



Commission des Communautés européennes

énergie

PREPARATION DE SULFURE CUIVREUX PAR ELECTROLYSE ET DEPOT SIMULTANE DE CUIVRE



Rapport
EUR 9842 FR

Agrandissement à partir d'un original microfiche

Commission des Communautés européennes

énergie

**PREPARATION DE SULFURE CUIVREUX
PAR ELECTROLYSE
ET DEPOT SIMULTANE DE CUIVRE**

J. VEDEL, P. COWACHE, D. LINCOT
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE PARIS
11, rue Pierre et Marie Curie,
75231 Paris Cedex 05

Contrat N° ESC-R-031-F(S)

RAPPORT FINAL

Direction générale Science, Recherche et Développement

1985

EUR 9842 FR

Publié par:
COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

**Direction générale
Marché de l'information et innovation**

**Bâtiment Jean Monnet
LUXEMBOURG**

AVERTISSEMENT

Ni la Commission des Communautés européennes, ni aucune autre personne agissant au nom de la Commission, n'est responsable de l'usage qui pourrait être fait des informations ci-après

REMERCIEMENTS

Ce travail a été rendu possible par l'Institut für Physikalische Chemie, de Stuttgart, qui nous a fourni les plaques de CdS nécessaires. Nous en remercions ici tout particulièrement M. le Professeur Bloss et M. Pfisterer.

TABLE DES MATIERES

. Résumé	1
. 1. INTRODUCTION	3
. 2. PARTIE EXPERIMENTALE	7
Préparation des échantillons	7
Préparation et purification du bain d'électrolyse	8
Appareillage de synthèse	11
Analyse électrochimique	11
Caractéristiques I.V.	11
Réponses spectrales	13
Caractéristiques capacité tension	13
. 3. FORMATION DU SULFURE CUIVREUX	15
Variation de l'épaisseur en fonction du temps	15
Composition du sulfure cuivreux	17
Présence d'oxydes de cuivre	21
Extension aux grandes surfaces	21
Conditions d'électrolyse	25
. 4. DEPOT DE CUIVRE	27
Co-dépôt de cuivre	28
Comparaison du cuivre co-déposé et du cuivre apporté par évaporation sous vide	29
. 5. COLLECTE DU COURANT PAR UNE GRILLE ELECTRODEPOSEE	33
Le bain de dorure	33
Formation de la grille	35
Préparation de la grille collectrice	36

. 6. REALISATION DE PHOTOPILES	41
Procédé utilisé	41
Influence de l'état de surface du substrat	41
Caractéristiques courant-tension. Réponses spectrales	43
Caractéristiques capacité tension	45
. 7. PROBLEMES EN SUSPENS	51
Tenue de la grille au décapage	51
Dépôt de cuivre sur la grille	52
Recharge en cuivre	53
Dépôt de cuivre à intensité imposée	54
. 8. CONCLUSION	57
. 9. BIBLIOGRAPHIE	59

RESUME

Le but de la recherche était de montrer la possibilité de former le sulfure cuivreux des photopiles CdS-Cu₂S par réduction cathodique.

1. On a montré la possibilité de fabriquer un Cu₂S de bon rapport stoechiométrique (1.99) sur des surfaces d'environ 10 cm², grâce à l'emploi d'un électrolyte contenant un agent masquant convenable (TRIEN). L'extension à des plus grandes surfaces ne pose pas de problème.
2. Le temps de réaction est assez élevé (10 à 20 mn). La réaction ne se fait que lors du passage du courant, ce qui permet un contrôle facile de la fabrication.
3. Selon les conditions expérimentales, on peut déposer une plus ou moins grande quantité de cuivre en même temps que le Cu₂S.
4. Une technique spéciale de formation de la grille collectrice par dépôt cathodique d'or a été développée. Elle consiste principalement à déposer la grille avant le Cu₂S photovoltaïque.
5. Les meilleures photopiles obtenues avaient les caractéristiques suivantes :

Aire : 1.5 cm² , $V_{CO} = 0.51 \text{ V}$, $I_{CC} = 22 \text{ mAcm}^{-2}$, $\eta = 7\%$
6. L'analyse de la jonction montre qu'il n'y a pas de migration significative du cuivre pendant le dépôt. Le traitement thermique fait apparaître une zone compensée moins perturbée par la texture du CdS que les couches obtenues par échange d'ions. Ceci serait favorable à la stabilité des piles.
7. Des problèmes demeurent, en particulier le dépôt de cuivre sur la grille lors de la formation du Cu₂S. Des possibilités d'amélioration sont proposées.

1. INTRODUCTION

L'hétérojonction CdS-Cu₂S est en général obtenue en transformant en Cu₂S une fine couche superficielle du sulfure de cadmium en réalisant une réaction d'échange d'ions. Le substrat de CdS est immergé dans une solution d'un sel cuivreux (CuCl₂⁻) où se produit la réaction ¹ :



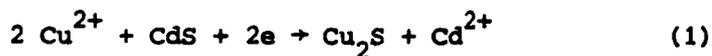
Cette réaction est rapide (5 à 10 secondes) et difficile à contrôler dans le cadre d'une fabrication industrielle. Nous avons proposé d'étudier une méthode électrochimique de formation. A priori, celle-ci ne se produit que lorsque l'on autorise le passage du courant et est donc facilement contrôlable. La méthode est basée sur la réduction des ions cuivriques au contact de la couche de CdS ² | ³ | ⁴ :



Les ions cuivreux ainsi formés réagissent ensuite sur le CdS selon :

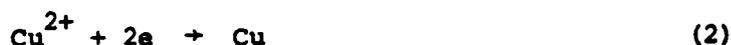


La réaction globale est donc :

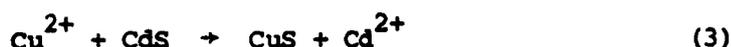


L'analyse des études antérieures et des essais préliminaires, utilisant le sulfate de cuivre comme électrolyte ont montré que la réaction (1) est perturbée par deux réactions :

- à la température ordinaire, par la réduction directe plus rapide des ions cuivriques en cuivre



- et à température plus élevée (> 60°C), par la réaction directe entre les ions cuivriques et le sulfure de cadmium donnant du sulfure cuivrique selon



qui se combine au sulfure cuivreux formé en (1) pour donner un sulfure non stoechiométrique :



Ces inconvénients peuvent être éliminés en opérant à une température suffisamment élevée et en masquant la réaction (3) par addition d'un agent complexant qui se lie fortement aux ions cuivriques et peu aux ions cadmium. En outre, un avantage des réactions électrochimiques est que leurs vitesses dépendent du potentiel auquel elles se produisent, de sorte qu'à condition d'imposer un potentiel de réaction assez négatif, il est possible de réaliser la réaction de dépôt de cuivre (2) malgré la présence de l'agent masquant et de réaliser ainsi dans la même opération la formation du Cu_2S et sa recharge en cuivre.

Un travail précédent nous ayant montré la possibilité d'utiliser la TRIEN (triéthylènetétramine, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$) comme masquant, le but de cette recherche a été de montrer à l'échelle du laboratoire (cellules de 1 à 2 cm^2), la possibilité d'obtenir par cette méthode des résultats équivalents à ceux de la méthode classique. Pour démontrer que le sulfure cuivreux obtenu - de bonne qualité stoechiométrique - était également de bonne qualité photovoltaïque, il a été nécessaire de développer une méthode de prise de contact pour effectuer la collecte du courant. Nous avons choisi de développer un procédé électrolytique pour former la grille et une solution originale a été mise au point,

qui consiste à former la grille avant le Cu_2S photovoltaïque. Le rapport présente les travaux effectués pour atteindre cet objectif : synthèse du Cu_2S puis, mise en oeuvre dans une cellule photovoltaïque. Après la description des caractérisations subies par cette cellule, sont indiquées les voies possibles de perfectionnement de la structure.



2 . PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des échantillons

Les plaques de sulfure de cadmium déposées par évaporation sous vide sur film d'argent sont fournies par l'Institut für Physikalische Elektronik (Stuttgart). De dimensions $7 \times 7 \text{ cm}^2$, elles sont découpées en plaquettes d'environ 1 cm^2 . Une partie du CdS est grattée et l'on soude à l'étain un fil de cuivre sur la couche d'argent obtenant ainsi un bon contact électrique.

Le substrat est ensuite dégraissé à l'hexane, rincé à l'alcool, puis à l'eau et séché à l'air chaud. Le contact est isolé au moyen d'une peinture isolante. Des aires bien déterminées peuvent être délimitées au moyen de ruban adhésif perforé.

Décapage

Plusieurs traitements de décapage peuvent être réalisés :

- l'absence de décapage (\bar{D}), où le CdS est simplement dégraissé à l'hexane, lavé à l'alcool, rincé à l'eau distillée puis séché à l'air chaud,
- le décapage cyanure (DC). Après dégraissage, lavage et rinçage on forme un dépôt de Cu_2S de $0,6 \mu\text{m}$. (potentiel de dépôt - 0,2 V vs Cu). Ce Cu_2S est éliminé par immersion dans une solution de cyanure de sodium 0,2M et agitation aux ultra-sons. La couche est ensuite rincée abondamment à l'eau distillée et séchée à l'air chaud.

On met ainsi à nu une surface plus texturée que la précédente,

- le décapage acide (D.A.). La couche dégraissée et séchée est plongée dix secondes dans une solution d'acide chlorhydrique au tiers portée à 60°C, elle est ensuite rincée à l'eau plusieurs fois, puis séchée à l'air chaud.

L'état de surface obtenu est encore plus texturé.

Préparation et purification du bain d'électrolyse

La composition du bain est la suivante :

. Acétate de sodium	0,1M
. Perchlorate de cuivre	10^{-3} à 10^{-2} M
. Triéthylènetétramine TRIEN	$7 \cdot 10^{-2}$ M

La solution est portée à la température désirée dans une cellule thermostatée étanche, maintenue sous courant d'argon.

Employée telle quelle et en imposant un potentiel correct cette solution conduit à du sulfure cuivreux, non stoechiométrique et l'écart à la stoechiométrie s'accroît en fonction du temps de séjour dans le bain. De plus, lorsqu'une couche de sulfure de cadmium y est immergée sans être soumise à l'électrolyse, sa surface se couvre d'un dépôt noir. L'analyse électrochimique indique qu'il s'agit d'un sulfure cuivreux non stoechiométrique ($1,5 < x < 1,7$) dont l'épaisseur et la composition dépendent du temps de contact et de l'âge de la solution.

Le tracé des courbes intensité-potentiel (figure 2-1) a permis de mettre en évidence la présence d'une impureté réductrice dans le TRIEN, responsable de la formation directe du Cu_xS . La courbe (1) a été obtenue dans une solution d'acétate de sodium 0,1M. On note un léger courant résiduel en réduction attribué à la réduction du solvant. L'addition de TRIEN (courbe (2)) se traduit par l'apparition d'un courant anodique indiquant la présence d'un réducteur, Red, qui s'oxyde selon



La valeur du courant limite ($\sim 1 \mu\text{A mm}^{-2}$) indique qu'il s'agit bien d'une impureté. L'addition de cuivre (courbe (3)) exalte ce courant d'oxydation par formation d'un complexe avec Red plus stable que le complexe Cu^{2+} - TRIEN et qui rend l'impureté plus réductrice.

Ce réducteur parasite est éliminé par oxydation à potentiel contrôlé ($- 0,1 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl 1M}$) sur électrode de platine à grande surface jusqu'à ce que le courant d'oxydation devienne très petit. La courbe (4) confirme bien la disparition du réducteur.

C'est alors que les couches de sulfure de cadmium peuvent être immergées plusieurs heures dans le bain d'électrolyse ainsi purifié sans qu'il se forme de sulfure de cuivre. Notons que l'introduction d'un autre réducteur dans le bain entraîne la régénération du réducteur parasite, ainsi est-il nécessaire d'utiliser une électrode Ag/AgCl, KCl comme électrode de référence plutôt qu'une électrode de cuivre pourtant plus pratique.

Le sulfure cuivreux stoechiométrique étant théoriquement en équilibre avec le cuivre, celui-ci constitue une référence thermodynamique. Ainsi les potentiels de dépôt

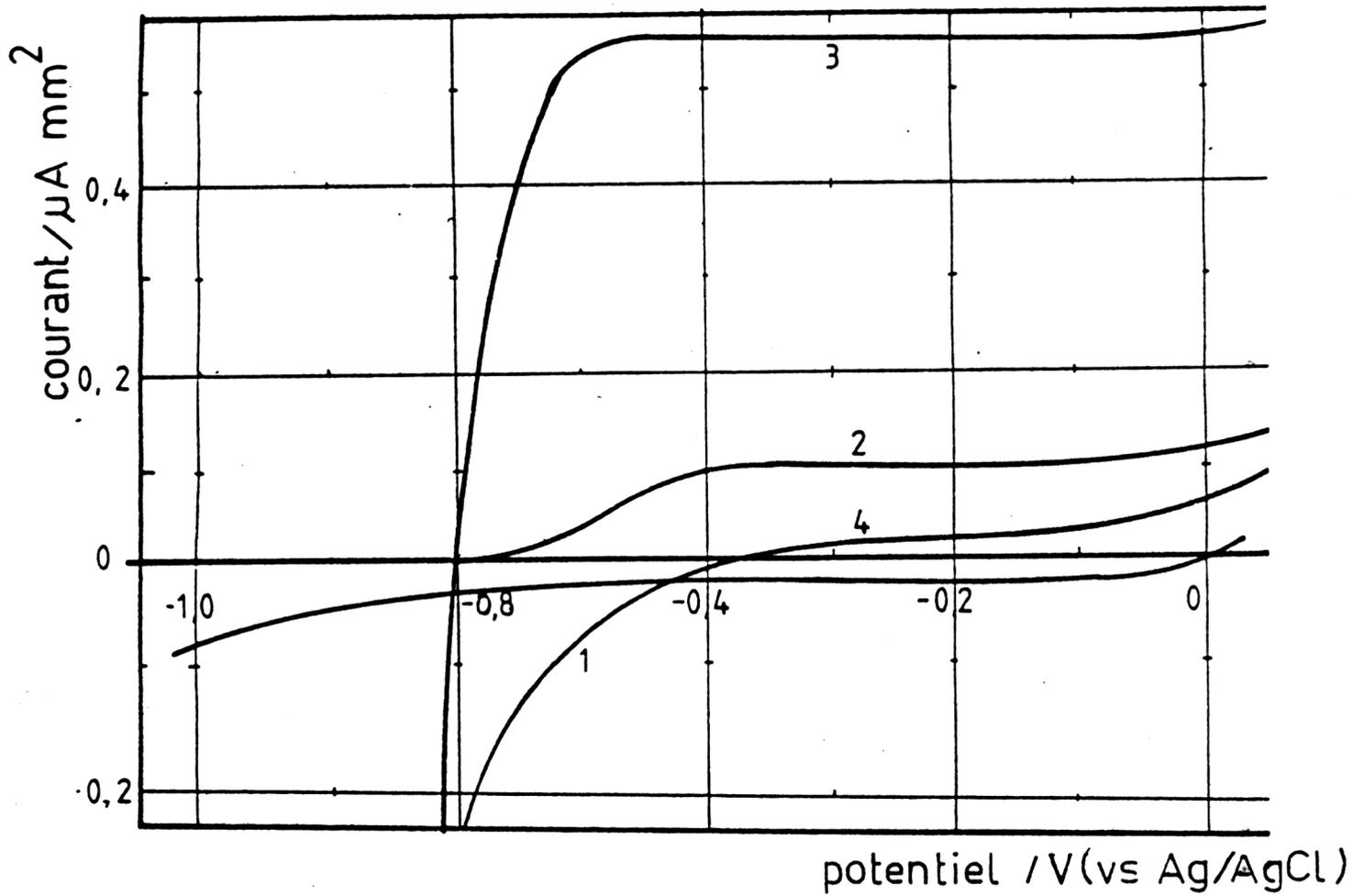


Figure 2 - 1 : Courbes intensité-potentiel obtenues avec divers électrolytes ($\theta = 80^\circ\text{C}$).

- 1 : acétate de sodium seul ; 2 : après addition de TRIEN ;
- 3 : après addition de cuivre II ; 4 : après oxydation à potentiel contrôlé (-0,1V vs Ag/AgCl).

de sulfure cuivreux seront référencés par rapport à l'électrode de cuivre (il suffit de mesurer rapidement son potentiel par rapport à l'électrode Ag/AgCl/KCl 1M)

$$E_{\text{Cu}} \approx -0,480 \text{ V} \quad \text{Ag/AgCl} \quad (6)$$

Appareillage de synthèse

L'appareillage électrochimique permet le tracé des courbes intensité-potentiel, l'intégration du courant d'électrolyse qui conduit à déterminer la quantité de sulfure cuivreux formé et la réduction cathodique à potentiel contrôlé. Il se compose d'un polarographe impulsionnel PRG5, d'un intégrateur IG6-N, d'un millivoltmètre et d'un enregistreur EPL 2B, tous de marque TACUSSEL. Le schéma du montage est indiqué sur la figure 2-2.

Analyse électrochimique

Les couches de sulfure cuivreux sont analysées par réduction cathodique à intensité constante ($200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) par l'intermédiaire d'un générateur coulométrique GCU Tacussel. Cette analyse permet la détermination de l'écart à la stoechiométrie $|^5|$, la mise en évidence de la présence éventuelle d'oxyde de cuivre, de sulfure cuivrique, ainsi que l'épaisseur moyenne du sulfure cuivreux formé (en supposant le Cu_2S homogène et compact).

Caractéristiques courant-tension I-V

Les caractéristiques I-V des photopiles sont enregistrées sur une table traçante XY SEFRAM. La tension de polarisation est délivrée par un potentiostat TACUSSEL. Les cellules $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ sont éclairées par une lampe à halogène préalablement

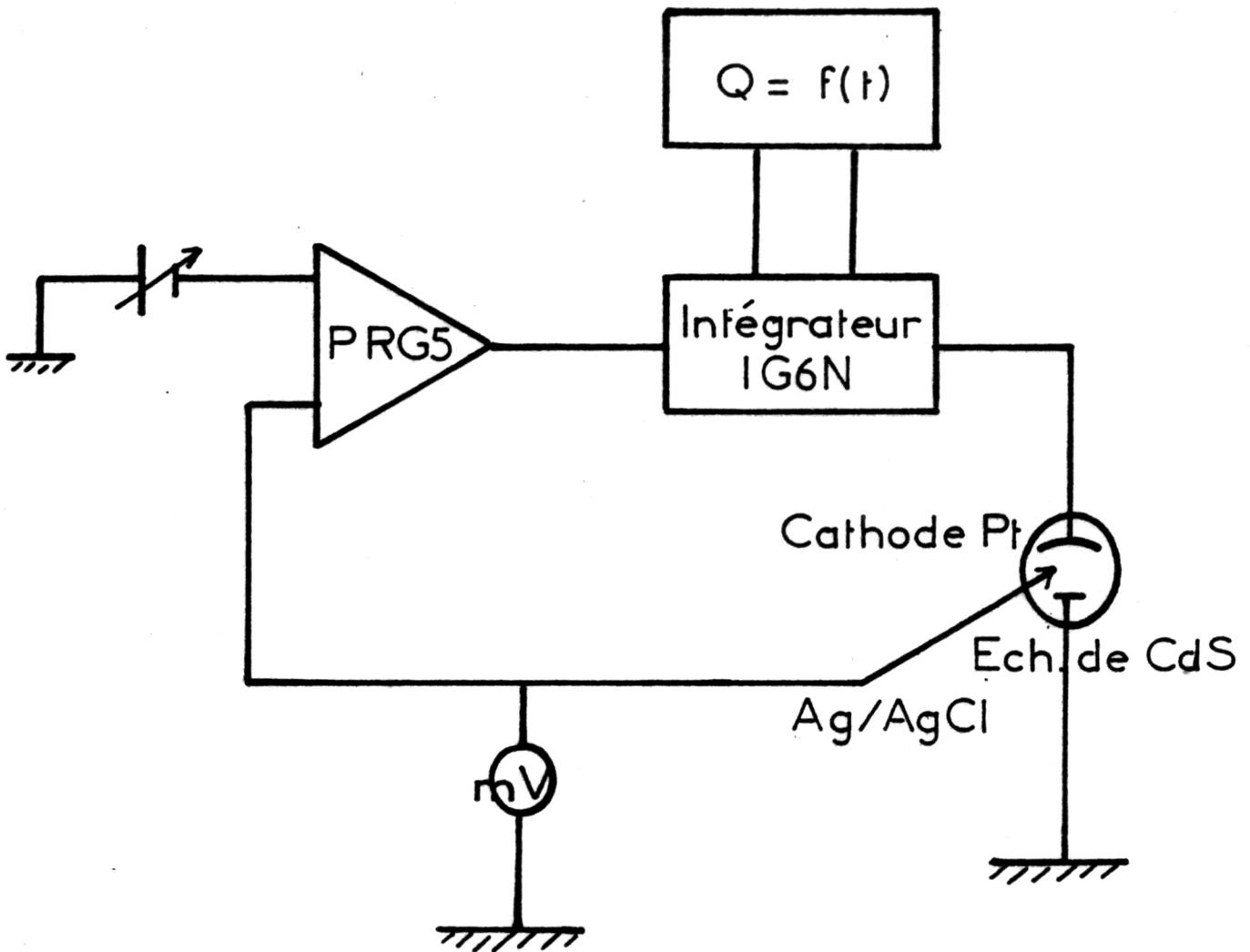


Figure 2 - 1 : Appareillage de synthèse électrolyte.

étalonnée à partir d'une photopile étalon au silicium et l'on a pu vérifier la bonne concordance de ce procédé au simulateur solaire.

Réponses spectrales

On utilise un monochromateur JOBIN-YVON H 20 de résolution 2,5 Å qui peut balayer un domaine spectral de 0,1 à 3,2 µm. La source est une lampe à iode de 70 W. Le spectre est relevé sur un microampèremètre KEITHLEY, à sortie analogique et enregistré sur une table traçante X-Y SEFRAM. La cellule étalon au silicium et la photopile à analyser sont placées l'une après l'autre sur le banc optique à égale distance de la source. Le rendement quantique est donné par la formule

$$Q_m(\lambda) = \frac{I_m(\lambda)}{I_o(\lambda)} \frac{S_e}{S_m} Q E_e(\lambda) \quad (7)$$

I_m et I_o étant respectivement le courant délivré par la photopile et par la cellule étalon pour la longueur d'onde considérée
 S_e et S_m les surfaces de l'étalon et de la photopile
et $Q E_e$ la réponse spectrale de l'étalon.

Caractéristiques capacité-tension

L'étude des caractéristiques C-V est effectuée sur un banc qui comprend tout d'abord un montage potentiostatique classique qui permet de réaliser les caractéristiques courant-tension statiques des échantillons. Il comprend un potentiostat PAR équipé d'un amplificateur de courant et d'un pilote de tension. GSTP Tacussel. La seconde partie du montage permet de superposer aux signaux continus appliqués une composante alternative (tension ou courant imposé) et d'étudier la réponse de l'échantillon. Cette partie comprend un générateur BF modulable entre 10^{-2} Hz et 4 MHz (modèle WAVETEK) et d'une détection synchrone d'analyse double voies (ORTHOLDC SC 9505) travaillant entre 10^{-2} Hz et 200 kHz.

La réponse de l'échantillon est obtenue sous la forme d'une impédance pour des fréquences élevées (> 10 kHz) la composante en quadrature est directement liée à la capacité du composé à analyser.

La détermination du dopage du CdS est obtenue en étudiant la capacité de l'interface CdS/NaOH (1M) dans le domaine de Mott-Schottky.

3 . FORMATION DU SULFURE CUIVREUX

Variation de l'épaisseur en fonction du temps

Résultats

La figure 3.1. représente l'évolution de l'épaisseur du sulfure cuivreux en fonction du temps. Cette grandeur a été calculée en considérant la réaction globale (1) comme quantitative et en prenant comme surface l'aire du sulfure de cadmium ($0,28 \text{ cm}^2$ dans ce cas) exposée à l'électrolyte. La relation entre la quantité d'électricité indiquée par l'intégrateur :

$$e/\mu\text{m} = 5,2 \cdot 10^{-3} \frac{Q_F}{S/\text{cm}^2} / \text{mC} \quad (8)$$

C'est une épaisseur apparente. Si le coefficient de rugosité de la surface est égal à 10, l'épaisseur réelle du Cu_2S est 10 fois plus petite.

Influence du potentiel

Les courbes de la figure 3.1. ont été obtenues pour diverses valeurs du potentiel de formation, plus le potentiel appliqué est négatif plus la croissance de la couche est rapide.

Pour les potentiels assez négatifs et au bout d'un certain temps, l'accroissement de la couche de sulfure cuivreux est une fonction linéaire du temps. La courbure initiale de la courbe $e = f(t)$ dépend du potentiel de formation mais aussi de l'état de la surface du sulfure de cadmium, en particulier des traitements de décapage.

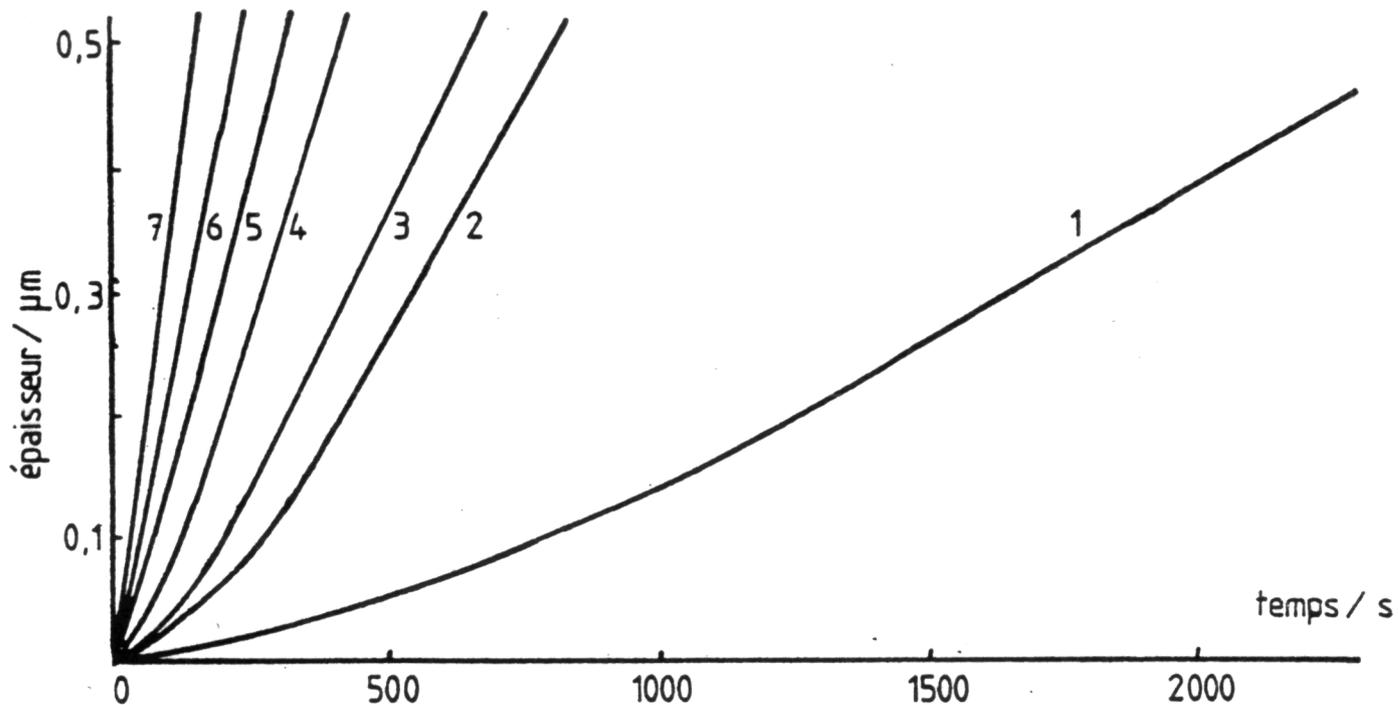


Figure 3 - 1 : Variation de l'épaisseur du Cu_2S formé avec le temps, pour divers potentiels imposés (vs/Cu). 1 : -0,005 ; 2 : -0,1 ; 3 : -0,125 ; 4 : -0,15 ; 5 : -0,2 ; 6 : -0,25 ; 7 : -0,3.

La figure 3.2. représente la variation du logarithme du courant d'électrolyse en fonction du potentiel imposé, c'est une droite du type relation de Tafel, qui montre que le phénomène qui limite la vitesse de croissance de la couche est la réaction de transfert de charge. Cette réaction s'effectue à l'interface CdS-électrolyte, la solution arrive librement à la zone de réaction interfaciale, en apportant le réactif (TRIEN-Cu²⁺) et en emportant le produit de la réaction (TRIEN-Cd²⁺) (figure 3.3.). L'accès est rendu possible par le plus faible volume occupé par le sulfure cuivreux (volume molaire = 28,48 cm³) que par le sulfure de cadmium (volume molaire = 29,97 cm³). La solution peut circuler dans les pores occasionnées par la transformation du CdS en Cu₂S.

Composition du sulfure cuivreux.

Des couches d'épaisseur moyenne 0,6 μm et de surfaces 0,28 cm² ont été préparées à différents potentiels et ensuite analysées par réduction cathodique. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 3.1.

On constate que le temps de formation diminue avec la concentration en cuivre II, avec l'agitation et avec l'état de surface du CdS. En ce qui concerne le rendement R de cette transformation électrochimique, il est difficile de dégager une tendance. En général R est inférieur à l'unité par suite d'un co-dépôt de cuivre, pour R>1 on peut concevoir qu'une partie de l'écart peut être attribué au temps de réponse de l'intégrateur (marge d'erreur de l'ordre de 5 %).

Pour la stoechiométrie du sulfure cuivreux, c'est bien à 80°C que l'on obtient les valeurs de x les plus élevées. On a également intérêt à ne pas agiter la solution, sinon le

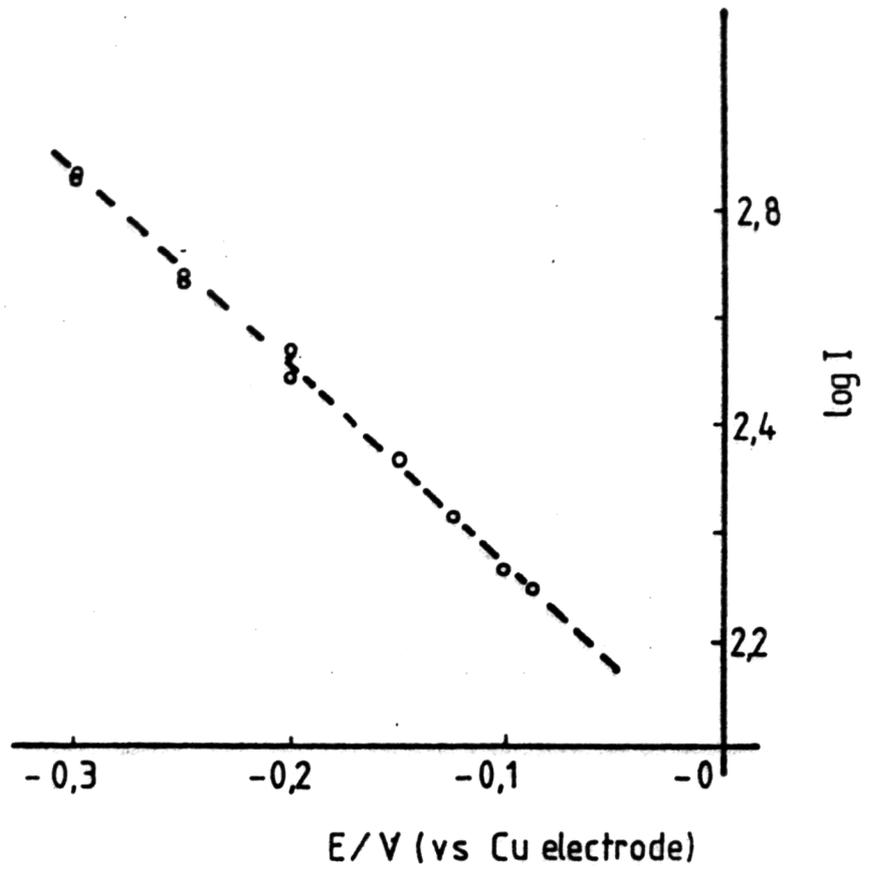


Figure 3 - 2 : Variation du courant limite en fonction du potentiel de formation. Loi de Tafel.

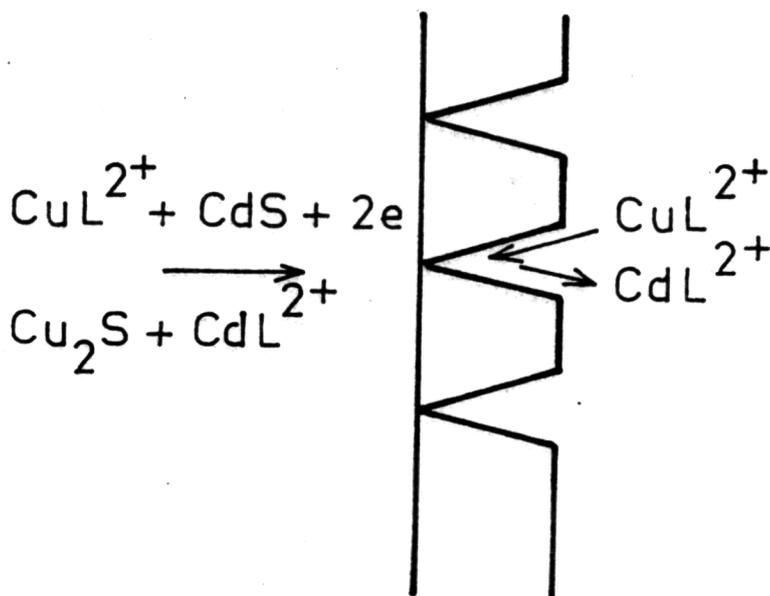


Figure 3 - 3 : Modèle de croissance de la couche par diffusion des complexes par les craquelures.

Conditions	/°C	t_0	t_1	t_2	x	R	t_f/s
\bar{D} , \overline{ag} , conc	80	-	18	1912	1,981	0,83	2280
	90	-	40	2104	1,963	0,91	1970
	100	-	39	2088	1,960	0,90	960
\bar{D} , \overline{ag} , dil	80	-	27	2030	1,970	0,80	3181
	90	-	28	1860	1,970	0,86	2650
	100	-	54	2273	1,954	1,00	1870
DC, \overline{ag} , conc	80	-	21	2060	1,981	0,97	2040
	90	-	40	2232	1,965	1,00	1850
	100	-	86	2420	1,931	1,05	910
DC, \overline{ag} , dil	80	-	30	1970	1,971	0,88	3070
	90	-	39	1855	1,970	0,84	1890
	100	-	58	1810	1,938	0,83	1070
DC, ag, conc	80	-	11	2251	1,909	0,98	335
	90	-	16	2320	1,874	1,01	175
	100	110	7	2528	1,908	1,09	220
DC, ag, dil	80	-	58	2110	1,947	0,92	495
	90	-	108	2385	1,914	1,03	280
	100	120	44	1755	1,892	0,76	370
DA, \overline{ag} , conc	80	-	-	-	-	1,01	1180
	90	-	64	2560	1,951	1,11	1380
	100	-	62	2450	1,951	1,06	1430
DA, \overline{ag} , dil	80	-	56	2000	1,945	0,86	2060
	90	-	51	2460	1,96	1,06	2450
	100	-	46	2115	1,962	0,92	1870
DA, ag, conc	80	-	38	2090	1,964	1,03	330
	90	-	152	1910	1,853	0,83	148
	100	-	3ème v.	2880	-	1,24	190
DA, ag, dil	80	-	42	1870	1,956	0,81	475
	90	-	90	1925	1,891	0,83	315
	100	-	160	2780	1,892	0,93	500

Tableau 3 - 1 : Formation des couches de sulfure cuivreux à -0,2 Vvs Cu

Code : \bar{D} = non décapé ; DC = décapage cyanure ; DA = décapage acide ; ag = solution agitée, \overline{ag} = non agitée ; conc. et dil. = électrolyte concentré et dilué ; t_0 , t_1 et t_2 = temps de réduction de l'oxyde, du Cu_xS , du Cu_2S ; x = rapport stoechiométrique ; R = épaisseur observée/épaisseur théorique ; t_f = temps de formation.

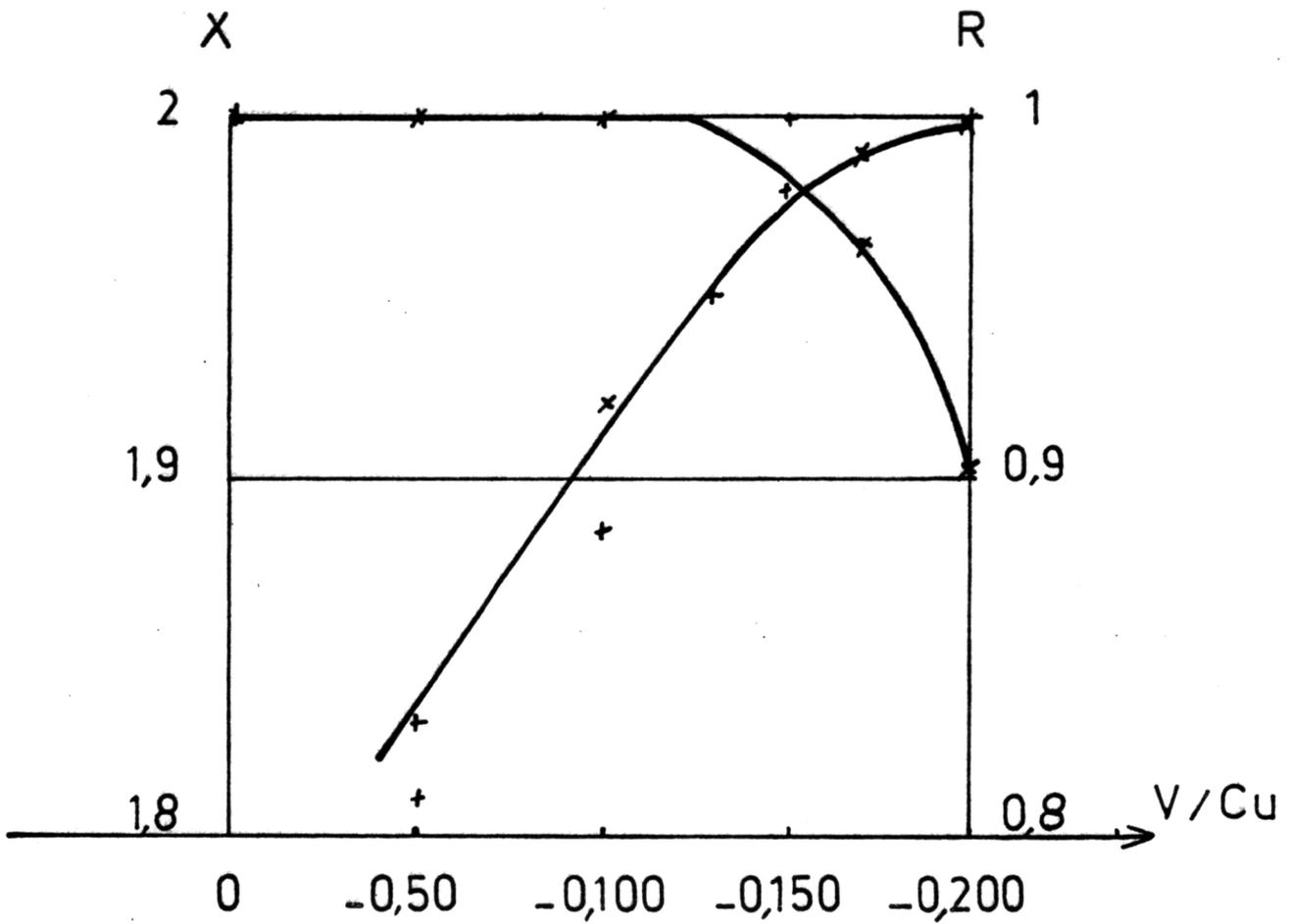


Figure 3 - 4 : Variation du rapport stoéchiométrique x et du rapport R ($\frac{e_{\mu m} \text{ analyse}}{e_{\mu m} \text{ théorique}}$) en fonction du potentiel imposé.

dépôt est peu homogène. Il semble aussi souhaitable de choisir la solution de cuivre diluée. Enfin on notera que le rapport stoechiométrique a tendance à diminuer suivant l'état plus ou moins divisé du sulfure de cadmium. Il ressort de ces essais que la transformation électrochimique a plutôt intérêt à s'effectuer dans des conditions douces.

La figure 3.4. représente la variation du rapport stoechiométrique x , en fonction du potentiel imposé, ainsi que la variation du rapport R entre l'épaisseur mesurée par analyse et l'épaisseur théorique calculée d'après la consommation de courant nécessaire pour la formation d'une épaisseur donnée de Cu_xS (ici $0,6 \mu\text{m}$). Le meilleur rapport stoechiométrique est obtenu pour un potentiel de dépôt voisin de $-0,2\text{V}$ (vsCu). En revanche, la quantité de sulfure cuivreux mesurée par son épaisseur moyenne diminue pour des valeurs de plus en plus négatives du potentiel de dépôt. Ceci est dû au dépôt simultané de cuivre par la réaction (2) qui s'effectue dès $-0,15\text{V}$ vsCu. Une partie de la quantité d'électricité n'est alors plus fournie pour former Cu_2S .

Présence d'oxyde de cuivre

La courbe 1 de la figure 3.5. représente une courbe de réduction électrochimique de sulfure cuivreux préparé par réduction cathodique et celle d'un sulfure cuivreux obtenu par échange d'ions (courbe 2). Dans le premier cas, on remarquera l'absence d'oxyde, par contre le sulfure cuivrique est présent et en quantité sensiblement égale à celle de la méthode classique. On notera la différence notable de la valeur des potentiels de palier qui pourrait simplement être dû à la texture même du sulfure cuivreux préparé par les deux voies.

Extension aux grandes surfaces

Les résultats jusqu'à présent ont été effectués sur des échantillons de faible surface ($0,28 \text{ cm}^2$). Les

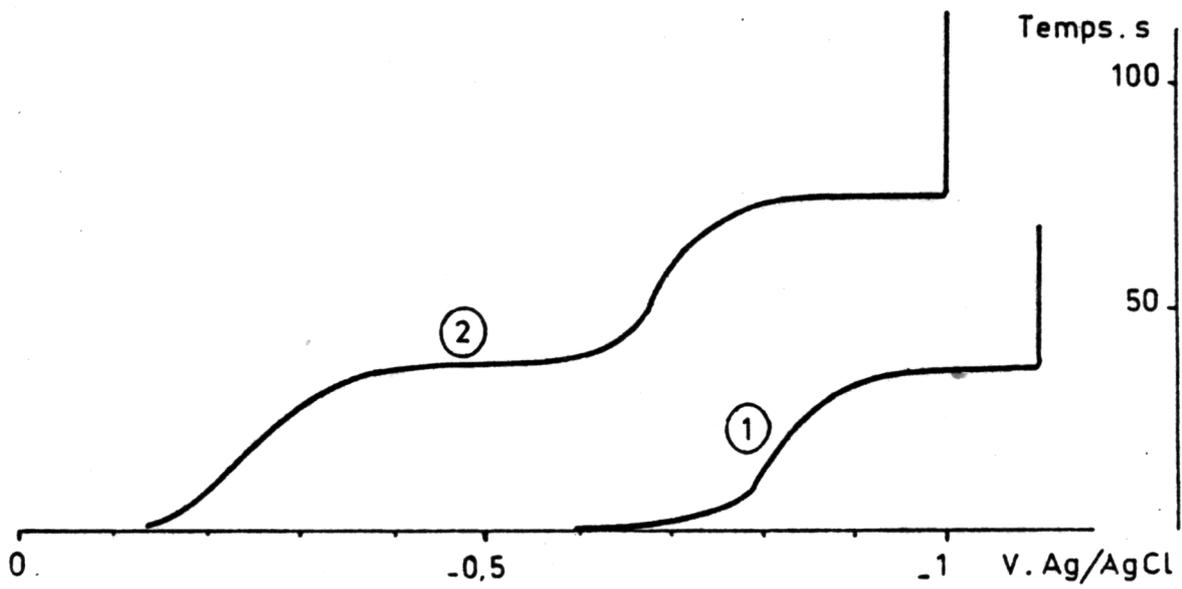


Figure 3 - 5 : Comparaison des courbes de réduction du sulfure cuivreux préparé par réduction électrochimique (1) et du sulfure cuivreux obtenu par échange d'ions (2).

conditions définies ci-dessus ont été appliquées à des superficies plus élevées 3 à 10 cm². Le tableau 3.2. rassemble quelques résultats.

Nature du substrat	S/cm ²	x
non décapé \bar{D}	0,28	1,98
	2,9	1,995
	3	1,991
	9,3	1,994
décapé cyanure DC	0,28	1,981
	6,4	1,987
	7,4	1,985
décapé acide DA	0,28	1,964
	6,3	1,98
	6	1,97

Tableau 3.2. : Stoechiométrie du sulfure cuivreux déposé sur des grandes surfaces - épaisseur moyenne 0,6 μm .
Potentiel du dépôt de Cu₂S : -0,2V vsCu

Il est remarquable de constater qu'à épaisseur égale la stoechiométrie obtenue est meilleure sur les grandes surfaces, de la même manière que cette valeur de x augmente quand l'épaisseur du sulfure cuivreux s'accroît. Le passage à de plus grandes surfaces ne doit donc pas poser de problèmes.

On a mesuré la variation de la teneur en cuivre, à la sonde ionique, en divers points de la surface d'échantillons formés dans les conditions standard pour diverses valeurs de la quantité d'électricité (épaisseurs moyennes de 0,05 μm à 0,6 μm). La figure 3.6. indique que pour les faibles quantités d'électricité, la teneur en cuivre correspondrait à une épaisseur plus élevée, pour des épaisseurs théoriques de

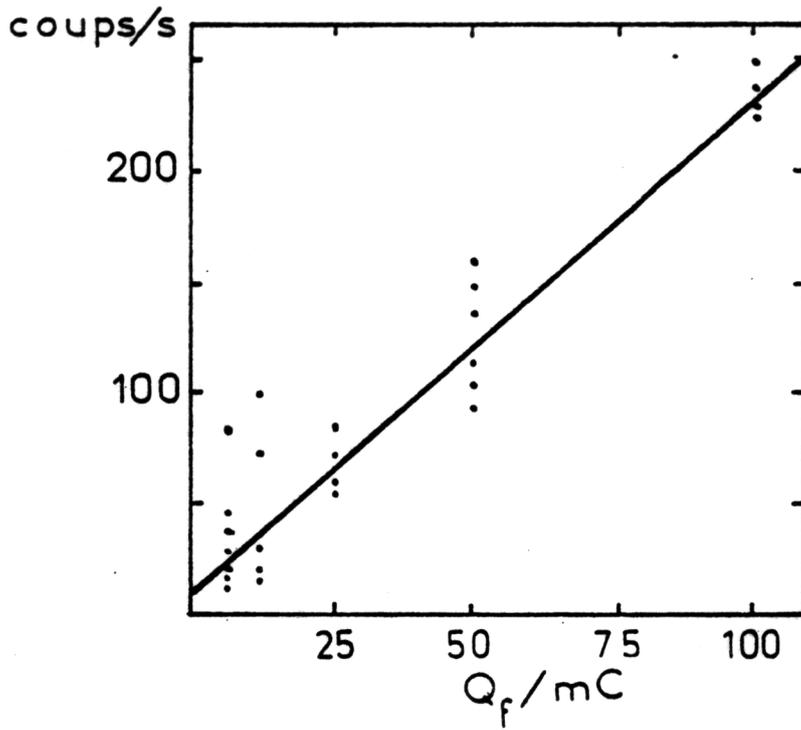
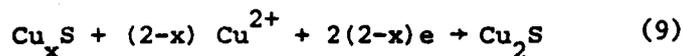


Figure 3 - 6 : Variation de la teneur en cuivre, mesurée par soude ionique, en fonction de la quantité d'électricité ayant servi à la formation.

0,5 μm , la dispersion des points diminue. On montre ainsi que la formation du sulfure cuivreux se fait initialement en îlots qui s'étendent ensuite à toute la surface. Quelle que soit la cause de l'écart à la stœchiométrie observé sur les faibles épaisseurs, cette grandeur diminue lorsque la durée de formation augmente. Ceci pourrait être attribué à l'équilibration des sulfures obtenus, selon :



De plus le cuivre métallique déposé conjointement au sulfure cuivreux réajuste également la composition des couches en particulier pendant le traitement thermique.

Conditions opératoires

L'ensemble de ces recherches nous a permis d'établir les conditions opératoires suivantes :

- Composition de la solution

Acétate de sodium CH_3COONa , $2 \text{H}_2\text{O}$: 0,1M
Perchlorate de cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Triéthylènetrétramine TRIEN : $7 \cdot 10^{-2} \text{M}$

- Atmosphère : argon

- Température du bain

Nous avons retenu 80°C , en deçà de cette valeur la transformation est très longue et le dépôt de sulfure cuivreux n'est pas homogène, au delà le rapport R s'éloigne de l'unité.

- Concentration du cuivre II dans l'électrolyte

Nous avons choisi $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, soit une concentration environ dix fois plus faible que celle utilisée dans les solutions d'échange d'ions.

- Pas d'agitation au moment de la transformation électrochimique

pour obtenir une couche homogène.

- Potentiel de formation

C'est à $-0,2$ V vsCu que le sulfure cuivreux est le plus proche ($-0,68$ V vs Ag/AgCl) de la stoechiométrie.

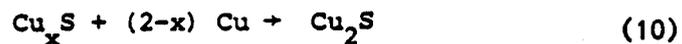
- Epaisseur du sulfure de cuivre

Des travaux antérieurs ont montré que l'épaisseur optimum pour les meilleurs rendements photovoltaïques était située aux environs de $0,6$ μm . Nous retiendrons donc cette valeur.

4. DEPOT DE CUIVRE

La plupart des processus de fabrication des cellules solaires CdS-Cu₂S font intervenir un dépôt de cuivre métallique, Cu(O), à la surface du sulfure de cuivre. Ce traitement, effectué jusqu'à présent par des méthodes physiques (évaporation sous vide, traitement sous plasma d'hydrogène) poursuit deux buts :

- 1 - Compenser l'écart à la stoechiométrie du sulfure cuivreux



- 2 - former une couche passivante d'oxyde cuivreux lors du recuit :



Nous avons vu que conjointement au dépôt de sulfure cuivreux il se forme également du cuivre dans les conditions opératoires décrites, d'autant plus que le potentiel était plus négatif.

Le but de ce chapitre est de confirmer le phénomène de co-dépôt de cuivre et d'entreprendre une comparaison entre le comportement du cuivre co-déposé et celui du cuivre apporté après formation du Cu_xS par évaporation sous vide.

Le co-dépôt de cuivre

Le sulfure cuivreux est déposé selon les conditions standard (épaisseur moyenne 0,6 μm , surface 0,28 cm^2 , potentiel -0,2 V/Cu) sur des substrats ayant subi les divers décapages. Il est ensuite analysé par réduction cathodique qui donne le rapport stoechiométrique et la quantité totale de sulfure cuivreux effectivement formé. Après cette analyse, l'échantillon est placé dans une solution 0,1M de cyanure de sodium et agité au bac à ultra-sons, tout le cuivre est dissous sans attaque du sulfure de cadmium. Après dissolution, les cyanures sont éliminés par dessiccation et le cuivre total est analysé par redissolution anodique sur électrode à goutte pendante de mercure. La teneur est déterminée par la méthode des ajouts standard. Les résultats moyens sont reportés dans le tableau 4.1.

Nature du substrat CdS	Rapport stoechiométrique	Cu (Cu_2S) / μg réduction cathodique	Cu (total) / μg redissolution anodique
DA décapage acide	1,980	32 \pm 2	44 \pm 4
DC décapage cyanure	1,985	33 \pm 2	40 \pm 4
\bar{D} non décapé	1,993	29 \pm 2	40 \pm 4

Tableau 4.1 : Comparaison de la quantité totale de cuivre et de la quantité de cuivre sous forme de Cu_2S .

La quantité totale de cuivre est supérieure à la quantité de cuivre sous forme de Cu_2S , il y a donc co-dépôt de cuivre au cours de la formation de sulfure cuivreux. Cette quantité de cuivre excédentaire dépend, on l'a déjà vu, du potentiel de formation, mais également de l'état de surface du substrat.

Comparaison du cuivre co-déposé et du cuivre apporté
par évaporation sous vide

Cette comparaison est faite d'après les courbes d'analyse électrochimique d'échantillons ayant subi un traitement thermique.

Cuivre évaporé sous vide

Du Cu_xS est préparé dans des conditions standard sur une plaque de 10 cm^2 non décapée (épaisseur moyenne $0,6 \mu\text{m}$, $x = 1,995$). Cette couche est recouverte de cuivre. L'épaisseur (130 \AA) est déterminée par oxydation anodique du cuivre déposé sur disque de platine servant de témoin. La plaque est découpée et les morceaux subissent des traitements à l'air à 180°C pendant des temps différents. Les courbes obtenues sont caractéristiques de la présence d'oxyde cuivreux (courbes A⁻⁻⁻, figure 4.1.).

Il y a également protection du sulfure cuivreux puisque l'on ne note pas la présence d'une vague de réduction à $+ 0,85 \text{ V}$, caractéristique de la présence de CuO , obtenue lorsque l'on chauffe du Cu_2S à l'air |⁶|.

Cuivre co-déposé

Le sulfure de cuivre est déposé dans les mêmes conditions que précédemment. La courbe B1 représente la courbe de réduction cathodique d'un échantillon immédiatement après formation électrochimique. L'écart à la stoechiométrie est dû à la présence de Cu_xS , on ne voit ni oxyde cuivrique, ni oxyde cuivreux.

La courbe B2 correspond à la réduction d'une jonction $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ identique à B1 ayant subi un recuit à l'air à 180°C durant 10 mn. On remarque que la vague correspondant

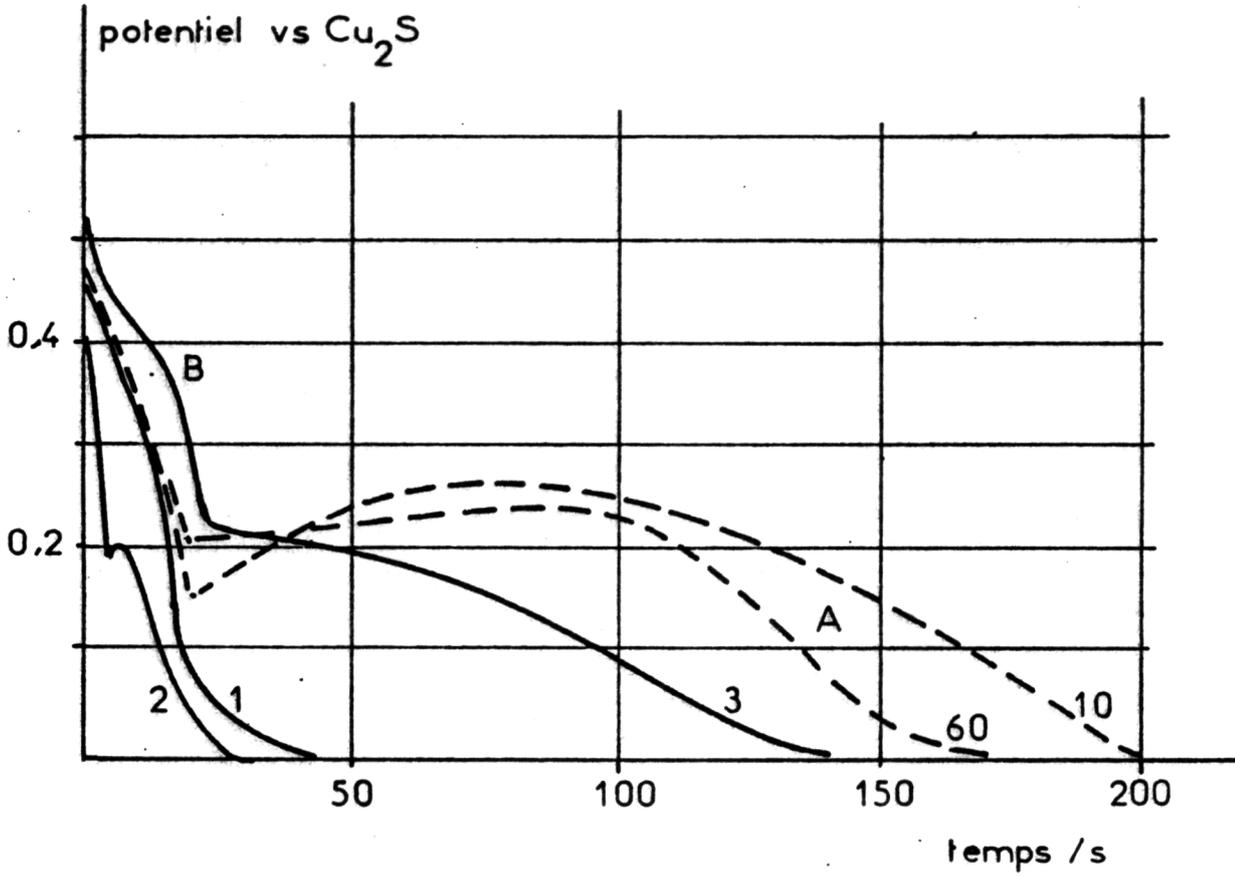


Figure 4 - 1 : Comparaison des courbes d'analyses électrochimiques d'échantillons de sulfure cuivreux,

- recouvert de cuivre par évaporation sous vide (courbes A --- recuit à l'air à 180°C, 10 mn et 60 mn),

- de cuivre co-déposé (courbes B ———)

- 1 - analyse après formation
- 2 - " " recuit 10 mn - 180°C à l'air
- 3 - " " " 60 mn - 180°C à l'air.

à la réduction du Cu_xS a pratiquement disparu et une petite quantité de Cu_2O apparaît qui protège le Cu_2S de l'oxydation par l'air. Le cuivre co-déposé a donc bien rééquilibré le sulfure cuivreux non stoechiométrique au court du recuit. C'est à ce moment que les photopiles ont leurs meilleurs rendements.

La courbe B3 représente l'analyse d'une jonction $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ identique aux précédentes recuite à l'air à 180°C durant 60 mn. Il apparaît une première vague caractéristique de faibles quantités du mélange CuO-CuS et une seconde vague qui correspond à l'oxydation du cuivre excédentaire en Cu_2O . L'écart à la stoechiométrie a apparemment augmenté et à ce stade les caractéristiques des photopiles sont nettement diminuées.

La présence du co-dépôt de cuivre améliore donc bien les rendements des photopiles par une compensation de l'écart à la stoechiométrie et formation d'oxyde cuivreux au cours d'un recuit de courte durée.

5 . COLLECTE DU COURANT PAR UNE GRILLE ELECTRODEPOSEE

Les premiers essais de réalisation de photopiles ont été effectués en pressant une grille de cuivre doré sur le sulfure cuivreux formé. Malgré la qualité du sulfure cuivreux, les courants de court-circuit obtenus ne dépassaient pas 8 à 10 mA/cm², le potentiel de circuit ouvert avoisinant 0,5 V. Cette limitation a été attribuée à une mauvaise collecte du courant. Pour démontrer les possibilités de la voie électrochimique nous avons développé une technique de dépôt électrolytique de grille qui présente l'avantage de réaliser un meilleur contact entre la surface sensible et le collecteur. Un essai préliminaire de formation de grille sur du Cu₂S déposé sur CdS ayant subi divers traitements de décapage a été assez encourageant pour inciter à développer cette voie (figure 5.1) : la valeur du courant de court-circuit est multipliée par deux mais une faible résistance shunt apparaît, qui limite les qualités de la pile. Une autre cause de la baisse de qualité peut être la dégradation du Cu₂S lors des traitements liés à l'emploi des résines photosensibles (contact avec le produit, recuit, élimination de la résine). Ceci nous a amenés à adopter une voie originale, qui consiste à former la grille avant le décapage du CdS. A ce niveau, le substrat est lisse, ce qui entraîne un dépôt homogène des barreaux de la grille et une élimination du risque de court-circuit par l'intermédiaire des crevasses que crée le décapage. Enfin le Cu₂S photovoltaïque est formé à la dernière étape de la fabrication, minimisant ainsi les traitements qu'il subit.

Le bain de dorure

L'or est le métal le plus couramment utilisé pour réaliser les contacts avec le sulfure cuivreux, mais la plupart des bains de dorure contiennent un excès de cyanure qui dissout le Cu₂S ou sont des bains "acides" moins commodes d'emploi.

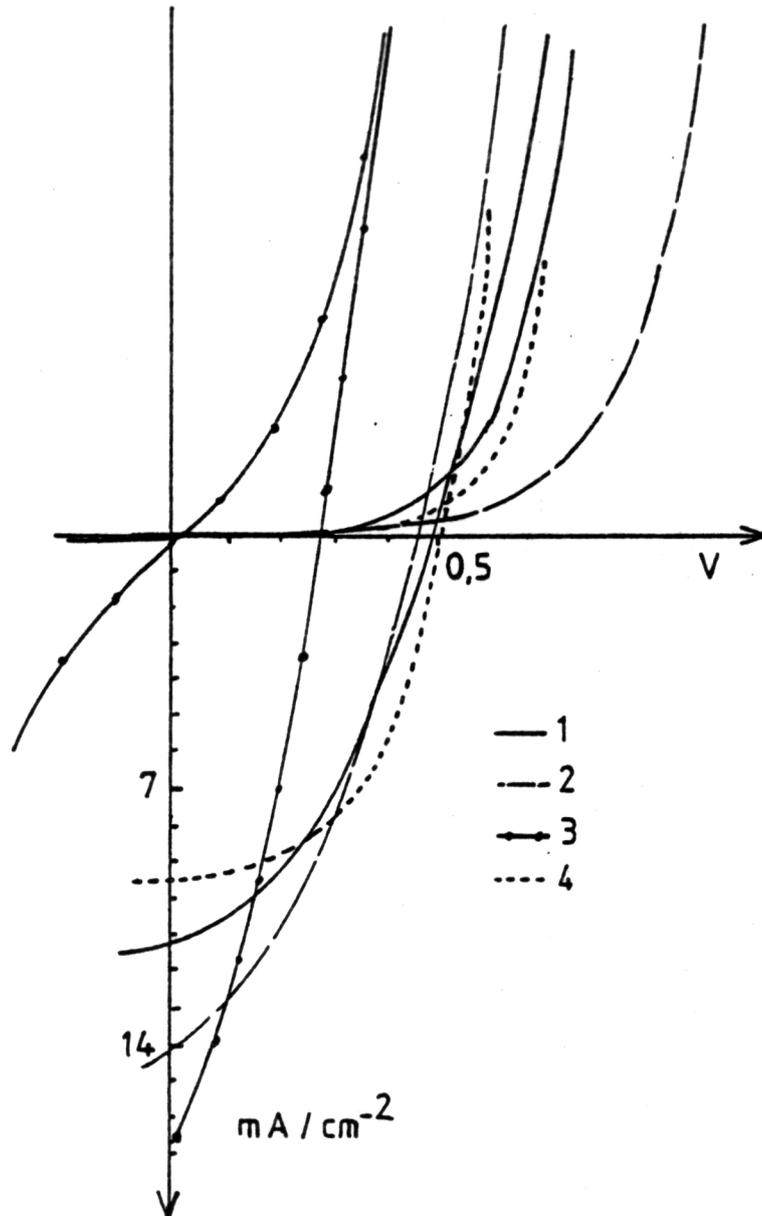


Figure 5 - 1 : Comparaison des caractéristiques I.V. grilles directement déposées sur le Cu_2S photovoltaïque.

Influence de l'état de surface.

1 - CdS non décapé ; 2 - CdS DC ; 3 - CdS DA ; 4 - CdS DC, contact pressé.

($0,6 \mu\text{m}$ de Cu_2S dans les conditions standard).

Un bain ne contenant pas de cyanure en excès a été préparé par attaque d'un fil d'or à l'eau régale. L'acide chloraurique est transformé en hydroxyde par addition de potasse, on ajoute alors du ferrocyanure de potassium qui transforme l'hydroxyde en aurocyanure de potassium, sans excès de cyanure libre. La solution est filtrée et stabilisée par addition d'une solution de tampon phosphate [7] .

L'aspect de l'or déposé dépend de la texture du substrat, ainsi est il plus difficile d'obtenir un dépôt brillant et adhérent sur le sulfure cuivreux divisé formé sur le sulfure de cadmium décapé à l'acide que sur un Cu_2S plus homogène. L'étude a montré que les meilleurs dépôts sont obtenus par réduction à potentiel imposé (+ 1,1 V vs SCE), le bain étant chauffé (60°C) et agité. La résistivité d'une couche d'or électrodéposé sur du sulfure cuivreux lisse est égale à $1,6 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, résultat très compatible avec la valeur indiquée par les tables $2,04 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

Formation de la grille

La technique des résines photosensibles a été retenue pour former les grilles, le masque étant un négatif de film sur lequel apparait le dessin du collecteur.

La grille recouvre une aire totale de l'ordre de 1 cm^2 et est constituée d'une série de barreaux d'épaisseur e , délimitant des rectangles de longueur L et de largeur l . Plusieurs géométries ont été essayées. En fonction des caractéristiques courant-tension et du facteur de remplissage ff des photopiles formées, la grille du type III a été retenue (tableau 5.1).

	L mm	l mm	e mm	transmission	ff
I	7,5	3	0,2	90	0,31
II	1,2	0,7	0,25	60	0,45
III	1,2	0,7	0,1	80	0,43

Tableau 5.1 : Comparaison de quelques types de grille

Préparation de la grille collectrice

Technologie : Le dépôt d'or sur une texture lisse est parfaitement adhérent, homogène et brillant. Par suite, le sulfure cuivreux est déposé en deux étapes, d'une part sur le CdS non décapé à l'emplacement de la grille, ensuite après élimination de la résine et décapage du sulfure de cadmium formation du sulfure cuivreux photovoltaïque. L'or est déposé sur le premier Cu_2S . On obtient de cette façon une grille collectrice parfaitement définie bien conductrice et un sulfure cuivreux auquel on n'aura plus à toucher. Les opérations successives sont les suivantes :

- 1) Nettoyage de la surface de sulfure de cadmium par dégraissage à l'hexane, rinçage à l'alcool, à l'eau distillée puis séchage à chaud.
- 2) Dépôt de la résine photosensible.
- 3) Polymérisation de la résine par chauffage à l'étuve.
- 4) Insolation avec le masque de la grille.
- 5) Révélation de la grille.
- 6) Dépôt du Cu_2S sur l'image de la grille dans les conditions standard.
- 7) Recuit éventuel du Cu_2S pour lui donner une bonne cohésion.
- 8) Dépôt d'or suivi d'un recuit éventuel.
- 9) Élimination de la résine dans l'éthanol, puis rinçage à l'eau distillée.
- 10) Traitement éventuel de la surface de CdS ainsi révélée
- CdS non décapé, débarrassé de toute trace de résine

- CdS décapé cyanure (DC)
- CdS décapé acide (DA).

- 11) Dépôt du sulfure cuivreux photovoltaïque dans les conditions définies.
- 12) Recuit ou traitement d'amélioration du sulfure cuivreux.

La figure 5.2 permet de comparer la technologie sans pré-grille (courbe 1) à la technologie avec pré-grille (courbes 2 et 3). On remarque tout de suite l'amélioration du facteur de forme. Le procédé utilisé amène une bonne reproductibilité et surtout n'entraîne pas le court-circuit des photopiles formées. A partir de ces résultats un certain nombre de points particuliers de la technique ont fait l'objet d'une étude plus détaillée.

Épaisseur des barreaux d'or

Après dépôt de la grille d'or, le sulfure de cadmium fait l'objet d'opérations de décapage. La couche de métal doit être suffisamment épaisse pour bien protéger le Cu_2S sous jacent, par exemple, dans le cas du décapage cyanure qui dissout le sulfure cuivreux. Le décapage acide est également très critique : pour mettre à nu une surface de CdS bien homogène il est nécessaire d'utiliser un bain d'acide chlorhydrique chaud (60°C) assez concentré (1/3) pendant une dizaine de secondes. Une attaque insuffisante donne un état de surface non homogène qui entraîne la formation de zones de dépôt préférentielles du Cu_2S , une attaque trop violente causant le départ de la pellicule d'or.

Pratiquement une épaisseur de $0,5 \mu\text{m}$ d'or constitue une protection suffisante contre les deux décapages cyanure et acide mais il s'agit de connaître la valeur optimale de l'épaisseur d'or. La figure 5.3 représente les caractéristi-

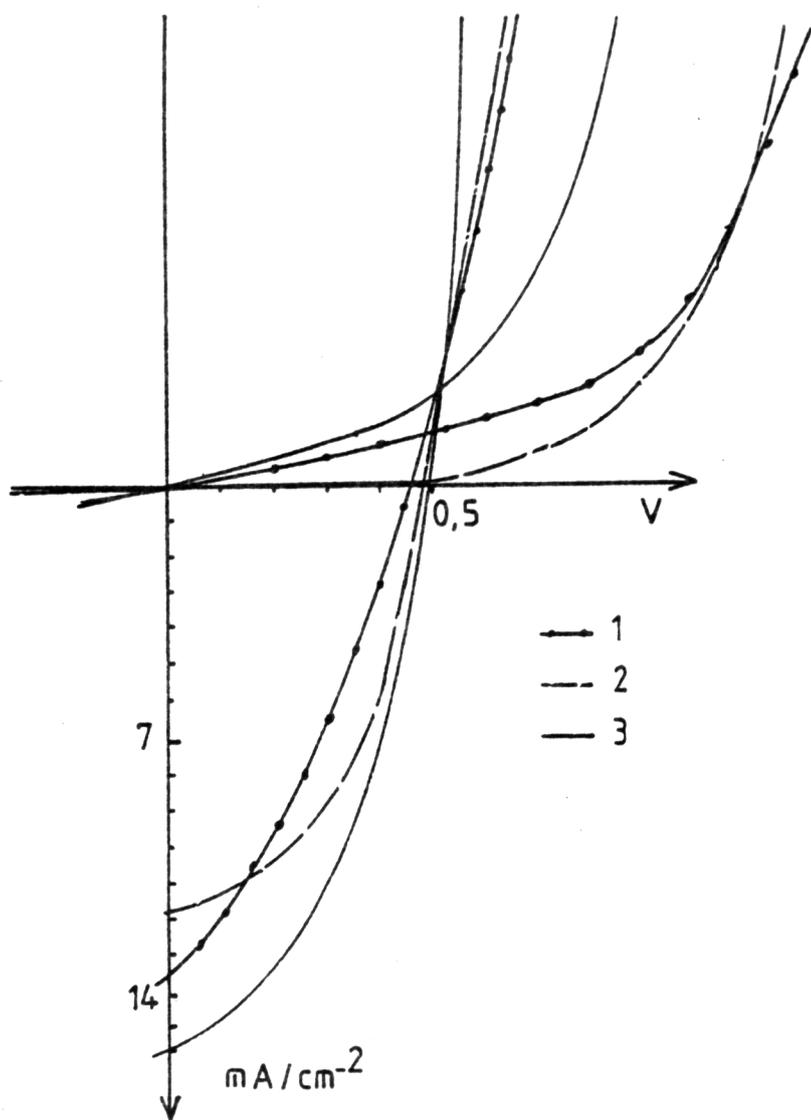


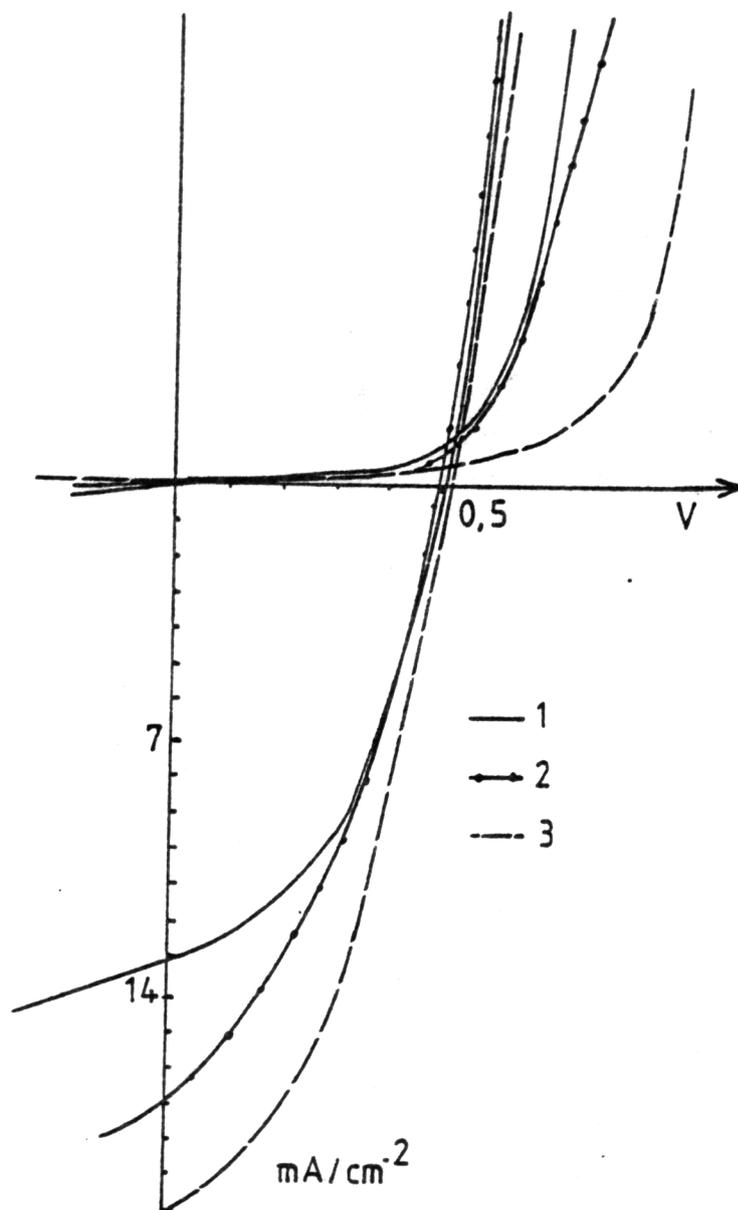
Figure 5 - 2 : Influence de la pré-grille.

- 1 - grille déposée sur Cu_2S photovoltaïque (CdS DC)
- 2 - pré-grille de $0,6 \mu\text{m}$ (CdS DC)
- 3 - pré-grille de $0,6 \mu\text{m}$ (CdS DA)

ques courant-tension obtenues en faisant varier ce paramètre. L'amélioration est effective jusqu'à l'épaisseur de 2 μm . On remarque cependant une modification des caractéristiques à l'obscurité lors de l'augmentation de l'épaisseur des barreaux d'or.

Epaisseur du sulfure cuivreux sous la grille

Elle n'a que peu d'influence sur les caractéristiques.



Figures 5 - 3 : Caractéristiques I-V en fonction de l'épaisseur d'or de la pré-grille.

1 : 0,6 μm - 2 : 1 μm - 3 : 2 μm

(Cu₂S photovoltaïque de 0,6 μm déposé que CdS DC).

6 . REALISATION ET CARACTERISATION DE PHOTOPILES

Description du procédé utilisé

L'ensemble des études précédentes a permis d'établir les conditions suivantes de préparation des photopiles afin de tester leur qualité :

- Surface de la photopile : 2 cm^2
- Grille déposée avant la formation du Cu_2S photovoltaïque
épaisseur du Cu_2S sous les barreaux : $2 \text{ }\mu\text{m}$; épaisseur des barreaux : $2 \text{ }\mu\text{m}$
- Décapage du CdS : l'un des trois procédés peut être utilisé
- Dépôt du Cu_2S :
potentiel de dépôt : $-0,2 \text{ V vsCu}$
épaisseur moyenne : $0,6 \text{ }\mu\text{m}$
- Traitement thermique : 10 mn à 180°C , à l'air

On remarquera que l'on n'a pas utilisé ici la possibilité d'effectuer une recharge en cuivre après le dépôt du Cu_2S , celle-ci n'étant pas encore maîtrisée (cf section 7).

Influence de l'état de surface du substrat

Le tableau 6.1 permet de comparer l'influence du traitement de décapage subi par le substrat.

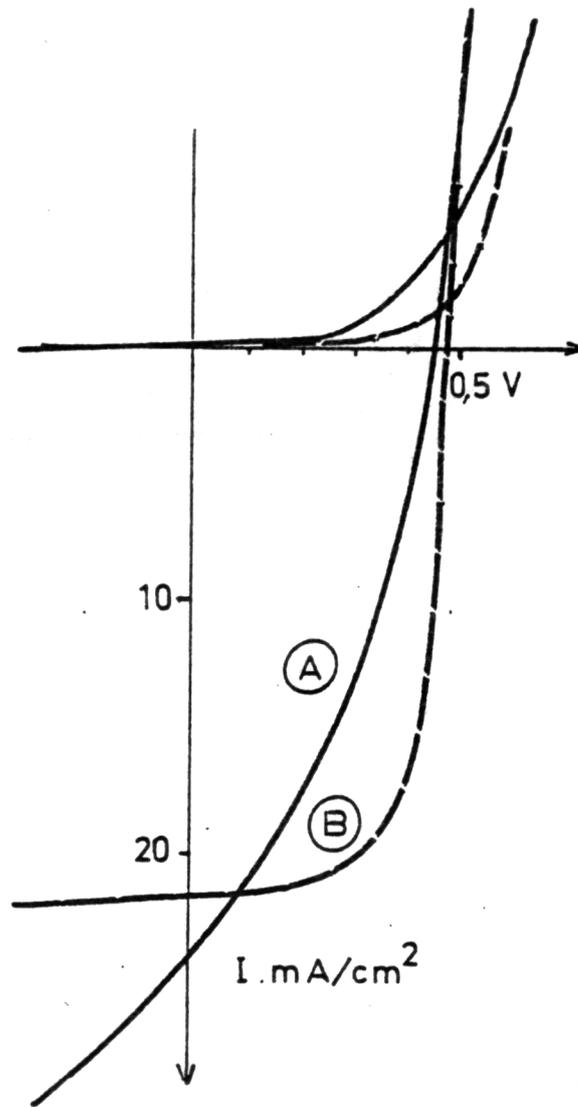


Figure 6 - 1 : Caractéristique I-V.

A : avant recuit

B : après recuit.

Nature du substrat	$V_{co} - V$	$I_{cc} \text{ mA/cm}^2$	F.F	r %
CdS \bar{D}	0,530	15	0,6	4,7
CdS DC	0,510	18	0,5	4,6
CdS DA	0,515	21,5	0,545	6

Tableau 6.1 : Influence du décapage subi par le substrat

On remarque que si le décapage acide est favorable à l'augmentation du courant, il occasionne une diminution du facteur de remplissage : la texturation de la surface favorise l'absorption de la lumière et inhibe la collecte du courant.

Caractéristiques courant-tension - Réponses spectrales ⁸

La figure 6.1 présente les caractéristiques à l'obscurité et à l'éclairement d'une des bonnes jonctions obtenues. Immédiatement après leur formation elles présentent généralement des photocourants élevés de l'ordre de 20 mA/cm^2 sous éclaircissement AM_1 (figure 6.1 courbe A). Cependant l'existence de faibles résistances shunt limite leurs performances. Le traitement thermique améliore sensiblement celles-ci sans trop faire varier le photo courant (courbe B).

On constate un croisement très marqué des caractéristiques à l'éclairement et à l'obscurité qui a pour origine la formation durant le recuit d'une couche de CdS compensée à l'interface, due à la diffusion du cuivre ⁹. Cet effet apparait très nettement sur le tracé des réponses spectrales. Des photopiles CdS-Cu₂S ont ainsi été réalisées sur des surfaces actives de 1 à 3 cm² avec des rendements de l'ordre de 6 à 7 %. Nous avons par ailleurs montré que la technologie pouvait être aisément étendue à des surfaces plus grandes.

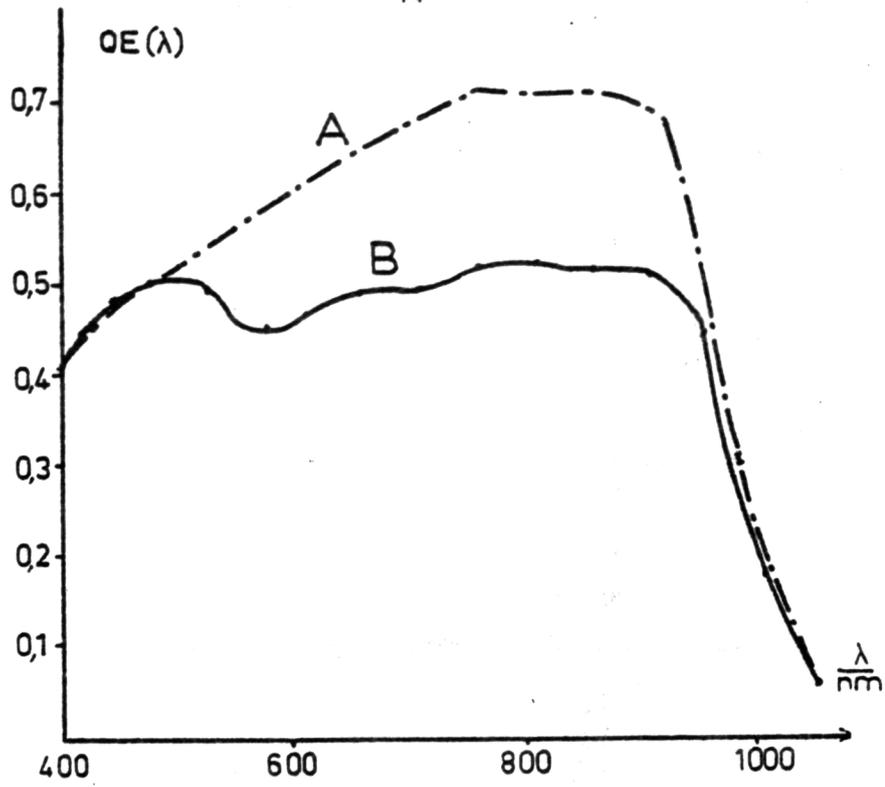


Figure 6 - 2 : Réponse spectrale
A : avant recuit
B : après recuit.

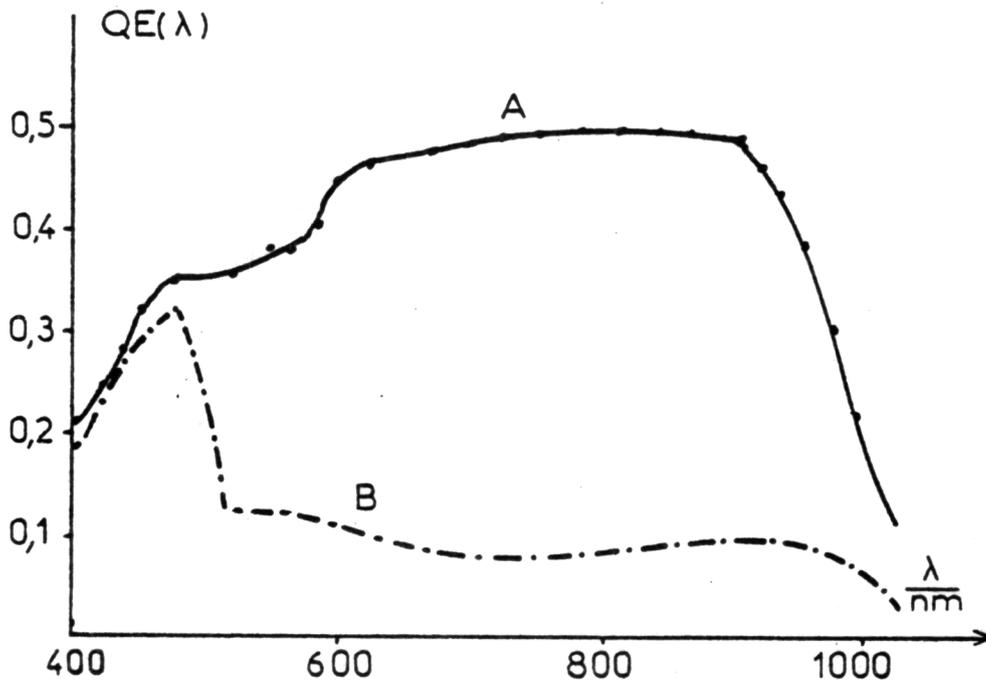


Figure 6 - 3 : Réponse spectrale sur une cellule recuite
A : juste après illumination à $0,5 \mu\text{m}$
B - après un long moment à l'obscurité.

Les réponses spectrales sont tracées sous faible illumination, la photopile ne recevant que la lumière provenant du monochromateur.

La figure 6.2 montre l'évolution de la réponse spectrale avant et après recuit. Avant recuit, le rendement quantique est de l'ordre de 0,62 pour les longueurs d'ondes comprises entre 0,7 et 0,9 μm . L'intégration du photocourant correspondant à AM1 conduit à une valeur du courant de court-circuit voisine de 24 mA/cm^2 , ceci correspond à un rendement quantique moyen de 0,6 pour un semiconducteur absorbant de gap 1.2 eV ¹⁰.

Après le traitement thermique, le rendement quantique chute pour les longueurs d'ondes supérieures à 0,5 μm . Ceci est caractéristique de l'ionisation des centres profonds dus au cuivre dans le CdS.

Pour les courtes longueurs d'onde $< 0,5 \mu\text{m}$ l'ionisation des centres Cu entraîne l'abaissement de la barrière de potentiel formée dans la bande de conduction. Pour les longueurs d'onde plus grandes l'énergie n'est pas suffisante pour ioniser les centres Cu et la barrière de potentiel s'oppose alors au passage des porteurs. Sous éclairage polychromatique ce phénomène disparaît conduisant à des densités de photocourants peu différentes $I_{\text{CC}} = 21,5 \text{ mA/cm}^2$ contrairement à ce que laisse prévoir la comparaison des deux réponses spectrales tracées.

L'effet de cette zone compensée apparaît bien sur la figure 6.3 qui représente la réponse spectrale obtenue après un long maintien à l'obscurité de la cellule.

Caractéristiques capacité-tension

L'influence du recuit se traduit également nettement sur les caractéristiques CV des jonctions. La figure 6.4 représente les caractéristiques $C^{-2}f(V)$ d'une photopile avant

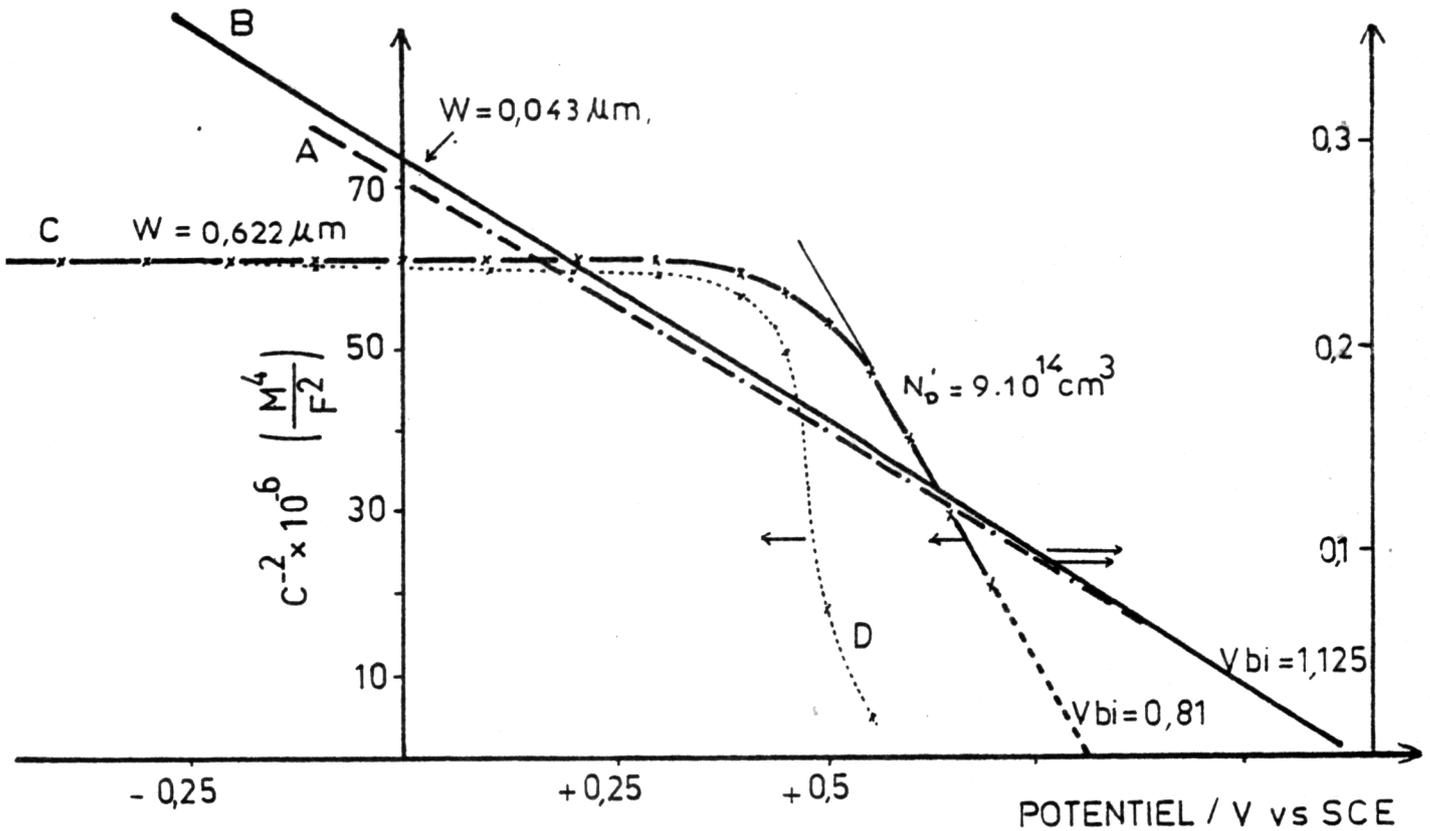


Figure 6 - 4 : Caractéristiques capacité- tension avant et après recuit .

A - sur CdS non déposé

B - juste après le dépôt électrolytique de Cu_2S

C - après recuit à l'air (180°C - 10mm)

D - Cu_2S obtenu par échange d'ions et recuit dans les mêmes conditions

(Pour la courbe A, les potentiels sont portés par rapport à celui d'une électrode au calomel SCE, pour les autres courbes, il s'agit de la tension de polarisation)

et après recuit.

Comme il est difficile de déterminer avec précision le facteur de rugosité du CdS, les mesures ont été effectuées sur une couche de sulfure de cadmium dégraissée, mais non décapée. Le dopage initial du CdS est déterminé en traçant une droite de Mott-Schottky dans une solution de soude 1M. On obtient la valeur $N_D \approx 6,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (courbe A). Après dépôt du sulfure cuivreux (courbe B) la jonction se comporte comme une jonction abrupte. Le niveau de dopage mesuré est voisin de celui mesuré précédemment : $N_D \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La hauteur de barrière est 1,1 eV correspondant au gap du sulfure cuivreux, indiquant ainsi la bonne qualité du Cu_2S et mettant en évidence l'absence de migration du cuivre dans le CdS au cours du dépôt proprement dit. L'épaisseur de la zone dépeuplée est de l'ordre de $0,043 \mu\text{m}$ à polarisation nulle. L'étroitesse de la région de charge d'espace. L'étroitesse de la région de charge d'espace est probablement à l'origine des faibles résistances shunt observées par un effet tunnel.

Après recuit, la zone dépeuplée passe à $0,7 \mu\text{m}$, correspondant à l'apparition de la zone compensée qui provoque une variation de la capacité (courbe c). Pour des potentiels inférieurs à +0,5V la pente indique une variation relativement faible de la capacité car on se trouve dans la zone non compensée du CdS. Au-dessus de +0,5V, la variation brutale de la pente sous-entend un dopage uniforme dans la zone compensée ($N'_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ainsi que l'abaissement de la hauteur de barrière.

Pour les substrats ayant subi un décapage acide les phénomènes observés sont qualitativement les mêmes. La capacité mesurée à polarisation nulle est alors de 83 nF/cm^2 . Pour le CdS non décapé on trouvait $\sim 13 \text{ nF/cm}^2$, ce qui conduit à un facteur de surface de 6,4 compatible avec les valeurs fournies par d'autres auteurs.

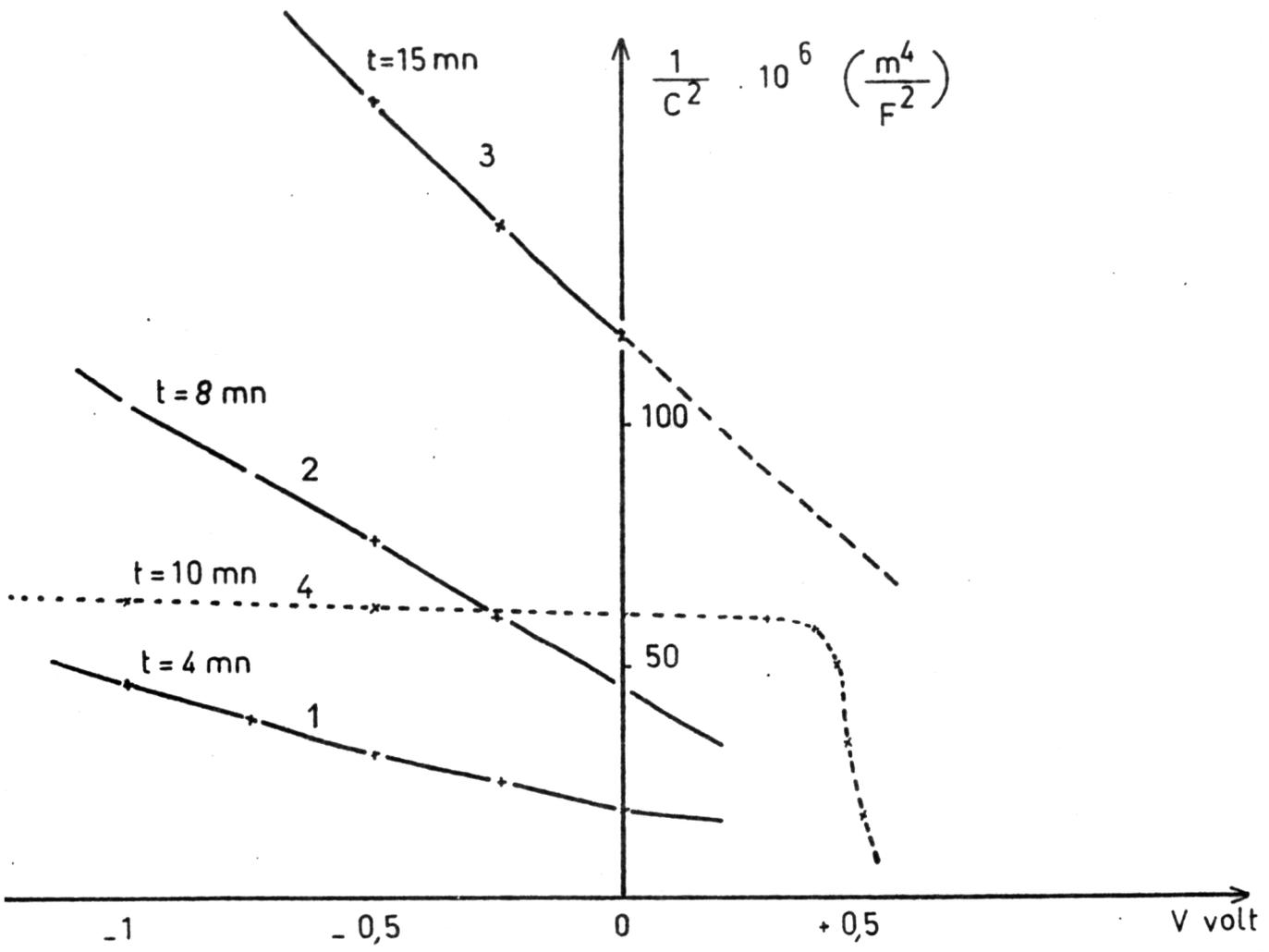


Figure 6 - 5 : Comparaison des caractéristiques capacité-tension de photopiles préparées par échange d'ions (1-2-3 pour des recuits successifs de 4 - 8 - 15 mn - 180°C à l'air. et par la méthode électrochimique (4 - recuit 180°C à l'air - 10mn)

Tous les dépôts sur CdS DA

La figure 6-5 permet la comparaison des comportements des photopiles préparées par échange d'ions et de celles préparées par la méthode électrochimique. Les premiers résultats, donnés par F. PFISTERER [12] sont interprétés par l'influence de la texture particulière du CdS décapé à l'acide : du fait de la forme pyramidale de la surface, la diffusion du cuivre lors du traitement thermique s'accompagnerait également d'une modification de la surface apparente de la jonction. Avec un décapage identique, pour un temps de recuit analogue, la formation par réduction cathodique conduit à une courbe très semblable à celle obtenue avec du CdS non décapé. Il semblerait donc que le décapage n'est pas la seule opération à mettre en cause. La réaction d'échange d'ions amplifierait l'effet de texture, en faisant pénétrer préférentiellement du cuivre dans les joints de grains, ce que ne ferait pas la technique électrolytique. Cette absence de pénétration serait très favorable à la stabilité des photopiles.

7 - PROBLEMES EN SUSPENS.

Si des résultats intéressants ont été obtenus, quelques problèmes subsistent. Ils sont liés au dépôt préalable de la grille. Il y en a quatre principaux :

- 1 - La tenue de la grille au décapage acide,
- 2 - Le dépôt de cuivre sur la grille lors de la formation du Cu_2S photovoltaïque,
- 3 - La recharge en cuivre,
- 4 - La formation à courant constant.

Tenue de la grille

Un photocourant important est obtenu sur du CdS bien texturé, qui n'est obtenu que par décapage acide (le décapage cyanure s'est révélé trop doux). Le décapage standard étant très violent et pouvant détruire la grille, des essais ont été effectués pour diminuer sa force. En diluant l'acide, ou en abaissant la température, on constate que la surface du CdS ainsi décapé n'est plus homogène et que le dépôt de Cu_2S se fait de préférence en certains endroits, les autres n'étant pas transformés.

Il serait donc nécessaire d'aborder une étude du problème du décapage, qui est également intimement lié à la stabilité des photopiles.

Remarque : Des essais ont été effectués en suivant le principe du dépôt préalable de la grille mais sur des plaques ayant subi un décapage acide suffisant pour rendre leurs surfaces homogènes. Dans ce cas, la grille est déposée sur un sulfure cuivreux texturé mais le sulfure cuivreux photovoltaïque est préparé en dernier lieu. Des résultats caractéristiques sont indiqués

dans le tableau 7-1. Ils montrent que cette solution conduit à de moins bons résultats que la technique développée ci-dessus.

Dépôt de la grille	V_{co} / V	$I_{cc} \text{ mA/cm}^2$	FF	r
sur CdS non décapé	0,515	21,5	0,545	6
sur CdS prédécapé	0,43	18,2	0,52	4

Tableau 7 - 1. Influence de la position du décapage du CdS dans le processus de fabrication de la grille collectrice.

Dépôt de cuivre sur la grille

La comparaison des bilans de cuivre (cuivre total, cuivre sous forme de sulfure) en présence ou en absence de grille (a permis de mettre en évidence le dépôt de cuivre sur la grille). A quantité d'électricité pour la formation constante, le dépôt de cuivre sur la grille diminue l'épaisseur apparente de Cu_2S photovoltaïque. Un paramètre permettant de déterminer l'aptitude du cuivre à se déposer est la mesure de la résistance entre électrodes. Une résistance élevée diminue le dépôt de cuivre. Le traitement thermique après dépôt de la grille diminuant cette résistance (tableau 7-2), il doit être éliminé de la spécification de préparation de la grille.

Grille	Résistance entre électrode / Ω	V_{co} / V	$I_{cc} \text{ mA/cm}^2$	Présence de cuivre visible sur la grille
sans recuit	800	0,46	10	non
avec recuit	88	0,46	5	oui

Tableau 7 - 2. Rôle du recuit de la grille dans le dépôt de cuivre.

Des essais de passivation de la grille d'or par formation anodique d'une couche de polyéthylène oxydé [13] ont été réalisés. Si une couche passivante est réellement formée sur l'électrode, celle-ci ne subsiste pas dans les conditions de fabrication du sulfure cuivreux.

Recharge en cuivre.

Si les piles préparées sans recharge intentionnelle présentent de bonnes qualités photovoltaïques, il a été tenté de les améliorer en procédant à un dépôt de cuivre en fin de procédé.

Ceci peut être réalisé simplement en modifiant le potentiel de dépôt après la formation du sulfure. Naturellement, cette façon de faire favorise le dépôt préférentiel du cuivre sur l'électrode. Dans le tableau 7-3, on n'a conservé que les photopiles n'ayant pas présenté un tel dépôt visible. L'épaisseur de cuivre déposé est alors calculée par intégration de courant d'électrolyse, en supposant une couche uniforme.

Grille		Résistance entre électrodes	Potentiel de formation du Cu	épaisseur A°	V _{co} volt	I _{cc} mA/cm ²	FF
épaisseur Cu ₂ S/μm	épaisseur or/μm	Ω	V/vs Cu				
2	0,6	850	- 0,3	270	0,410	11	0,51
2	0,4	15	- 0,4	270	0,36	13	0,47
2	0,4	770	- 0,3	270	0,45	6,2	0,61
2	0,4	870	- 0,4	270	0,43	10	0,61
2	0,8	150	- 0,5	350	0,40	3	0,65
1	0,5	130	- 0,4	400	0,40	7	0,64

Tableau 7 - 3. Recharge en cuivre-Cu₂S standard (0,75 μm à - 0,15 V)

Les valeurs des tensions et courants sont assez faibles, mais ces essais ont été effectués sur une couche de CdS de moins bonne qualité que les précédentes. On remarquera toutefois l'amélioration sensible du facteur de remplissage. Cette voie est donc à poursuivre pour l'amélioration des photopiles.

Dépôt du sulfure de cuivre à intensité imposée

Jusqu'à présent, la formation du sulfure de cuivre a été réalisée à potentiel imposé. Une étude a été entreprise pour voir si l'utilisation d'un courant constant n'était pas préférable. Les densités de courant ont été choisies pour produire des potentiels d'électrodes voisins de ceux utilisés ci-dessus.

Le même bain d'électrolyse a été utilisé, sans agitation. Les résultats concernant la composition du sulfure cuivreux obtenu sur du CdS non décapé sont reportés dans le tableau 7-3.

N°	Densité de courant mA/cm ²	Potentiel de formation correspondant V vs Cu	Rapport stoechiométrique x	Epaisseur Cu ₂ S / μm
1	0,35	+ 0,015	1,77	0,7
2	0,5	+ 0,010	1,77 ₃	0,7
3	0,7	- 0,015	1,78 ₇	0,7
4	0,88	- 0,040	1,81 ₅	0,57
5	1,4	- 0,170	1,91 ₅	0,62
6	1,75	- 0,260	1,92	0,55
7	2,65	- 0,310	1,90	0,36cuvrage
8	3,5	- 0,580	1,91 ₄	0,08cuvrage

Tableau 7 - 3. Formation de Cu₂S à intensité constante sur CdS non décapé (épaisseur théorique : 0,65 μm, surface transformée 0,28 cm²).

Les rapports stoechiométriques obtenus sont plus éloignés de 2 que lors de la formation à potentiel imposé (cf. tableau 3-1)

mais il faut noter que le même lot de CdS conduit à $x = 1,92$ dans les conditions standard.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour $i = 1,4 \pm 0,4 \text{ mAcm}^{-2}$, qui correspond, pour la valeur moyenne au potentiel optimal de dépôt retenu dans la technique précédente.

Des photopiles ont été réalisées sur du CdS décapé à l'acide, dans les conditions définies ci-dessus. Un dépôt final de cuivre était obtenu en imposant la densité de courant de 5 mAcm^{-2} (tableau 7-4).

épaisseur de Cu Å	V_{CO} V	I_{CC} mA/cm ²	FF
-	0,36	9,3	0,48
-	0,38	7,3	0,30
250	0,42	9,6	0,67
250	0,45	5,6	0,62

Tableau 7 - 4. Photopiles obtenues à courant imposé sur CdS décapé à l'acide.

Là encore, la couche de CdS n'était pas très bonne mais l'on remarque à nouveau l'amélioration du facteur de remplissage après la recharge en cuivre.

En régime stationnaire, la densité de courant à potentiel imposé est constante et il y a bonne concordance alors entre les couples de valeurs potentiel-courant observés dans chaque méthode. La seule différence entre les deux procédés se place avant l'établissement de ce régime : à potentiel imposé le courant ne passe qu'en fonction des germes existants. Ceux-ci peuvent être en particulier plus nombreux sur les grilles et favoriser le dépôt du cuivre aux dépens du CdS. A courant imposé, une transformation de matière à l'électrode est imposée par le flux d'électrons. La création des germes est imposée et la fréquence moindre du cuivrage de la grille indique que les germes doivent se former de préférence sur le CdS. La formation de Cu_2S à intensité constante est donc une voie à développer.

8 - CONCLUSION

Les techniques électrochimiques apparaissent comme une alternative intéressante pour la fabrication des photopiles CdS-Cu₂S, à la fois pour la synthèse du sulfure cuivreux et pour la réalisation de la collecte du courant.

Nous avons montré en effet la possibilité de réaliser des photopiles de 2cm² ayant des propriétés comparables à celles obtenues par les méthodes plus classiques (rendement maximal atteint : 7% (figure 8-1)). L'étude de la fonction a de plus montré que ce type de synthèse pouvait être favorable à la stabilité des photopiles.

Cependant, la méthode est encore perfectible et l'on a dégagé quelques voies de recherche nouvelles qui permettraient d'une part d'accroître l'homogénéité de production des photopiles et d'autre part d'augmenter leur rendement.

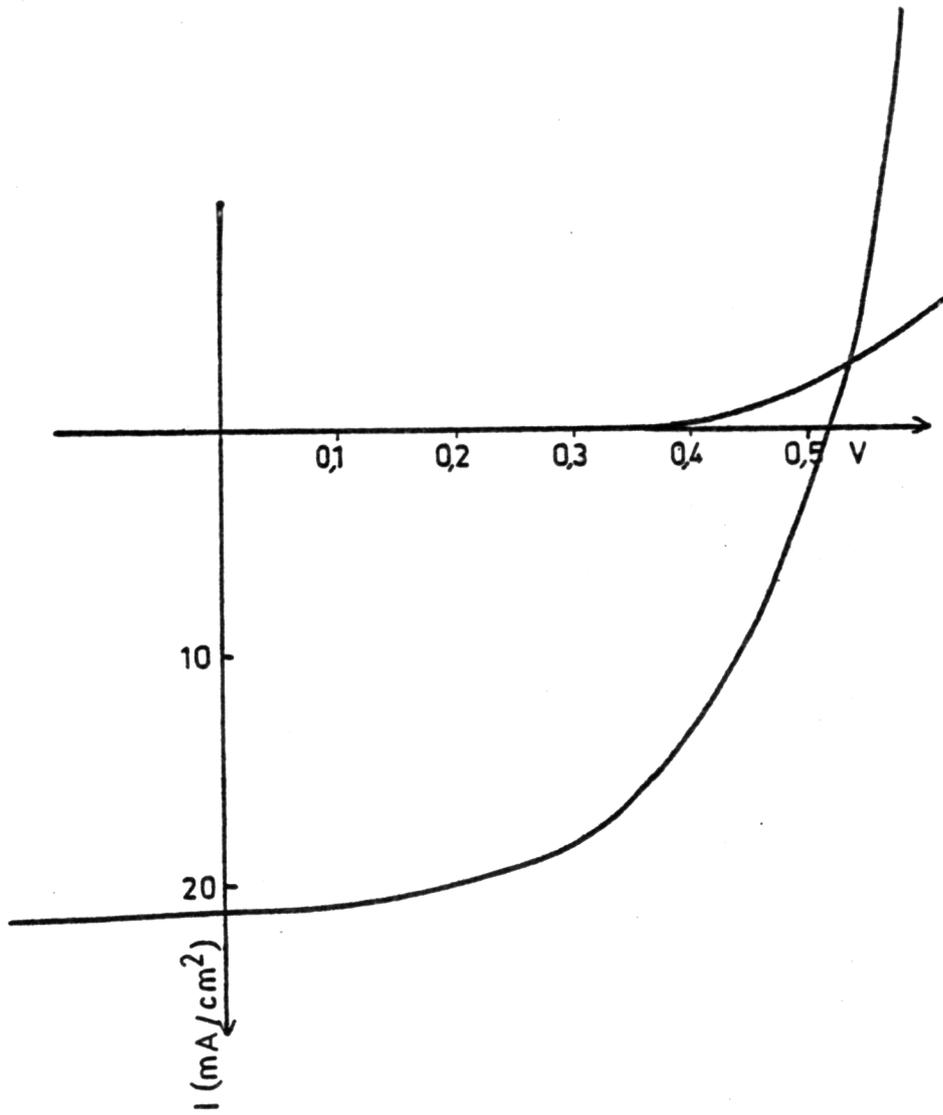


Figure 8 - 1 : Caractéristique courant-tension d'une photopile obtenue par dépôt cathodique du sulfure cuivreux et de la grille collectrice.

BIBLIOGRAPHIE

- |¹| F.A. SHIRLAND, Adv. Energy Conversion, 6, 201, (1966).
- |²| N. NAKAYAMA, Jap. J. Appl. Phys., 8, 450, (1969).
- |³| N. NAKAYAMA, Ibid., 10, 1415 (1971).
- |⁴| S. KUNEV, C.R. Acad. Bulg. Sci., 24, 721 (1971).
- |⁵| E. CASTEL and J. VEDEL, Analisis, 3, 487 (1972)
- |⁶| J. VEDEL and M. SOUBEYRAND, J. Electrochem. Soc. 8, 127 (1980).
- |⁷| F. MOHRNHEIM, Plating, 1104 (1961).
- |⁸| J. VEDEL, P. COWACHE, D. LINCOT, Electrochemical preparation and conditionning of Cu₂S for Cu₂S-CdS solar cells, Proc. of the 4th E.C. Photovoltaic solar energy conference, (1982), p. 822.
- |⁹| W.D. GILL and R.H. BUBE, J. Appl. phys. 41, 3731 (1970).
- |¹⁰| P.F. LINQUIST and R.H. BUBE, J. Appl. Phys. 43, 2838 (1972).
- |¹¹| A M'BAYE, données solaires pour différentes caractéristiques atmosphériques CNRS (1980).
- |¹²| F. PFISTERER, Workshop of the II.IV Solar cells and similar compounds, Montpellier (1979).
- |¹³| F. BRUNO, MC.PHAM and J.E. DUBOIS, Electro Acta, 22, p. 451-457 (1977).

