons abordé deux exemples de son utilisation pour élaborer des couches minces fonctionnelles : l'une composée d'oxyde de zinc et l'autre de zinc métallique. Le dépôt photo-assisté de ces couches représente une grande part de l'originalité de ce travail et est essentiel à l'obtention des performances décrites précédemment. Les résultats obtenus sur grandes surfaces sont très prometteurs et prouvent la faisabilité du procédé.

Bien que quelques améliorations restent à être apportées, le procédé nous semble mûr pour une valorisation industrielle. La recherche en laboratoire menée au cours de cette thèse a posé les bases pour le transfert vers une recherche industrielle poussée durant laquelle les essais devraient être accélérés en travaillant étroitement avec des équipementiers et formulateurs de bains. Cet effort pourrait être engagé rapidement afin de prendre de l'avance sur les voies de synthèse atmosphériques concurrentes, comme le dépôt par voie chimique en voie de développement.

Par ailleurs, le remplacement de la couche tampon de *CdS* par celle à base de *ZnS* se répand rapidement et devient dominante dans les différentes filières. La poursuite de l'étude de photo-électrodépôt du *ZnO* sur cette couche tampon alternative nous apparaît alors comme primordiale et essentielle à l'essor de notre procédé.

# Bibliographie

- [1] REN21, “Renewables 2016 Global Status Report,” 2016. <http://www.ren21.net>.
- [2] ADEME, “Les Avis de l’ADEME : Le Solaire photovoltaïque,” 2016. <http://www.ademe.fr/solaire-photovoltaïque>.
- [3] “<http://www.edf-energies-nouvelles.com>.”
- [4] “NREL efficiency chart,” 2016. <http://www.nrel.gov>.
- [5] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *Journal of Applied Physics* **32**, pp. 510–519, 1961.
- [6] “ZSW Sets New World Record for Thin-film Solar Cells,” 2016. <https://www.zsw-bw.de>.
- [7] S. Peulon, *Synthèse électrochimique de couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) en milieu aqueux*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, Dec. 1995.
- [8] D. Lincot and J. Rousset, “Formation of a Transparent Conductive Oxide Film for Use in a Photovoltaic Structure,” 2010. WO2010012955 (A2).
- [9] S. Peulon and D. Lincot, “Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films,” *Advanced Materials* **8**, pp. 166–170, 1996.
- [10] M. Izaki and T. Omi, “Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films,” *Journal of the Electrochemical Society* **143**, pp. L53–L55, 1996.
- [11] A. E. Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires,” *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires* **9**, pp. 561–567, 1839.
- [12] “The Nobel Prize in Physics 1921,” <http://www.nobelprize.org> , 2015.
- [13] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power,” *Journal of Applied Physics* **25**, pp. 676–677, 1954.
- [14] M. A. Green, “Thin-film solar cells : review of materials, technologies and commercial status,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* **18**, pp. 15–19, 2007.

- 
- [15] M. Paire, *Highly efficient solar cells in low dimensionality based on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> chalcopyrite materials*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, Sept. 2012.
- [16] S. Siebentritt and U. Rau, “Cu-Chalcopyrites—Unique Materials for Thin-Film Solar Cells,” in *Wide-Gap Chalcopyrites*, pp. 1–8, Springer, 2006.
- [17] R. Klenk and M. C. Lux-Steiner, “Chalcopyrite Based Solar Cells,” in *Thin Film Solar Cells : Fabrication, Characterization and Applications*, J. Poortmans and V. Arkhipov, eds., pp. 237–275, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006.
- [18] R. Scheer and H.-W. Schock, *Chalcogenide photovoltaics : physics, technologies, and thin film devices*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [19] L. Kronik, D. Cahen, and H. W. Schock, “Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Its Solar Cell Performance,” *Advanced Materials* **10**, pp. 31–36, 1998.
- [20] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.-J. Haug, H. Zogg, and A. Tiwari, “Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films,” *Thin Solid Films* **431-432**, pp. 37–40, 2003.
- [21] D. Jimenez, “CIGS manufacturing : Promises and reality,” *Photovoltaics International* **21**, pp. 76–85, Oct. 2013.
- [22] F. Pianezzi, A. Chirilă, P. Blösch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, and A. N. Tiwari, “Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier : Electronic properties of CIGS solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **20**, pp. 253–259, 2012.
- [23] A. Chirilă, P. Bloesch, S. Seyrling, A. Uhl, S. Buecheler, F. Pianezzi, C. Fella, J. Perrenoud, L. Kranz, R. Verma, D. Guettler, S. Nishiwaki, Y. Romanyuk, G. Bilger, D. Brémaud, and A. Tiwari, “Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell grown on flexible polymer substrate with efficiency exceeding 17%,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **19**, pp. 560–564, 2011.
- [24] H.-W. Schock and R. Noufi, “CIGS-based solar cells for the next millennium,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **8**, pp. 151–160, 2000.
- [25] S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, and K. Matsubara, “CIGS absorbers and processes,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **18**, pp. 453–466, 2010.
- [26] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, “Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%,” *physica status solidi RRL* **9**, pp. 28–31, 2015.
- [27] M. Acciarri, S. Binetti, A. Le Donne, B. Lorenzi, L. Caccamo, L. Miglio, R. Moneta, S. Marchionna, and M. Meschia, “Development of a hybrid sput-

- tering/evaporation process for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells,” *Crystal Research and Technology* **46**, pp. 871–876, 2011.
- [28] J. I. Posada Parra, *Optimisation d’un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l’obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, Mar. 2015.
- [29] D. Lincot, J. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parrisi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. Grand, M. Benfarah, P. Mogenssen, and O. Kerrec, “Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition,” *Solar Energy* **77**, pp. 725–737, 2004.
- [30] A. Duchatelet, T. Sidali, N. Loones, G. Savidand, E. Chassaing, and D. Lincot, “12.4% Efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell prepared from one step electrodeposited Cu–In–Ga oxide precursor layer,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **119**, pp. 241–245, 2013.
- [31] Y. E. Romanyuk, H. Hagendorfer, P. Stücheli, P. Fuchs, A. R. Uhl, C. M. Sutter-Fella, M. Werner, S. Haass, J. Stückelberger, C. Broussillou, P.-P. Grand, V. Bermudez, and A. N. Tiwari, “All Solution-Processed Chalcogenide Solar Cells - from Single Functional Layers Towards a 13.8% Efficient CIGS Device,” *Advanced Functional Materials* **25**, pp. 12–27, 2015.
- [32] R. Ortega-Borges and D. Lincot, “Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System,” *Journal of The Electrochemical Society* **140**, pp. 3464–1473, 1993.
- [33] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla, “Buffer layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules,” *Thin Solid Films* **480-481**, pp. 99–109, 2005.
- [34] M. Nakamura, N. Yoneyama, K. Horiguchi, Y. Iwata, K. Yamaguchi, H. Sugimoto, and T. Kato, “Recent R&D progress in solar frontier’s small-sized Cu(InGa)(SeS)<sub>2</sub> solar cells,” in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th*, pp. 0107–0110, IEEE, 2014.
- [35] T. M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, D. Hariskos, O. Kiowski, R. Wuerz, and M. Powalla, “Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells : From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free,” *IEEE Journal of Photovoltaics* **5**, pp. 1487–1491, 2015.
- [36] C. Bugot, *Élaboration d’oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, Oct. 2015.
- [37] S. Gallanti, *Optimization of interfacial chemistry of thin films Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells via photoassisted electrochemistry*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, Oct. 2015.

- 
- [38] A. L. Dawar and J. C. Joshi, "Semiconducting transparent thin films : their properties and applications," *Journal of Materials Science* **19**, pp. 1–23, 1984.
- [39] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, "Transparent conducting oxides for photovoltaics," *MRS bulletin* **32**, pp. 242–247, 2007.
- [40] D. S. Ginley, ed., *Handbook of Transparent Conductors*, Springer US, Boston, MA, 2011.
- [41] J. L. Yang, S. J. An, W. I. Park, G.-C. Yi, and W. Choi, "Photocatalysis Using ZnO Thin Films and Nanoneedles Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition," *Advanced Materials* **16**, pp. 1661–1664, 2004.
- [42] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, and S. C. Tsang, "Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity," *Journal of the American Chemical Society* **131**, pp. 12540–12541, 2009.
- [43] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics* **98**, p. 041301, 2005.
- [44] C. Klingshirn, "ZnO : Material, Physics and Applications," *ChemPhysChem* **8**, pp. 782–803, 2007.
- [45] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, and Ellmer-Klein-Rech, eds., *Transparent conductive zinc oxide : basics and applications in thin film solar cells*, no. 104 in Springer series in materials science, Springer, Berlin, 2008.
- [46] S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO : Structural and compressive parameters," *Physical Review B* **58**, pp. 14102–14105, 1998.
- [47] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *Journal of Applied Physics* **83**, pp. 5447–5451, 1998.
- [48] W. L. Bond, "Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals," *Journal of Applied Physics* **36**, pp. 1674–1677, 1965.
- [49] P. A. Rodnyi and I. V. Khodyuk, "Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)," *Optics and Spectroscopy* **111**, pp. 776–785, 2011.
- [50] C. G. Van de Walle, "Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide," *Physical Review Letters* **85**, pp. 1012–1015, 2000.
- [51] C. G. Van de Walle, "Defect analysis and engineering in ZnO," *Physica B : Condensed Matter* **308**, pp. 899–903, 2001.
- [52] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, "Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Japanese Journal of Applied Physics* **24**, pp. L781–L784, 1985.
- [53] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, "Highly Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Japanese Journal of Applied Physics* **25**, pp. L776–L779, 1986.

- [54] R. Wang, L. L. King, and A. W. Sleight, "Highly conducting transparent thin films based on zinc oxide," *Journal of materials research* **11**, pp. 1659–1664, 1996.
- [55] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai, "Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics* **70**, pp. 7119–7123, 1991.
- [56] B. Sang, A. Yamada, and M. Konagai, "Growth of boron-doped ZnO thin films by atomic layer deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, pp. 19–26, 1997.
- [57] J. Steinhauser, S. Faÿ, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, D. Zimin, U. Kroll, and C. Ballif, "Electrical transport in boron-doped polycrystalline zinc oxide thin films," *physica status solidi (a)* **205**, pp. 1983–1987, 2008.
- [58] B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, "Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping," *Physical Review B* **37**, pp. 10244–10248, 1988.
- [59] G. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J. Siqueiros, J. Diaz, O. Contreras, and O. Lopez, "Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes," *Thin Solid Films* **288**, pp. 29–31, 1996.
- [60] J. Nishino, T. Kowarada, S. Ohshio, H. Saitoh, K. Maruyama, and K. Kamata, "Conductive indium-doped zinc oxide films prepared by atmospheric-pressure chemical vapour deposition," *Journal of Materials Science Letters* **16**, pp. 629–631, 1997.
- [61] N. Ito, Y. Sato, P. Song, A. Kaijio, K. Inoue, and Y. Shigesato, "Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films," *Thin Solid Films* **496**, pp. 99–103, 2006.
- [62] J. Hu and R. G. Gordon, "Deposition of Highly Transparent and Conductive Fluorine Doped Zinc Oxide Films," in *MRS Proceedings*, **202**, pp. 457–463, Cambridge Univ Press, 1990.
- [63] T. Tchelidze, E. Chikoidze, O. Gorochoy, and P. Galtier, "Perspectives of chlorine doping of ZnO," *Thin Solid Films* **515**, pp. 8744–8747, 2007.
- [64] E. Chikoidze, M. Modreanu, V. Sallet, O. Gorochoy, and P. Galtier, "Electrical properties of chlorine-doped ZnO thin films grown by MOCVD," *physica status solidi (a)* **205**, pp. 1575–1579, 2008.
- [65] D. L. Raimondi and E. Kay, "High Resistivity Transparent ZnO Thin Films," *Journal of Vacuum Science and Technology* **7**, pp. 96–99, 1970.
- [66] H. Ishizaki, M. Imaizumi, S. Matsuda, M. Izaki, and T. Ito, "Incorporation of boron in ZnO film from an aqueous solution containing zinc nitrate and dimethylamine-borane by electrochemical reaction," *Thin Solid Films* **411**, pp. 65–68, 2002.

- [67] S. Y. Myong, S. J. Baik, C. H. Lee, W. Y. Cho, and K. S. Lim, "Extremely Transparent and Conductive ZnO :Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (photo-MOCVD) Using  $\text{AlCl}_3(6 \text{ H}_2\text{O})$  as New Doping Material," *Japanese Journal of Applied Physics* **36**, pp. L1078–L1081, 1997.
- [68] H. Hagendorfer, K. Lienau, S. Nishiwaki, C. M. Fella, L. Kranz, A. R. Uhl, D. Jaeger, L. Luo, C. Gretener, S. Buecheler, Y. E. Romanyuk, and A. N. Tiwari, "Highly Transparent and Conductive ZnO : Al Thin Films from a Low Temperature Aqueous Solution Approach," *Advanced Materials* **26**, pp. 632–636, 2014.
- [69] J. Hu and R. G. Gordon, "Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells," *Solar Cells* **30**, pp. 437–450, 1991.
- [70] J.-C. Lee, N. G. Subramaniam, J.-W. Lee, J.-C. Lee, and T.-W. Kang, "Evaluation of optimal chlorine doping concentration in zinc oxide on glass for application as new transparent conductive oxide," *physica status solidi (a)* **210**, pp. 2638–2643, 2013.
- [71] F. Tsin, A. Venerosy, J. Vidal, S. Collin, J. Clatot, L. Lombez, M. Paire, S. Borensztajn, C. Broussillou, P. P. Grand, S. Jaime, D. Lincot, and J. Rousset, "Electrodeposition of ZnO window layer for an all-atmospheric fabrication process of chalcogenide solar cell," *Scientific Reports* **5**, p. 8961, 2015.
- [72] K. Ellmer, "Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide : relation between the sputtering parameters and the electronic properties," *Journal of Physics D : Applied Physics* **33**, pp. R17–R32, 2000.
- [73] B. Sang, Y. Nagoya, K. Kushiya, and O. Yamase, "MOCVD-ZnO windows for 30cm x 30cm CIGS-based modules," *Solar energy materials and solar cells* **75**, pp. 179–184, 2003.
- [74] M. Barankin, E. Gonzalez II, A. Ladwig, and R. Hicks, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, pp. 924–930, 2007.
- [75] A. V. Singh, R. M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, and A. Yoshida, "Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient," *Journal of Applied Physics* **90**, pp. 5661–5665, 2001.
- [76] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire : Growth and characterization," *Journal of Applied Physics* **84**, pp. 3912–3918, 1998.
- [77] M. Izaki and T. Omi, "Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction," *Applied Physics Letters* **68**, pp. 2439–2440, 1996.



- [78] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films : A review," *Materials Science and Engineering : B* **174**, pp. 18–30, 2010.
- [79] M. Guo, P. Diao, and S. Cai, "Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays : Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions," *Journal of Solid State Chemistry* **178**, pp. 1864–1873, 2005.
- [80] J. H. Kim, D. Andeen, and F. F. Lange, "Hydrothermal Growth of Periodic, Single-Crystal ZnO Microrods and Microtunnels," *Advanced Materials* **18**, pp. 2453–2457, 2006.
- [81] S. Y. Cho, Y. H. Kang, J.-Y. Jung, S. Y. Nam, J. Lim, S. C. Yoon, D. H. Choi, and C. Lee, "Novel Zinc Oxide Inks with Zinc Oxide Nanoparticles for Low-Temperature, Solution-Processed Thin-Film Transistors," *Chemistry of Materials* **24**, pp. 3517–3524, 2012.
- [82] A. Ma, F. Donsanti, F. Rousseau, and D. Morvan, "Study of a low power plasma reactor for the synthesis of zinc oxide as window layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells," *Thin Solid Films* **582**, pp. 345–350, 2015.
- [83] A. Ma, *Étude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, Dec. 2015.
- [84] K. C. Park, D. Y. Ma, and K. H. Kim, "The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering," *Thin Solid Films* **305**, pp. 201–209, 1997.
- [85] K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, "Transparent conductive ZnO film preparation by alternating sputtering of ZnO :Al and Zn or Al targets," *Thin Solid Films* **334**, pp. 35–39, 1998.
- [86] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schieck, and S. Fiechter, "Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO :Al films," *Thin Solid Films* **247**, pp. 15–23, 1994.
- [87] S. Jäger, B. Szyszka, J. Szczyrbowski, and G. Bräuer, "Comparison of transparent conductive oxide thin films prepared by a.c. and d.c. reactive magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology* **98**, pp. 1304–1314, 1998.
- [88] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, "Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin-film solar cells," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **7**, pp. 311–316, 1999.
- [89] 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)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **19**, pp. 894–897, 2011.

- 
- [90] J.-F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek, and H.-W. Schock, "Stability Issues of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Based Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, pp. 4849–4862, May 2000.
- [91] S. Kijima and T. Nakada, "High-Temperature Degradation Mechanism of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Based Thin Film Solar Cells," *Applied Physics Express* **1**, p. 075002, 2008.
- [92] D.-H. Cho, Y.-D. Chung, K.-S. Lee, N.-M. Park, K.-H. Kim, H.-W. Choi, and J. Kim, "Influence of growth temperature of transparent conducting oxide layer on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells," *Thin Solid Films* **520**, pp. 2115–2118, 2012.
- [93] W. Tang and D. Cameron, "Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process," *Thin Solid Films* **238**, pp. 83–87, 1994.
- [94] T. Schuler and M. Aegerter, "Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO :Al coatings," *Thin Solid Films* **351**, pp. 125–131, 1999.
- [95] J. Li, J. Xu, Q. Xu, and G. Fang, "Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol-gel process," *Journal of Alloys and Compounds* **542**, pp. 151–156, 2012.
- [96] Y. Natsume and H. Sakata, "Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating," *Thin solid films* **372**, pp. 30–36, 2000.
- [97] B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, and D. A. Keszler, "Spin-coated zinc oxide transparent transistors," *Journal of Physics D : Applied Physics* **36**, pp. L105–L107, 2003.
- [98] M. Ohyama, H. Kozuka, and T. Yoko, "Sol-gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation," *Journal of the American Ceramic Society* **81**, pp. 1622–1632, 1998.
- [99] K.-m. Lin and P. Tsai, "Growth mechanism and characterization of ZnO : Al multi-layered thin films by sol-gel technique," *Thin Solid Films* **515**, pp. 8601–8604, 2007.
- [100] J.-H. Lee and B.-O. Park, "Transparent conducting ZnO :Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method," *Thin Solid Films* **426**, pp. 94–99, 2003.
- [101] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R. Monteiro, and P. Vilarinho, "Al-doped ZnO thin films by sol-gel method," *Surface and Coatings Technology* **180-181**, pp. 659–662, 2004.
- [102] P. O'Brien and J. McAleese, "Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS," *Journal of Materials Chemistry* **8**, pp. 2309–2314, 1998.
- [103] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O'Brien, "Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution," *J. Mater. Chem.* **14**, pp. 2575–2591, 2004.

- [104] M. Miyake, H. Fukui, and T. Hirato, "Preparation of Al-doped ZnO films by aqueous solution process using a continuous circulation reactor," *physica status solidi (a)* **209**, pp. 945–948, 2012.
- [105] K. Huber, "Anodic Formation of Coatings on Magnesium, Zinc, and Cadmium," *Journal of the Electrochemical Society* **100**, pp. 376–382, 1953.
- [106] H. Fry and M. Whitaker, "The Anodic Oxidation of Zinc and a Method of Altering the Characteristics of the Anodic Films," *Journal of The Electrochemical Society* **106**, pp. 606–611, 1959.
- [107] R. K. Gupta, N. Shridhar, and M. Katiyar, "Structure of ZnO films prepared by oxidation of metallic Zinc," *Materials Science in Semiconductor Processing* **5**, pp. 11–15, 2002.
- [108] Z. Li and W. Gao, "Growth of zinc oxide thin films and nanostructures by wet oxidation," *Thin Solid Films* **515**, pp. 3323–3329, 2007.
- [109] J. A. Switzer, "Electrochemical synthesis of ceramic films and powders," *American Ceramic Society Bulletin* **66**, pp. 1521–1524, 1987.
- [110] R. T. Coyle and J. A. Switzer, "Electrochemical synthesis of ceramic films and powders," Nov. 1989. US4882014 A.
- [111] R. J. Phillips, M. J. Shane, and J. A. Switzer, "Electrochemical and photoelectrochemical deposition of thallium (III) oxide thin films," *Journal of Materials Research* **4**, pp. 923–929, 1989.
- [112] L. Gal-Or, I. Silberman, and R. Chaim, "Electrolytic ZrO<sub>2</sub> coatings I. electrochemical aspects," *Journal of the Electrochemical Society* **138**, pp. 1939–1942, 1991.
- [113] R. Chaim, I. Silberman, and L. Gal-Or, "Electrolytic ZrO<sub>2</sub> coatings II. Microstructural Aspects," *Journal of the Electrochemical Society* **138**, pp. 1942–1946, 1991.
- [114] K.-C. Ho and J. Jorné, "Electrochemical Impregnation of Nickel Hydroxide Flow-Through vs. Stagnant Electrodes," *Journal of the Electrochemical Society* **137**, pp. 149–158, 1990.
- [115] C. Natarajan and G. Nogami, "Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films," *Journal of The Electrochemical Society* **143**, pp. 1547–1550, 1996.
- [116] J. J. M. Vequizo, J. Wang, and M. Ichimura, "Electrodeposition of SnO<sub>2</sub> Thin Films from Aqueous Tin Sulfate Solutions," *Japanese Journal of Applied Physics* **49**, p. 125502, 2010.
- [117] 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* **145**, pp. 864–874, 1998.

- 
- [118] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1963.
- [119] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot, "Temperature effects on ZnO electrodeposition," *Electrochimica Acta* **50**, pp. 2239–2248, 2005.
- [120] M. Izaki and T. Omi, "Characterization of Transparent Zinc Oxide Films Prepared by Electrochemical Reaction," *Journal of the Electrochemical Society* **144**, pp. 1949–1952, 1997.
- [121] 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* **451-452**, pp. 166–169, 2004.
- [122] S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, and M. Matsuoka, "Effect of Bath Temperature on the Electrodeposition Mechanism of Zinc Oxide Film from Zinc Nitrate Solution," *Journal of The Electrochemical Society* **153**, pp. C551–C556, 2006.
- [123] J. Wellings, N. Chaure, S. Heavens, and I. Dharmadasa, "Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films," *Thin Solid Films* **516**, pp. 3893–3898, 2008.
- [124] B. E. Prasad, P. V. Kamath, and S. Ranganath, "Electrodeposition of ZnO coatings from aqueous Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> baths : effect of Zn concentration, deposition temperature, and time on orientation," *Journal of Solid State Electrochemistry* **16**, pp. 3715–3722, 2012.
- [125] X.-D. Gao, F. Peng, X.-M. Li, W.-D. Yu, and J.-J. Qiu, "Growth of highly oriented ZnO films by the two-step electrodeposition technique," *Journal of Materials Science* **42**, pp. 9638–9644, 2007.
- [126] S. Chatman, L. Emberley, and K. M. Poduska, "Significant Carrier Concentration Changes in Native Electrodeposited ZnO," *ACS Applied Materials & Interfaces* **1**, pp. 2348–2352, 2009.
- [127] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen, "Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique," *Chemical Physics Letters* **363**, pp. 123–128, 2002.
- [128] S.-J. Lee, S. K. Park, C. R. Park, J. Y. Lee, J. Park, and Y. R. Do, "Spatially Separated ZnO Nanopillar Arrays on Pt/Si Substrates Prepared by Electrochemical Deposition," *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, pp. 11793–11801, 2007.
- [129] M. R. Khajavi, D. J. Blackwood, G. Cabanero, and R. Tena-Zaera, "New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions," *Electrochimica Acta* **69**, pp. 181–189, 2012.

- [130] W. Ludwig, W. Ohm, J.-M. Correa-Hoyos, Y. Zhao, M. C. Lux-Steiner, and S. Gledhill, "Electrodeposition parameters for ZnO nanorod arrays for photovoltaic applications : Electrodeposition parameters for ZnO nanorod arrays," *physica status solidi (a)* **210**, pp. 1557–1563, 2013.
- [131] M. M. Schwarz, T. Richter, R. Pearson, A. Tamang, T. Balster, D. Knipp, and V. Wagner, "Controlled electrodeposition of ZnO nanostructures for enhanced light scattering properties," *Journal of Applied Electrochemistry* **44**, pp. 613–620, 2014.
- [132] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritala, and M. Leskelä, "Electrochemical preparation of In and Al doped ZnO thin films for CuInSe<sub>2</sub> solar cells," *Thin Solid Films* **434**, pp. 20–23, 2003.
- [133] R. Marotti, D. Guerra, C. Bello, G. Machado, and E. Dalchiele, "Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **82**, pp. 85–103, 2004.
- [134] C. J. Lan, H. Y. Cheng, R. J. Chung, J. H. Li, K. F. Kao, and T. S. Chin, "Bi-Doped ZnO Layer Prepared by Electrochemical Deposition," *Journal of The Electrochemical Society* **154**, pp. D117–D121, 2007.
- [135] C. J. Lan, J. S. Tsay, C. K. Lo, C. A. Lin, J. H. He, and R. J. Chung, "Cr-Doped ZnO Prepared by Electrochemical Deposition," *Journal of The Electrochemical Society* **157**, pp. D559–D563, 2010.
- [136] A. C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, and F. Sanz, "Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films : Limits and advantages," *Electrochimica Acta* **109**, pp. 117–124, 2013.
- [137] O. Baka, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, and A. Dinia, "Effect of Al concentrations on the electrodeposition and properties of transparent Al-doped ZnO thin films," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* **25**, pp. 1761–1769, 2014.
- [138] S. Calnan, W. Riedel, S. Gledhill, B. Stannowski, M. C. Lux-Steiner, and R. Schlattmann, "Comparison of the influence of boron and aluminium doping on the material properties of electrochemically deposited ZnO films," *Thin Solid Films* **594**, pp. 215–224, 2015.
- [139] R. Inguanta, C. Garlisi, T. Spanò, S. Piazza, and C. Sunseri, "Growth and photoelectrochemical behaviour of electrodeposited ZnO thin films for solar cells," *Journal of Applied Electrochemistry* **43**, pp. 199–208, 2013.
- [140] T. Yoshida and H. Minoura, "Electrochemical Self-Assembly of Dye-Modified Zinc Oxide Thin Films," *Advanced Materials* **12**, pp. 1219–1222, 2000.
- [141] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki,

- M. Matsui, H. Miura, and H. Yanagi, "Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films," *Advanced Functional Materials* **19**, pp. 17–43, 2009.
- [142] B. N. Illy, A. C. Cruickshank, S. Schumann, R. Da Campo, T. S. Jones, S. Heutz, M. A. McLachlan, D. W. McComb, D. J. Riley, and M. P. Ryan, "Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic applications : controlling film thickness and orientation," *Journal of Materials Chemistry* **21**, pp. 12949–12957, 2011.
- [143] S. Sanchez, S. Berson, S. Guillerez, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, "Toward High-Stability Inverted Polymer Solar Cells with an Electrodeposited ZnO Electron Transporting Layer," *Advanced Energy Materials* **2**, pp. 541–545, 2012.
- [144] C.-W. Kung, H.-W. Chen, C.-Y. Lin, Y.-H. Lai, R. Vittal, and K.-C. Ho, "Electrochemical synthesis of a double-layer film of ZnO nanosheets/nanoparticles and its application for dye-sensitized solar cells : Electrochemical synthesis of ZnO nanosheets/nanoparticles," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **22**, pp. 440–451, 2014.
- [145] F. A. S. Lima, I. F. Vasconcelos, and M. Lira-Cantu, "Electrochemically synthesized mesoporous thin films of ZnO for highly efficient dye sensitized solar cells," *Ceramics International* **41**, pp. 9314–9320, 2015.
- [146] H. Kim, J. Y. Moon, and H. S. Lee, "Effect of ZnCl<sub>2</sub> concentration on the growth of ZnO by electrochemical deposition," *Current Applied Physics* **12**, pp. S35–S38, 2012.
- [147] T. Pauporté and D. Lincot, "Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices : results on zinc oxide," *Electrochimica Acta* **45**, pp. 3345–3353, 2000.
- [148] A. Goux, T. Pauporté, and D. Lincot, "Oxygen reduction reaction on electrodeposited zinc oxide electrodes in KCl solution at 70°C," *Electrochimica Acta* **51**, pp. 3168–3172, 2006.
- [149] T. Pauporté, R. Cortès, M. Froment, B. Beaumont, and D. Lincot, "Electrocrystallization of epitaxial zinc oxide onto gallium nitride," *Chemistry of materials* **14**, pp. 4702–4708, 2002.
- [150] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L. Ono, B. Roldan Cuenya, and H. Heinrich, "Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium," *Applied Surface Science* **256**, pp. 1895–1907, 2010.
- [151] J. Rousset, E. Saucedo, and D. Lincot, "Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications," *Chemistry of Materials* **21**, pp. 534–540, 2009.

- [152] C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero, Y. Luo, and J. Bisquert, “Electrochemical deposition and characterization of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions,” *ECS Transactions* **6**, pp. 405–414, 2007.
- [153] T. Pauporté, G. Bataille, L. Joulaud, and F. J. Vermersch, “Well-Aligned ZnO Nanowire Arrays Prepared by Seed-Layer-Free Electrodeposition and Their Cassie-Wenzel Transition after Hydrophobization,” *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, pp. 194–202, 2010.
- [154] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, and C. Lévy-Clément, “Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques,” *Applied Physics Letters* **89**, p. 203117, 2006.
- [155] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Lévy-Clément, “Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications : Role of buffer layer,” *Thin Solid Films* **515**, pp. 8553–8557, 2007.
- [156] S. Sanchez, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, “Electrochemical deposition of ZnO thin films and nanowires for photovoltaic applications,” *Journal of The Electrochemical Society* **159**, pp. D705–D712, 2012.
- [157] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, and C. Levy-Clement, “Role of Chloride Ions on Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays from O<sub>2</sub> Reduction,” *Journal of Physical Chemistry C* **111**, pp. 16706–16711, 2007.
- [158] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Seró, and J. Bisquert, “Influence of the Potassium Chloride Concentration on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO Nanowire Arrays,” *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, pp. 16318–16323, 2008.
- [159] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Levy-Clement, “Effect of the Chemical Nature of the Anions on the Electrodeposition of ZnO Nanowire Arrays,” *Journal of Physical Chemistry C* **112**, pp. 5736–5741, 2008.
- [160] O. Lupan, V. Guérin, I. Tiginyanu, V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, and T. Pauporté, “Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **211**, pp. 65–73, 2010.
- [161] V.-M. Guérin and T. Pauporté, “From nanowires to hierarchical structures of template-free electrodeposited ZnO for efficient dye-sensitized solar cells,” *Energy & Environmental Science* **4**, pp. 2971–2979, 2011.
- [162] V.-M. Guérin, J. Rathousky, and T. Pauporté, “Electrochemical design of ZnO hierarchical structures for dye-sensitized solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **102**, pp. 8–14, 2012.
- [163] S. Haller, T. Sugaira, D. Lincot, and T. Yoshida, “Design of a hierarchical

- structure of ZnO by electrochemistry for ZnO-based dye-sensitized solar cells,” *physica status solidi (a)* **207**, pp. 2252–2257, 2010.
- [164] S. Haller, *Electrodeposition and characterization of Zinc Oxide nanostructures for ZnO-based Dye-Sensitized-Solar-Cells*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 2012.
- [165] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot, and H.-W. Schock, “Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution : a new buffer/window process for thin film solar cells,” *Thin Solid Films* **361-362**, pp. 79–83, 2000.
- [166] J. Rousset, F. Donsanti, P. Genevée, G. Renou, and D. Lincot, “High efficiency cadmium free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells terminated by an electrodeposited front contact,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, pp. 1544–1549, 2011.
- [167] J. Rousset, E. Saucedo, K. Herz, and D. Lincot, “High efficiency CIGS based solar cells with electrodeposited ZnO :Cl as transparent conducting oxide front contact,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **19**, pp. 537–546, 2011.
- [168] R. Jayakrishnan and G. Hodes, “Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films,” *Thin Solid Films* **440**, pp. 19–25, 2003.
- [169] T. Pauporté and D. Lincot, “Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition I. Deposition in Perchlorate Medium,” *Journal of The Electrochemical Society* **148**, pp. C310–C314, 2001.
- [170] T. Pauporté and D. Lincot, “Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—mechanistic aspects,” *Journal of Electroanalytical Chemistry* **517**, pp. 54–62, 2001.
- [171] D. Ramírez, D. Silva, H. Gómez, G. Riveros, R. Marotti, and E. Dalchiele, “Electrodeposition of ZnO thin films by using molecular oxygen and hydrogen peroxide as oxygen precursors : Structural and optical properties,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, pp. 1458–1461, 2007.
- [172] “True Match® Lamps.” <http://www.kinoflo.com>.
- [173] M. Depetris-Wery and H. F. Ayedi, “Électrozingage,” *Techniques de l’Ingénieur* **M1600**, 2007.
- [174] Z.-C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, “Optical properties of sputter-deposited ZnO :Al thin films,” *Journal of Applied Physics* **64**, pp. 5117–5131, 1988.
- [175] M. Fox, *Optical properties of solids*, no. 3 in Oxford master series in condensed matter physics, Oxford Univ. Press, Oxford, 2. ed., reprinted ed., 2012.
- [176] G. Tao, *Optical modeling and characterization of hydrogenated amorphous silicon solar cells*, Delft Univ. Press, Delft, 1994.



- [177] J. Steinhauser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif, "Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films," *Applied Physics Letters* **90**, p. 142107, 2007.
- [178] J. Cui, Y. Soo, T. Chen, and U. Gibson, "Low-Temperature Growth and Characterization of Cl-Doped ZnO Nanowire Arrays," *Journal of Physical Chemistry C* **112**, pp. 4475–4479, 2008.
- [179] T. Shinagawa, M. Chigane, K. Murase, and M. Izaki, "Drastic Change in Electrical Properties of Electrodeposited ZnO : Systematic Study by Hall Effect Measurements," *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, pp. 15925–15931, 2012.
- [180] O. Lupan, T. Pauporté, I. Tiginyanu, V. Ursaki, V. Şontea, L. Ono, B. R. Cuenya, and L. Chow, "Comparative study of hydrothermal treatment and thermal annealing effects on the properties of electrodeposited micro-columnar ZnO thin films," *Thin Solid Films* **519**, pp. 7738–7749, 2011.
- [181] R. Jenkins and J. L. de Vries, *Worked Examples in X-Ray Analysis*, Springer New York, New York, NY, 1970.
- [182] E. Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb," *Physical Review* **93**, pp. 632–633, 1954.
- [183] T. S. Moss, "The interpretation of the properties of indium antimonide," *Proceedings of the Physical Society. Section B* **67**, pp. 775–782, 1954.
- [184] A. Roth, J. Webb, and D. Williams, "Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities," *Solid State Communications* **39**, pp. 1269–1271, 1981.
- [185] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, "Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO," *Physical Review B* **25**, pp. 7836–7839, 1982.
- [186] J. Steinhauser, *Low pressure chemical vapor deposited Zinc Oxide for thin film silicon solar cells*. Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, Oct. 2008.
- [187] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," *Journal of Applied Physics* **79**, pp. 7983–7989, 1996.
- [188] O. Garcia-Martinez, E. Vila, J. M. de Viales, R. M. Rojas, and K. Petrov, "On the thermal decomposition of the zinc (II) hydroxide chlorides  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ ," *Journal of Materials Science* **29**, pp. 5429–5434, 1994.
- [189] I. Rasines and J. Morales de Setién, "Thermal analysis of  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  and  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ," *Thermochimica Acta* **37**, pp. 239–246, 1980.
- [190] D. Pradhan, S. K. Mohapatra, S. Tymen, M. Misra, and K. T. Leung, "Morphology-Controlled ZnO Nanomaterials for Enhanced Photoelectrochemical Performance," *Materials Express* **1**, pp. 59–67, 2011.

- [191] H. Tanaka and A. Fujioka, "Influence of thermal treatment on the structure and adsorption properties of layered zinc hydroxylchloride," *Materials Research Bulletin* **45**, pp. 46–51, 2010.
- [192] Y. Li, Y. Zou, and Y. Hou, "Synthesis and characterization of simonkolleite nanodisks and their conversion into ZnO nanostructures," *Crystal Research and Technology* **46**, pp. 305–308, 2011.
- [193] H. Chen, L. Zhu, H. Liu, and W. Li, "Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O-based quantum dots-sensitized solar cells : A common corrosion product enhances the performance of photoelectrochemical cells," *Electrochimica Acta* **105**, pp. 289–298, 2013.
- [194] B. J. Lokhande, P. S. Patil, and M. D. Uplane, "Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique," *Physica B : Condensed Matter* **302**, pp. 59–63, 2001.
- [195] B. Pawar, S. Jadkar, and M. Takwale, "Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO :B thin films," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**, pp. 1779–1782, 2005.
- [196] R. S. Gaikwad, S. S. Bhande, R. S. Mane, B. N. Pawar, S. L. Gaikwad, S.-H. Han, and O.-S. Joo, "Roughness-based monitoring of transparency and conductivity in boron-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Research Bulletin* **47**, pp. 4257–4262, 2012.
- [197] M. Izaki and J. Katayama, "Characterization of Boron-Incorporated Zinc Oxide Film Chemically Prepared from an Aqueous Solution," *Journal of The Electrochemical Society* **147**, pp. 210–213, 2000.
- [198] V. Kumar, R. Singh, L. Purohit, and R. Mehra, "Structural, Transport and Optical Properties of Boron-doped Zinc Oxide Nanocrystalline," *Journal of Materials Science & Technology* **27**, pp. 481–488, 2011.
- [199] C.-Y. Tsay and W.-T. Hsu, "Sol-gel derived undoped and boron-doped ZnO semiconductor thin films : Preparation and characterization," *Ceramics International* **39**, pp. 7425–7432, 2013.
- [200] K. Hinz, M. Altmaier, X. Gaona, T. Rabung, D. Schild, M. Richmann, D. T. Reed, E. V. Alekseev, and H. Geckeis, "Interaction of Nd(III) and Cm(III) with borate in dilute to concentrated alkaline NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions : solubility and TRLFS studies," *New J. Chem.* **39**, pp. 849–859, 2015.
- [201] N. Ingri, G. Lagerström, M. Frydman, and L. G. Sillén, "Equilibrium Studies of Polyanions. II. Polyborates in NaClO<sub>4</sub> Medium," *Acta Chemica Scandinavica* **11**, pp. 1034–1058, 1957.
- [202] N. Ingri, "Equilibrium Studies of Polyanions. 8. On the First Equilibrium Steps in the Hydrolysis of Boric Acid, a Comparison between Equilibria in 0.1 M and 3.0 M NaClO<sub>4</sub>," *Acta Chemica Scandinavica* **16**, pp. 439–448, 1962.

- [203] M. A. Blesa, A. J. Maroto, and A. E. Regazzoni, "Boric acid adsorption on magnetite and zirconium dioxide," *Journal of Colloid and Interface Science* **99**, pp. 32–40, 1984.
- [204] S. Goldberg and R. A. Glaubig, "Boron adsorption on aluminum and iron oxide minerals," *Soil Science Society of America Journal* **49**, pp. 1374–1379, 1985.
- [205] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics* **81**, p. 7764, 1997.
- [206] X. B. Wang, C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, and F. Pan, "Luminescence and Raman scattering properties of Ag-doped ZnO films," *Journal of Physics D : Applied Physics* **39**, pp. 4992–4996, 2006.
- [207] C. V. Manzano, D. Alegre, O. Caballero-Calero, B. Alén, and M. S. Martín-González, "Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films," *Journal of Applied Physics* **110**, p. 043538, 2011.
- [208] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang, and S. J. Chua, "Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition," *Journal of Applied Physics* **98**, p. 013505, 2005.
- [209] R. Marotti, P. Giorgi, G. Machado, and E. Dalchiele, "Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, pp. 2356–2361, 2006.
- [210] J. Rousset, F. Tsin, M. Guc, J. Vidal, A. Le Bris, A. Thomere, V. Izquierdo-Roca, and D. Lincot, "Perchlorate-Induced Doping of Electrodeposited ZnO Films for Optoelectronic Applications," *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, pp. 18953–18962, 2016.
- [211] F. Tsin, A. Thomere, A. Le Bris, S. Collin, D. Lincot, and J. Rousset, "Influence of a Boron Precursor on the Growth and Optoelectronic Properties of Electrodeposited Zinc Oxide Thin Film," *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, pp. 12298–12306, 2016.
- [212] D. Lincot and J. Vedel, "Recombination and charge transfer at the illuminated n-CdTe/electrolyte interface : Simplified kinetic model," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **220**, pp. 179–200, 1987.
- [213] D. Lincot and J. Vedel, "Adsorption of telluride ions on cadmium telluride : consequences for photoelectrochemical cells," *The Journal of Physical Chemistry* **92**, pp. 4103–4110, 1988.
- [214] B. Canava and D. Lincot, "Nucleation effects on structural and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide," *Journal of applied electrochemistry* **30**, pp. 711–716, 2000.

- [215] K. Ichinose, Y. Kimikado, and T. Yoshida, "The Effect of Pre-treatments of F-Doped SnO<sub>2</sub> Substrates for Cathodic Nucleation of ZnO Crystals in Aqueous ZnCl<sub>2</sub> Solution with Dissolved O<sub>2</sub>," *Electrochemistry* **79**, pp. 146–155, 2011.
- [216] C. Dunkel, F. Lüttich, H. Graaf, T. Oekermann, and M. Wark, "Investigation of the pulsed electrochemical deposition of ZnO," *Electrochimica Acta* **80**, pp. 60–67, 2012.
- [217] M. Stumpp, T. Nguyen, C. Lupo, and D. Schlettwein, "Interplay of Different Reaction Pathways in the Pulsed Galvanostatic Deposition of Zinc Oxide," *Electrochimica Acta* **169**, pp. 367–375, 2015.
- [218] G. Heise, A. Börner, M. Dickmann, M. Englmaier, A. Heiss, M. Kemnitzer, J. Konrad, R. Moser, J. Palm, H. Vogt, and H. P. Huber, "Demonstration of the monolithic interconnection on CIS solar cells by picosecond laser structuring on 30 by 30 cm<sup>2</sup> modules : Monolithic interconnection on CIS solar cells," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **23**, pp. 1291–1304, 2015.
- [219] C. Carraro, R. Maboudian, and L. Magagnin, "Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes," *Surface Science Reports* **62**, pp. 499–525, Dec. 2007.
- [220] G. Beaucarne, G. Schubert, and J. Hoornstra, "Summary of the 5th Workshop on Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells," *Energy Procedia* **67**, pp. 2–12, 2015.
- [221] J. W. Dini and D. D. Snyder, "Electrodeposition of Copper," in *Modern Electroplating*, M. Schlesinger and M. Paunovic, eds., pp. 33–78, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2010.
- [222] R. A. Matula, "Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **8**, pp. 1147–1298, 1979.
- [223] P. D. Desai, H. M. James, and C. Y. Ho, "Electrical Resistivity of Aluminum and Manganese," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **13**, pp. 1131–1172, 1984.
- [224] P. D. Desai, T. K. Chu, H. M. James, and C. Y. Ho, "Electrical Resistivity of Selected Elements," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **13**, pp. 1069–1096, 1984.
- [225] D. Crotty, "Zinc alloy plating for the automotive industry," *Metal finishing* **94**, pp. 54–58, 1996.
- [226] R. Winand, "Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys," in *Modern Electroplating*, M. Schlesinger and M. Paunovic, eds., pp. 285–307, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2010.
- [227] T. Watanabe, "Database for the Microstructure of Plated Films," in *Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films*, T. Watanabe, ed., pp. 255–696, Elsevier, Oxford, 2004.

- [228] J. Bartsch, V. Radtke, C. Schetter, and S. W. Glunz, “Electrochemical methods to analyse the light-induced plating process,” *Journal of Applied Electrochemistry* **40**, pp. 757–765, 2010.
- [229] A. Lennon, Y. Yao, and S. Wenham, “Evolution of metal plating for silicon solar cell metallisation : Silicon solar cell metallisation,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **21**, pp. 1454–1468, 2013.
- [230] T. Watanabe, “Microstructure Control Theory of Plated Film,” in *Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films*, T. Watanabe, ed., pp. 1–94, Elsevier, Oxford, 2004.
- [231] C. M. López and K.-S. Choi, “Electrochemical Synthesis of Dendritic Zinc Films Composed of Systematically Varying Motif Crystals,” *Langmuir* **22**, pp. 10625–10629, 2006.
- [232] S. J. Banik and R. Akolkar, “Suppressing Dendritic Growth during Alkaline Zinc Electrodeposition using Polyethylenimine Additive,” *Electrochimica Acta* **179**, pp. 475–481, 2015.
- [233] H. Ohtsubo, T. Matsumoto, K. Nakai, and Y. Ohmori, “Effects of Electrolyte on the Morphology of  $\eta$ -Zinc Crystals Electrodeposited on Steel Substrate,” *ISIJ International* **34**, pp. 1002–1007, 1994.
- [234] D. K. Schroder and D. L. Meier, “Solar cell contact resistance—a review,” *IEEE Transactions on Electron Devices* **31**, pp. 637–647, 1984.
- [235] D. Meier and D. Schroder, “Contact resistance : Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell,” *IEEE Transactions on Electron Devices* **31**, pp. 647–653, 1984.
- [236] G. A. Di Bari, “Electrodeposition of Nickel,” in *Modern Electroplating*, M. Schlesinger and M. Paunovic, eds., pp. 79–114, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2010.
- [237] J. Ji, W. C. Cooper, D. B. Dreisinger, and E. Peters, “Surface pH measurements during nickel electrodeposition,” *Journal of Applied Electrochemistry* **25**, pp. 642–650, 1995.
- [238] B. V. Tilak, A. S. Gendron, and M. A. Mosoiu, “Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes,” *Journal of Applied Electrochemistry* **7**, pp. 495–500, 1977.
- [239] T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, and J. Crousier, “Hydrogen absorption during zinc plating on steel,” *Corrosion Science* **39**, pp. 529–537, 1997.
- [240] F. Tsin, J. Rousset, A. Le Bris, and D. Lincot, “Electrodeposited zinc grid as low-cost solar cell front contact,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* , 2016. DOI : 10.1002/pip.2778.



# A. Méthodes de préparation des échantillons

## A.1. Principe du *lift-off*

L'une des contraintes majeures d'un procédé électrochimique est la nécessité d'avoir un substrat conducteur comme électrode de travail. Pour l'étude de l'oxyde de zinc, les plus fréquemment employés sont des substrats de verre/ $SnO_2:F$  et verre/métal qui ne sont pas des plus adaptés pour réaliser des caractérisations fines du matériau. En effet, des interactions optiques et électriques avec la couche de  $ZnO$  peuvent se produire. Afin de contourner cet inconvénient, nous avons développé un procédé de *lift-off* permettant de s'affranchir du substrat conducteur initial en transférant la couche de  $ZnO$  sur un matériau hôte plus propice aux différentes caractérisations.

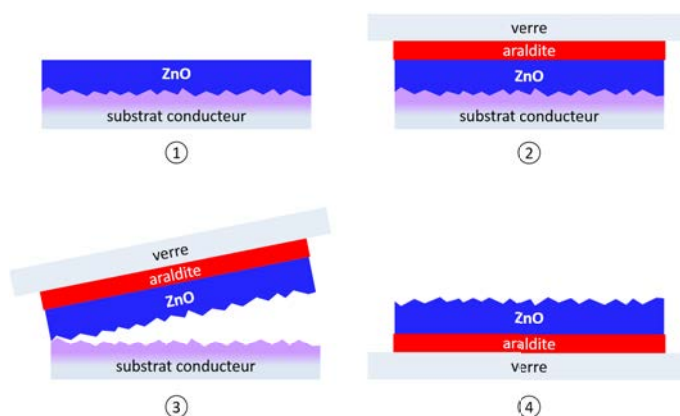
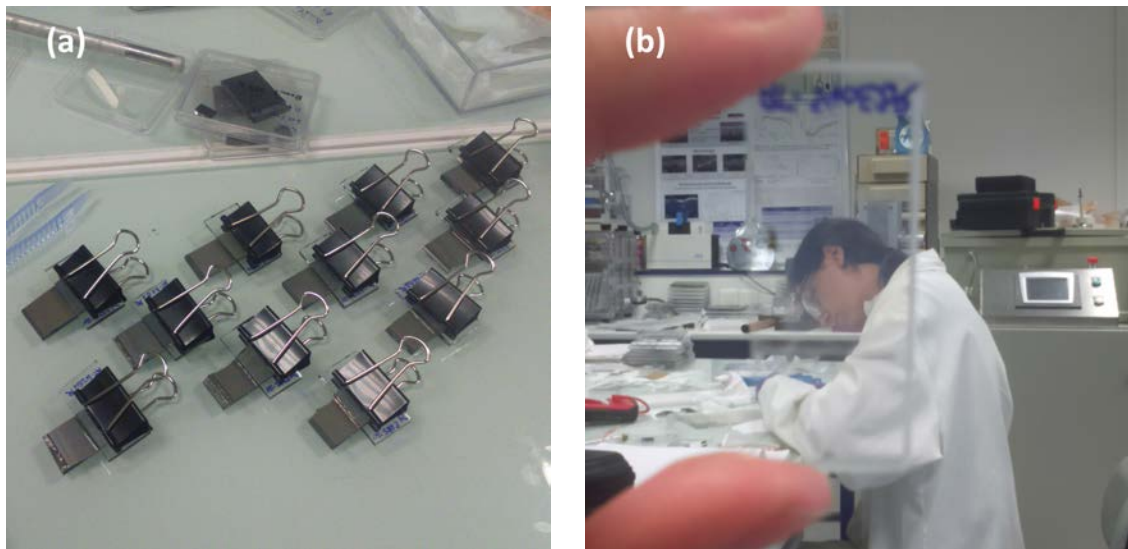


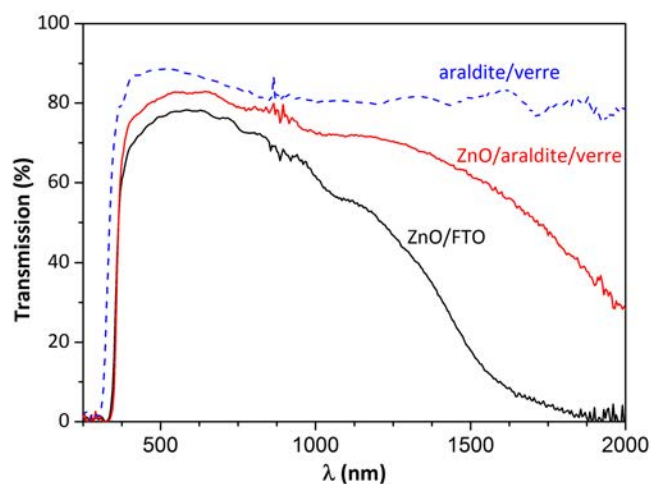
Figure A.1. : Schéma décrivant les étapes du procédé de *lift-off*.

La **Figure A.1** décrit schématiquement les étapes du procédé de *lift-off*. Dans un premier temps, une résine de type epoxy (araldite® 2020) est appliquée sur la surface de l'échantillon puis est recouverte d'une lamelle de verre qui fait office de substrat hôte. En séchant, elle va piéger la couche mince et permettre son décollement par simple pression mécanique. Les échantillons ainsi obtenus forment l'empilement suivant : verre/résine/ $ZnO$ . Cette technique est idéale pour les caractérisations optiques car la résine - tout comme le verre - présente l'avantage d'être amorphe,



**Figure A.2.** : Préparation d'échantillons. (a) Batterie d'échantillons préparés en attente d'être décollés. (b) Jugé de la transparence de l'échantillon une fois transféré sur un substrat de verre.

transparente et électriquement isolante. La **Figure A.2** montre la réalisation de la technique en prise de vues réelles.

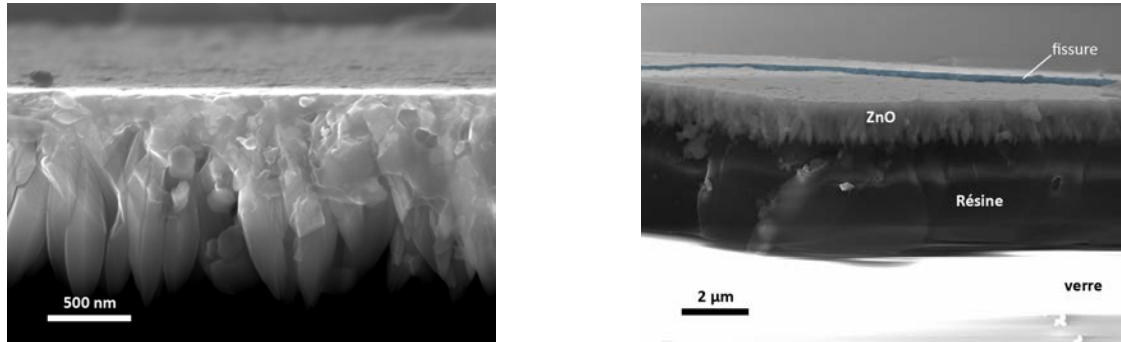


**Figure A.3.** : Effet du procédé de *lift-off* sur le spectre de transmission du  $ZnO$ .

En outre, la technique permet de caractériser plus finement notre TCO. Sur la **Figure A.3**, les spectres de transmission du  $ZnO$  avant et après décollement sont montrés. Jusqu'à présent, les propriétés optiques du  $ZnO$  étaient déterminées avec le substrat de FTO. Or, il apparaît très clairement qu'une partie des informations



sur les caractéristiques du matériau était tronquée à cause de la forte absorption du substrat dans le proche infrarouge.



**Figure A.4.** : Micrographies de la couche de  $ZnO$  après *lift-off*.

Cependant, cette méthode n'est pas parfaite et présente un point faible. Le décollement mécanique peut endommager la couche de  $ZnO$  et entraîner la formation de fissures, comme nous pouvons le voir sur la **Figure A.4**, rompant ainsi la continuité du film. Il devient alors difficile de réaliser des mesures électriques directes par effet Hall. C'est pourquoi, nous nous sommes rabattus sur une détermination indirecte par réflexion dans l'infrarouge.

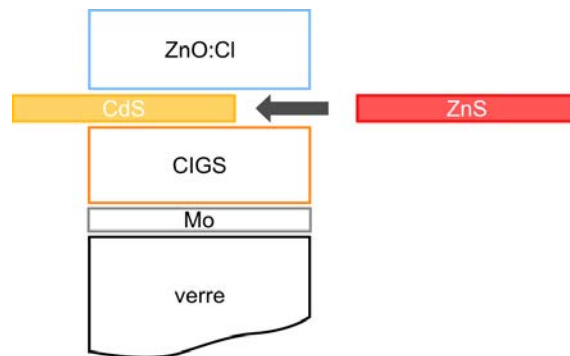


## B. Études complémentaires

### B.1. Électrodépôt de ZnO sur une couche tampon à base de ZnS

Dans le chapitre 4, nous avons réussi à électrodéposer directement sur la couche tampon de *CdS* une couche fenêtre fonctionnelle de *ZnO*. Sa synthèse a nécessité le développement d'une méthode de dépôt particulière en deux étapes successives permettant d'atteindre des rendements de l'ordre de 15 %.

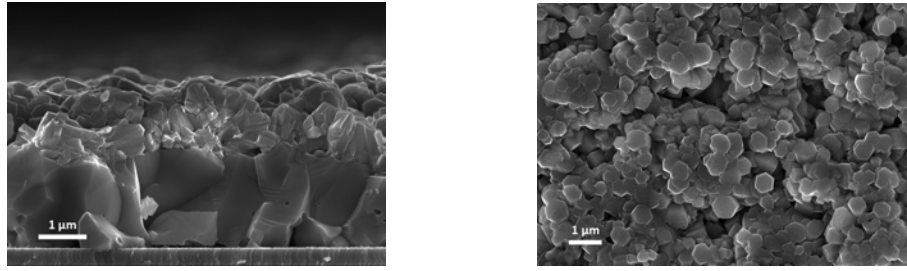
Les enjeux actuels de la filière CIGS sont, entre autres, de remplacer la couche tampon de *CdS*, qui est toxique, par un matériau non toxique à base de *ZnS*. C'est un matériau qui a fait ses preuves et de nombreuses voies de synthèse sont étudiées pour le déposer comme nous le rappelons dans le chapitre 1. Dans la présente étude, nous utilisons un substrat de CIGS/*ZnS* fourni par le ZSW avec un *ZnS* déposé par CBD sur un substrat de CIGS co-évacué. L'objectif de cette brève étude est de montrer que la méthode développée sur *CdS* est également adaptée au dépôt direct sur *ZnS*.



**Figure B.1. :** Remplacement de la couche tampon de *CdS*, toxique, par une couche à base de *ZnS*.

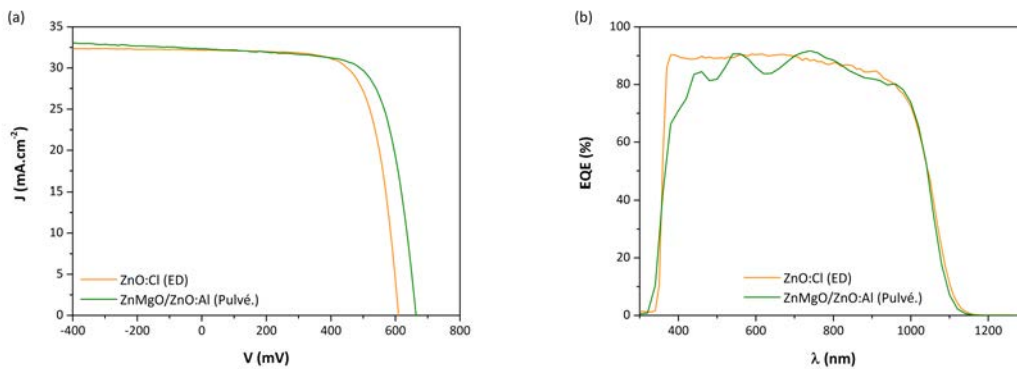
En appliquant exactement la même méthode utilisée sur *CdS*, la couche de *ZnO* déposée prend l'aspect montré sur la **Figure B.2**. Les colonnes semblent croître à partir de points de nucléation localisés et forment des amas demi-sphériques qui coalescent entre eux. Cela forme une couche plus ou moins compacte d'environ  $1,1 \mu\text{m}$ , mais des zones vides apparaissent aux jointures des amas. Cet aspect morphologique

suggère une nucléation et une croissance encore différentes sur la couche tampon de  $ZnS$ . Une nouvelle adaptation de la couche d'accroche serait probablement nécessaire dans des études ultérieures.



**Figure B.2.** : Micrographies de la couche fenêtre de  $ZnO$  électrodéposée sur la couche tampon à base de  $ZnS$ .

Pour autant, les caractérisations optoélectroniques de l'échantillon présentées sur la **Figure B.3** démontrent que cette méthode de dépôt n'est pas inadaptée à ce type de substrat. Un rendement maximum de 14,3 % est atteint sur une cellule de 0,5  $cm^2$ , ce qui représente un bon résultat comparé aux 15,2 % de l'échantillon référence terminé par la bi-couche  $ZnMgO/ZnO:Al$  déposée par pulvérisation cathodique. Il est observé un phénomène similaire aux études précédentes sur  $CdS$ , le potentiel de circuit ouvert est plus faible qu'avec la bi-couche. En revanche, le  $ZnO$  électrodéposé devrait, en pratique, permettre une plus grande absorption de photons dans le visible par l'absorbeur comme le montre le rendement quantique de la **Figure B.3b**.



**Figure B.3.** : Performances optoélectroniques de cellules photovoltaïques de 0,5  $cm^2$  à base de CIGS avec une couche tampon à base de  $ZnS$ , terminées par une couche fenêtre électrodéposée ou pulvérisée. (a) Caractéristiques courant-tension ; (b) réponse spectrale. Les caractéristiques I-V sont réalisées après un recuit à 150°C pendant 30 min et un *light-soaking* d'une heure.

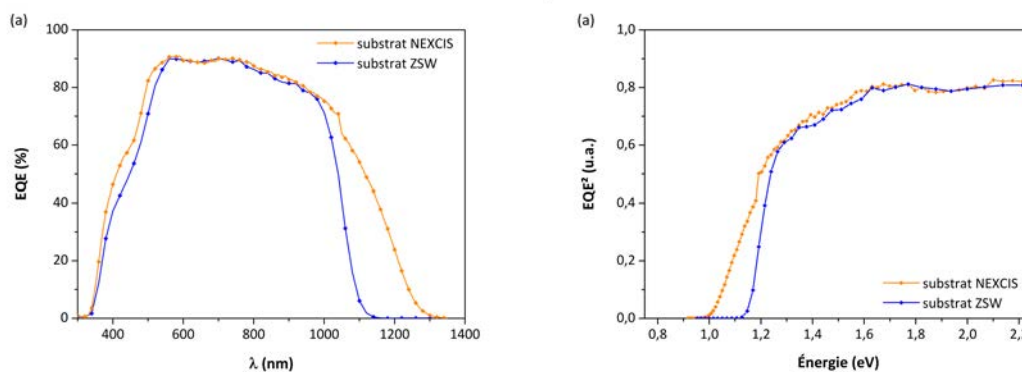
**Table B.1. :** Comparaison entre les performances records de cellules solaires de 0,5 cm<sup>2</sup> à base de CIGS avec une couche tampon à base de  $ZnS$ , terminées par une couche fenêtre électrodéposée et la bi-couche déposée par pulvérisation cathodique.

	$Eff.$ (%)	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$FF$ (%)
$ZnMgO/ZnO:Al$ (max.)	15,2	650	32,3	72
$ZnO:Cl$ (max.)	14,3	609	32,1	70

Cette étude préliminaire montre des résultats intéressants qui méritent d'être approfondis en poursuivant davantage l'étude de la nucléation sur la couche tampon de  $ZnS$ .

## B.2. Différence entre substrats de type CIGS/CdS

Au cours de ce travail, deux types d'absorbeurs ont servi de substrats pour l'électrodépôt : l'un co-évaporé fourni par le ZSW et l'autre électrodéposé fourni par NEXCIS. La méthode de préparation et les compositions propres à chaque acteur font que les deux matériaux adoptent des propriétés différentes - notamment photo-électrochimiques comme nous l'avons vu au chapitre 4.



**Figure B.4. :** Comparaison des réponses spectrales de deux substrats CIGS/ $CdS$  de NEXCIS et du ZSW terminés pulvérisation cathodique : (a) rendements quantiques ; (b) détermination de l'énergie de bande interdite des absorbeurs à partir de la courbe  $EQE^2 = f(h\nu)$ .

La mesure de rendement quantique de la **Figure B.4a** montre qu'il existe une différence d'absorption entre les deux matériaux. L'absorption du CIGS est directement liée à la valeur de sa largeur de bande interdite, elle-même fonction de la proportion

de gallium dans le matériau. L'ajout de gallium dans le CIS a tendance à augmenter le gap du matériau et par conséquent diminuer son absorption.

Les énergies de bande interdite respectives des absorbeurs NEXCIS et ZSW sont déterminées sur la **Figure B.4b** par extrapolation linéaire à l'origine de la courbe  $EQE^2 = f(h\nu)$ . Ainsi, un absorbeur CIGS de NEXCIS à un gap d'environ 1,0 eV - signifiant qu'il est pauvre en gallium et s'apparente davantage à du CIS - tandis qu'un absorbeur du ZSW contenant du gallium a un gap de 1,15 eV.

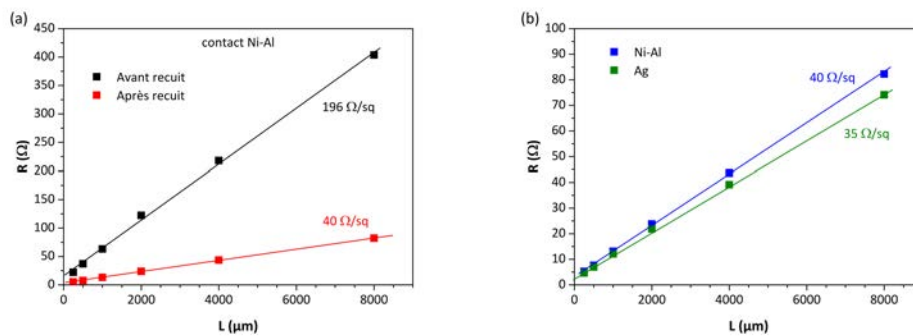
Cette différence de composition se répercute sur les caractéristiques I-V de la cellule. En effet, les absorbeurs du ZSW donnent un  $V_{OC}$  élevé ( $\simeq 700\text{ mV}$ ) tandis que ceux de NEXCIS conduisent à des valeurs plus petites ( $\simeq 620\text{ mV}$ ). En revanche, le CIGS de NEXCIS absorbera davantage de photons que celui du ZSW, d'où un rendement quantique plus important sur l'EQE et une densité de courant plus élevée.

### B.3. Détermination de la résistance de couche du ZnO électrodéposé

Nous avons eu l'occasion de présenter la méthode TLM au chapitre 5. Ici, nous ne cherchons pas à déterminer la résistivité spécifique des contacts métalliques mais à connaître la résistance de la couche de *ZnO* électrodéposé. Cette dernière peut être déterminée grâce à la pente de la droite  $R = f(L)$  selon l'équation :

$$pente = \frac{R_{\square}}{W} \quad (\text{B.1})$$

avec  $R_{\square}$  la résistance de couche et  $W$  la largeur du contact métallique.

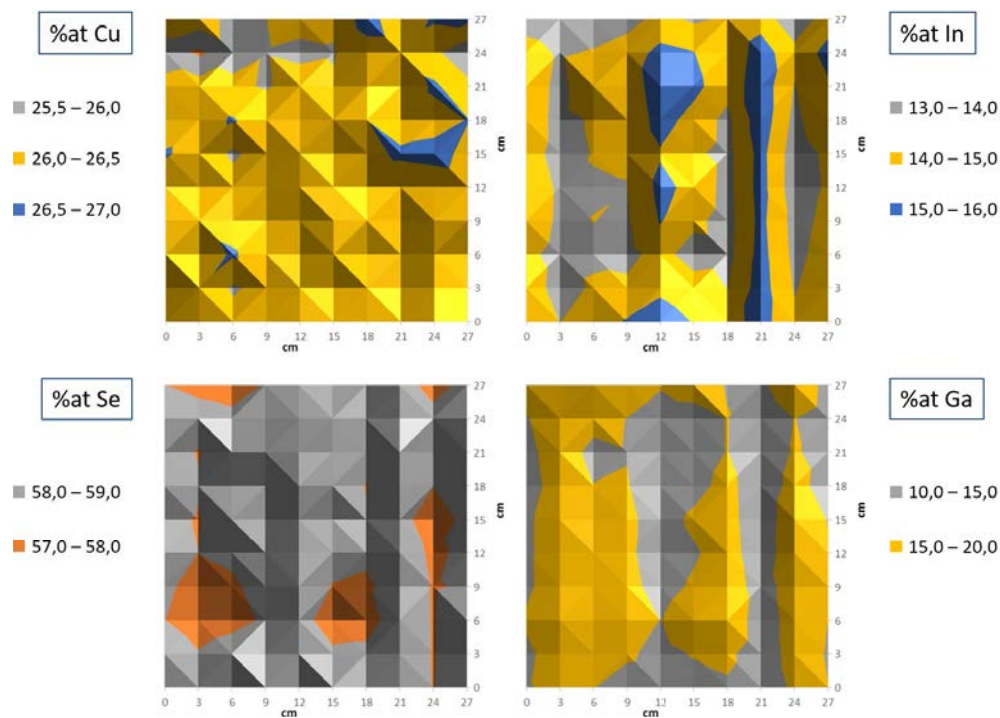


**Figure B.5. :** Détermination de la résistance de couche du *ZnO* électrodéposé par mesures TLM en fonction : (a) de la température de recuit ; (b) du métal évaporé comme contact métallique, *Ag* ou *Ni-Al*.

La **Figure B.5a** montre l'impact du recuit sur la résistance de couche. Avant le recuit, en sortie de bain, la couche de  $ZnO$  est très résistive avec une résistance de couche de près de  $200 \Omega_{\square}$ . Après le traitement thermique à  $150^{\circ}C$  durant 30 minutes dans une étuve, elle est divisée par cinq et vaut alors  $40 \Omega_{\square}$ . En revanche, le choix du métal n'a que peu d'impact sur la résistance de couche comme l'illustre la **Figure B.5b**.

## B.4. Analyse de la composition de l'absorbeur CIGS de NEXCIS

La **Figure B.6** montre les mesures de composition de l'absorbeur CIGS électro-déposé de NEXCIS réalisées par fluorescence X. Les mesures sont présentées sous forme de cartographie des différents éléments de l'absorbeur. Les compositions en cuivre et sélénium apparaissent très homogènes sur l'ensemble de la plaque. Il en va différemment pour l'indium et le gallium pour lesquels la répartition semble moins homogène. Des zones où le pourcentage atomique d'indium est plus bas semblent voir le pourcentage en gallium augmenter et inversement, des zones riches en indium contiennent moins de gallium.



**Figure B.6. :** Cartographies de composition de l'absorbeur CIGS électrodéposé de NEXCIS. Les mesures de fluorescence X donnent accès aux pourcentages atomiques des éléments constitutifs de l'absorbeur : cuivre, indium, gallium et sélénium.

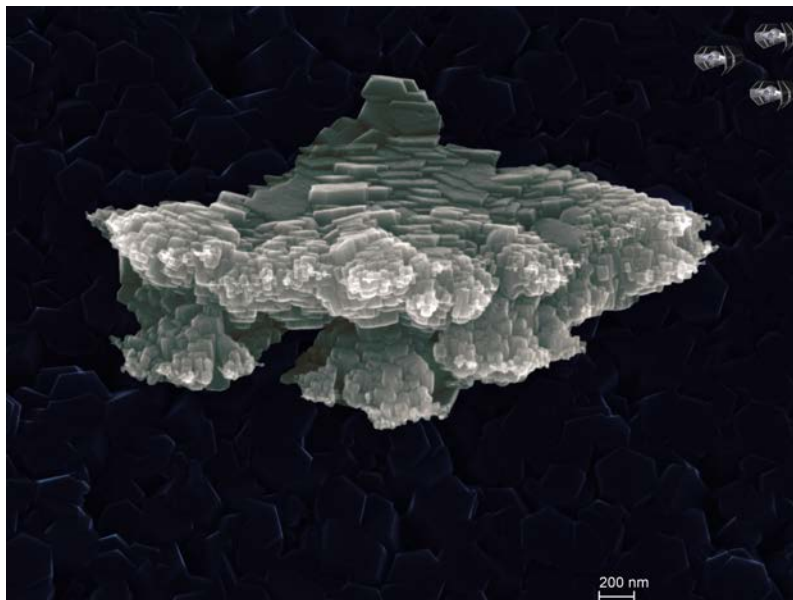
Ces modifications locales de la composition de l'échantillon peuvent avoir une influence sur le dépôt photo-assisté de l'oxyde de zinc comme semble le montrer la cartographie en épaisseur de ce même échantillon sur la **Figure 4.30** de la section 4.5.



## C. Originaux matériaux

Cette annexe prend la forme d'une galerie d'images prises au microscope électronique à balayage, illustrant l'originalité des matériaux. Ils sont comme les nuages, nous y voyons ce que nous voulons.

### C.1. Quand le ZnO s'exprime



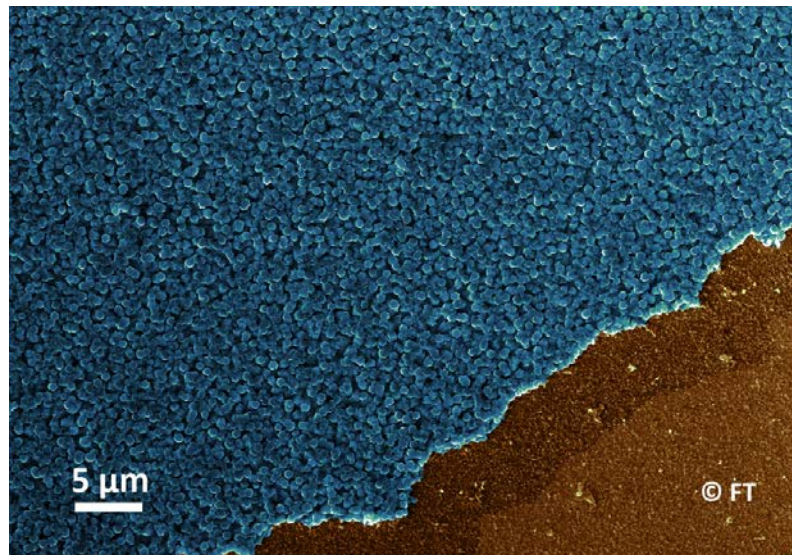
**Figure C.1. :** Le *ZnO* électrodéposé a vocation à conquérir la galaxie, la preuve il forme des Super Star Destroyer, © S.Borensztajn. *ZnO* ED en milieu chlorure.



**Figure C.2. :** Même s'il nous en a fait baver durant tout ce temps, on ne peut qu'aimer le  $ZnO$  électrodéposé.  $ZnO$  ED en milieu perchlorate avec  $H_3BO_3$ .

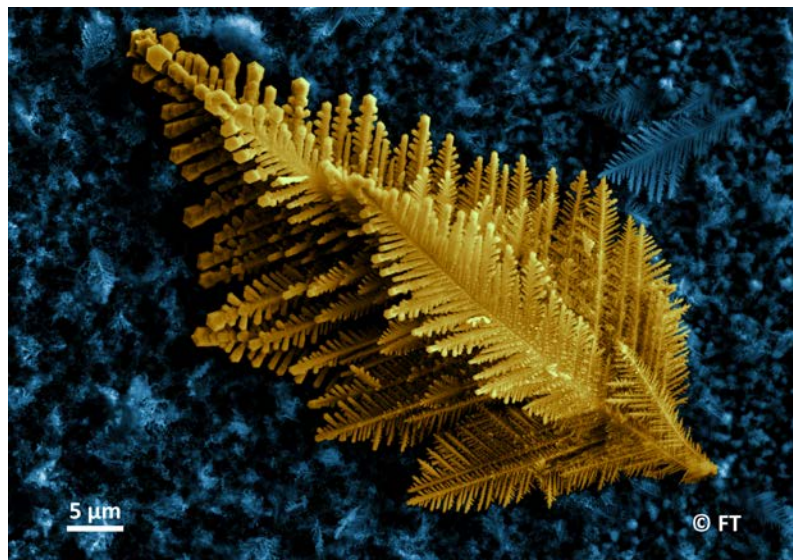


**Figure C.3. :** Et fleurit le dahlia de  $ZnO$ , fleur de feu en fête!

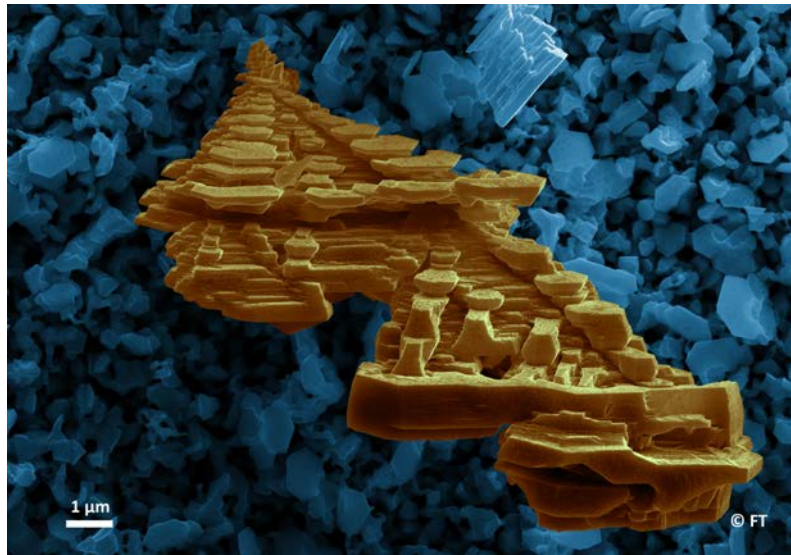


**Figure C.4.** : Marée de  $ZnO$ , il submerge tout sur son passage.  $ZnO$  ED sur CIGS.

## C.2. Le zinc autrement



**Figure C.5.** : Et la palme d'or de la dendrite revient au Zinc électrodéposé!  $Zn$  ED avec  $[ZnCl_2] = 0,1$  M.



**Figure C.6. :** Le Sanctuaire et sa sublime perspective.  $Zn$  ED avec  $[ZnCl_2] = 0,2$  M.