

# Vers une meilleure compréhension des mécanismes de dépôt des couches de Zn(S,O,OH) en utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme additif

T. Hildebrandt<sup>1</sup>, V. Bockelée<sup>1</sup>, M. Buffière<sup>2</sup>, E. Gautron<sup>2</sup>, N. Barreau<sup>2</sup>, M. Bouttemy<sup>3</sup>, J. Vigneron<sup>3</sup>, A. Etcheberry<sup>3</sup>, D. Lincot<sup>1</sup>, N. Naghavi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), 6 Quai Watier, 78401 Chatou, France

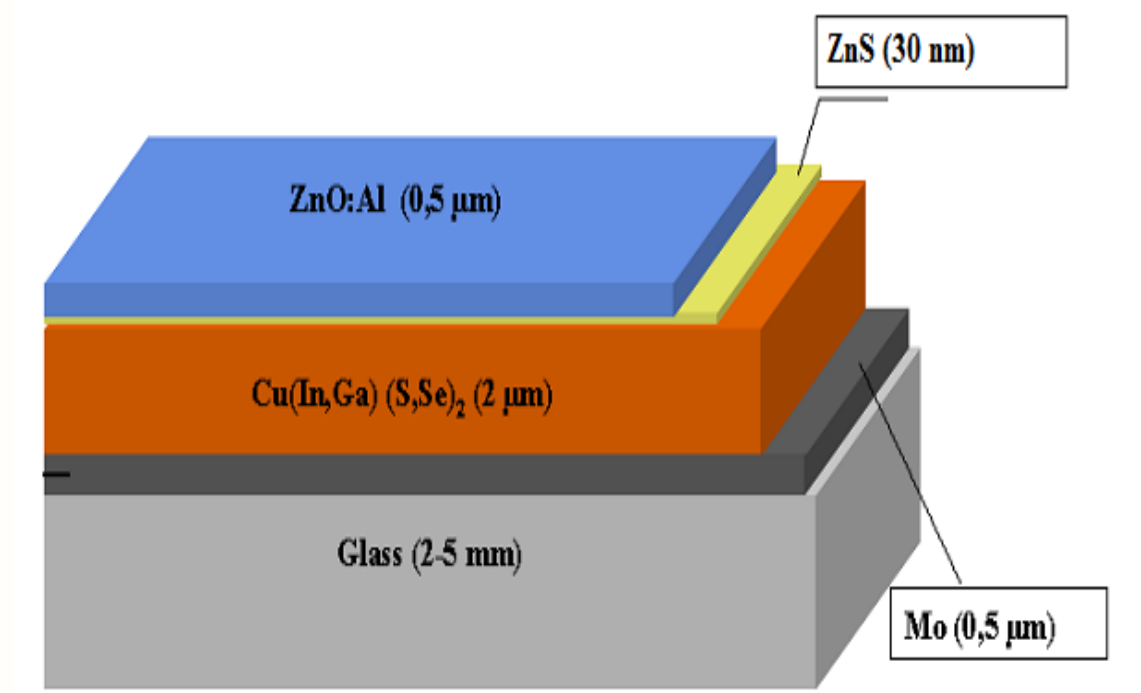
<sup>2</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 Rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France

<sup>3</sup> Institut Lavoisier de Versailles, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

thibaud.hildebrandt@edf.fr

## Introduction

Dans le cas des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> la jonction n est assurée par un dépôt en solution d'une fine couche de sulfure de cadmium (CdS) appelée couche tampon. Cependant, pour des raisons environnementales, cette couche a été remplacée par du sulfure de zinc (ZnS), également déposée par voie chimique en solution, et des résultats prometteurs ont été obtenus par l'utilisation d'un tel matériau. Dans cette étude nous nous intéresserons au dépôt par voie chimique en phase liquide (appelée plus couramment CBD pour Chemical Bath Deposition) du ZnS. Nous étudierons plus particulièrement la cinétique de dépôt par une méthode in situ de microbalance à quartz et l'influence de différents paramètres sur le dépôt.

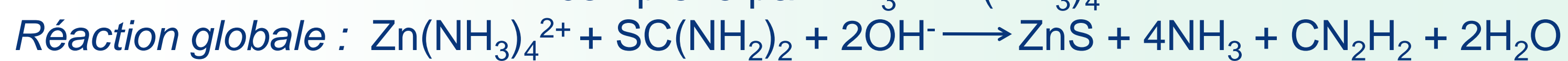
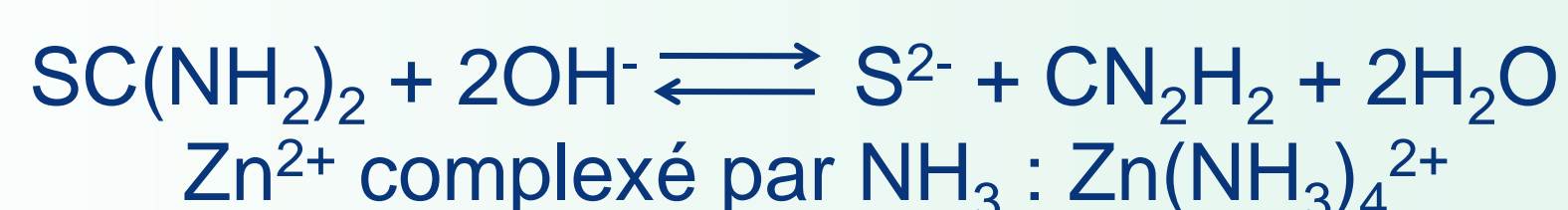


## 1/ Généralités sur le dépôt chimique par voie liquide (CBD) du ZnS

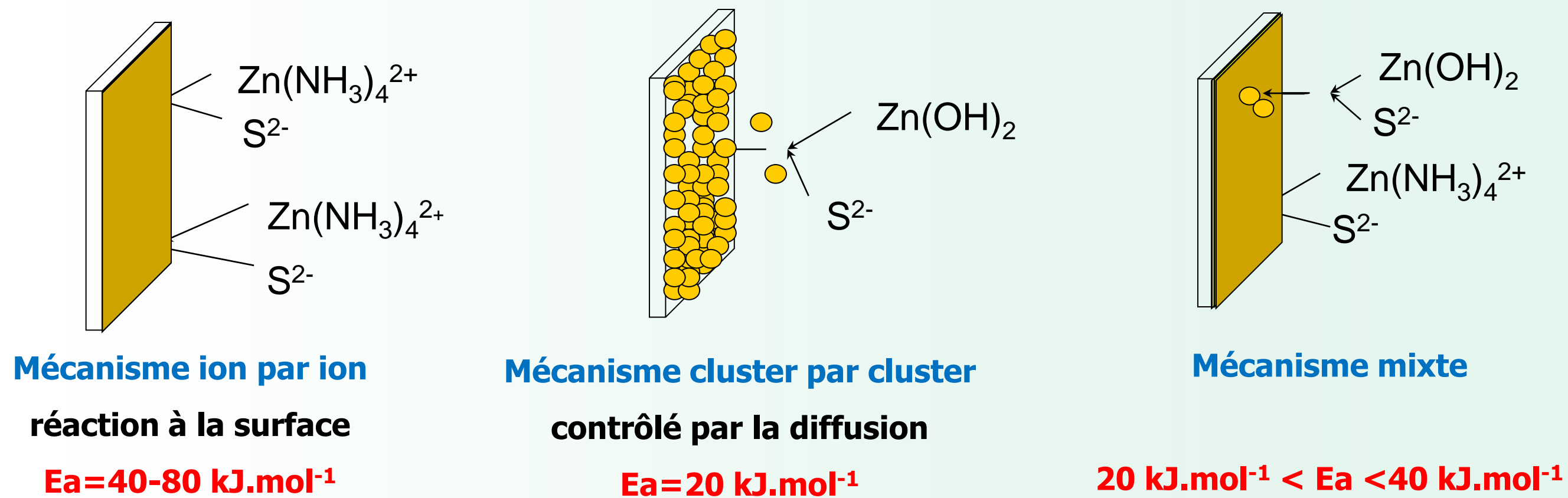
### Cas général

- Dépôt en milieu aqueux, conditions "douces" (pression ambiante, 80°C)
- Méthode permettant de déposer des matériaux pouvant être préparés par précipitation, insolubles dans la solution, et chimiquement stables dans la solution
- Dépôt influencé par : la concentration en donneurs de soufre et de zinc  
la concentration en complexant  
la température de dépôt  
le pH

### Cas du dépôt de ZnS



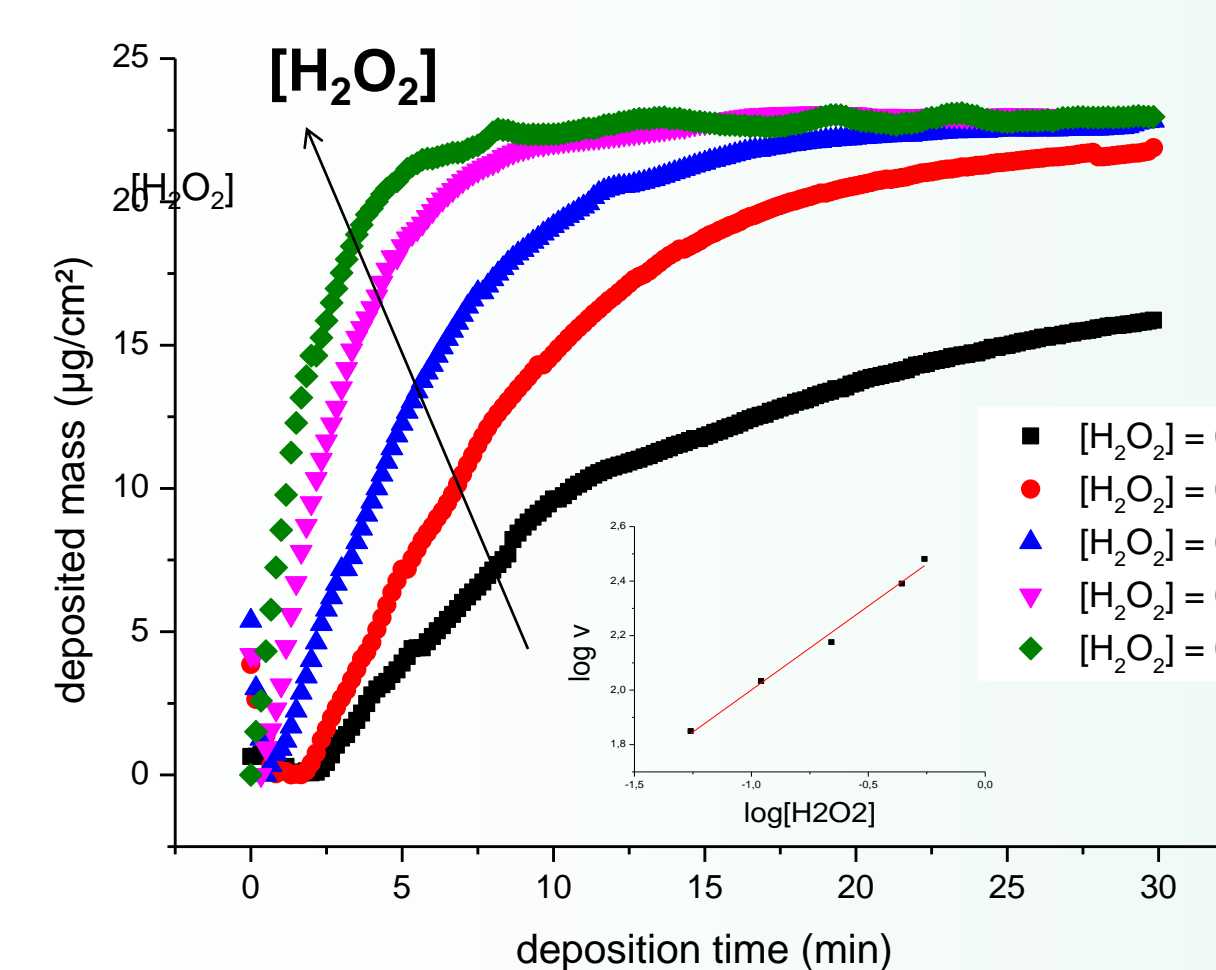
- Les mécanismes de dépôt possibles sont :



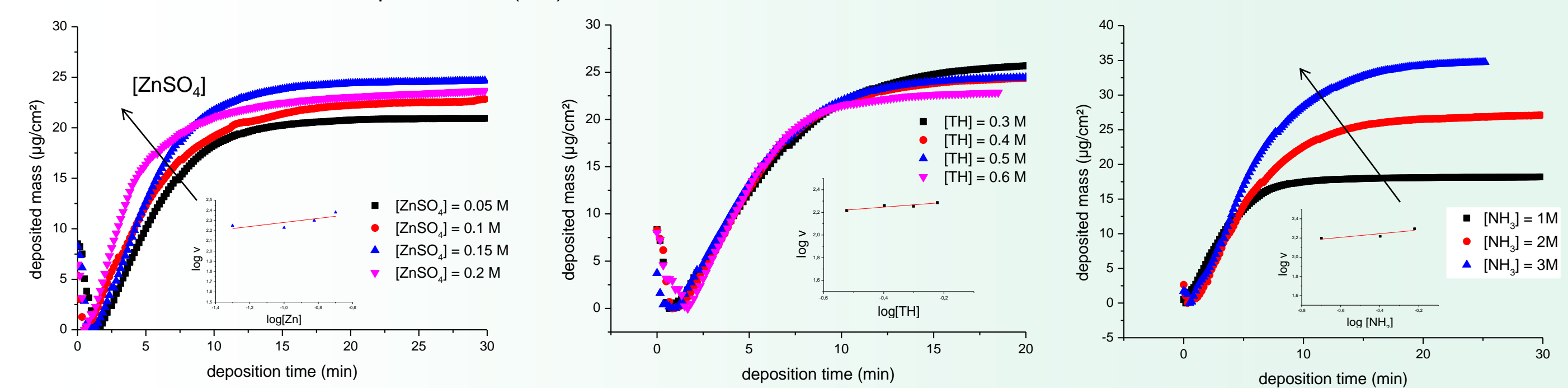
## 3/ Détermination de la cinétique de dépôt

$$v = k [\text{thiourea}]^\alpha [\text{NH}_3]^\beta [\text{ZnSO}_4]^\gamma [\text{H}_2\text{O}_2]^\delta$$

### Influence de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]



- T = 70°C, TH = 0,4M, NH<sub>3</sub> = 2M
- 0,05M < [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] < 0,55M
- coefficient partiel δ = 0,6
- forte influence sur la cinétique de dépôt



$$v = k [\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{0,2} [\text{NH}_3]^{0,2} [\text{ZnSO}_4]^{0,2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,6}$$

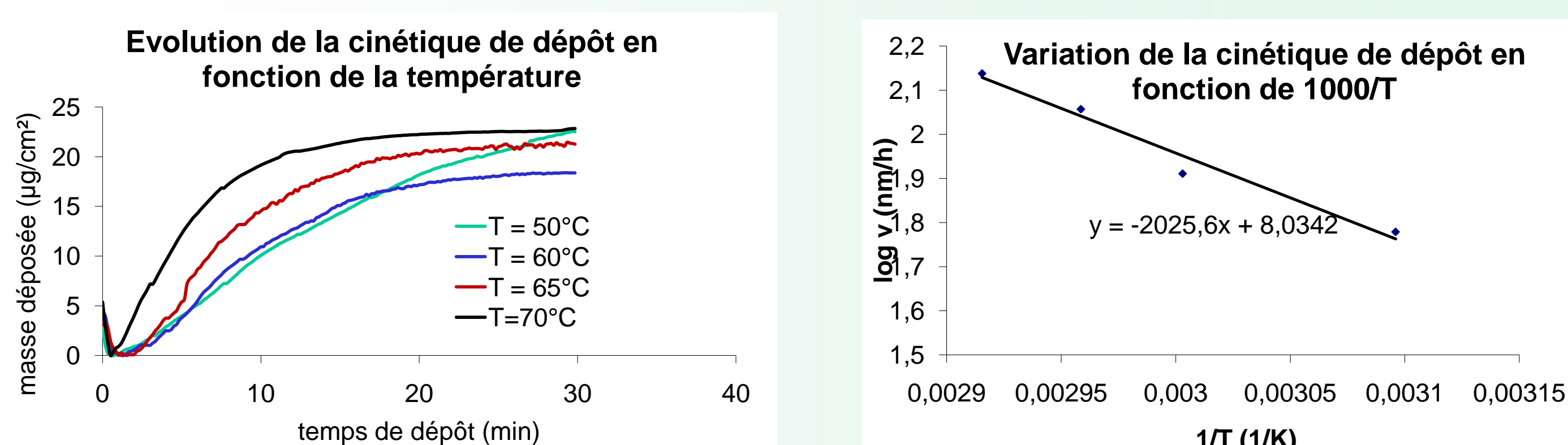
Cinétique dominée par [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], peu d'influence des autres espèces

## 2/ Conditions expérimentales

- **Composition du bain** : thiourée SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0,1M < C < 0,5M (précurseur)  
ammoniaque NH<sub>3</sub> 1M < C < 4M (complexant)  
sel de zinc ZnSO<sub>4</sub> 0,05M < C < 0,3M (ion métallique)
- pH = 10,3
- Température : 60°C < T < 80°C
- Substrat : électrode en or pour les études par microbalance à quartz,  
Verre/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pour la réalisation des piles

## 4/ Influence de la température de dépôt

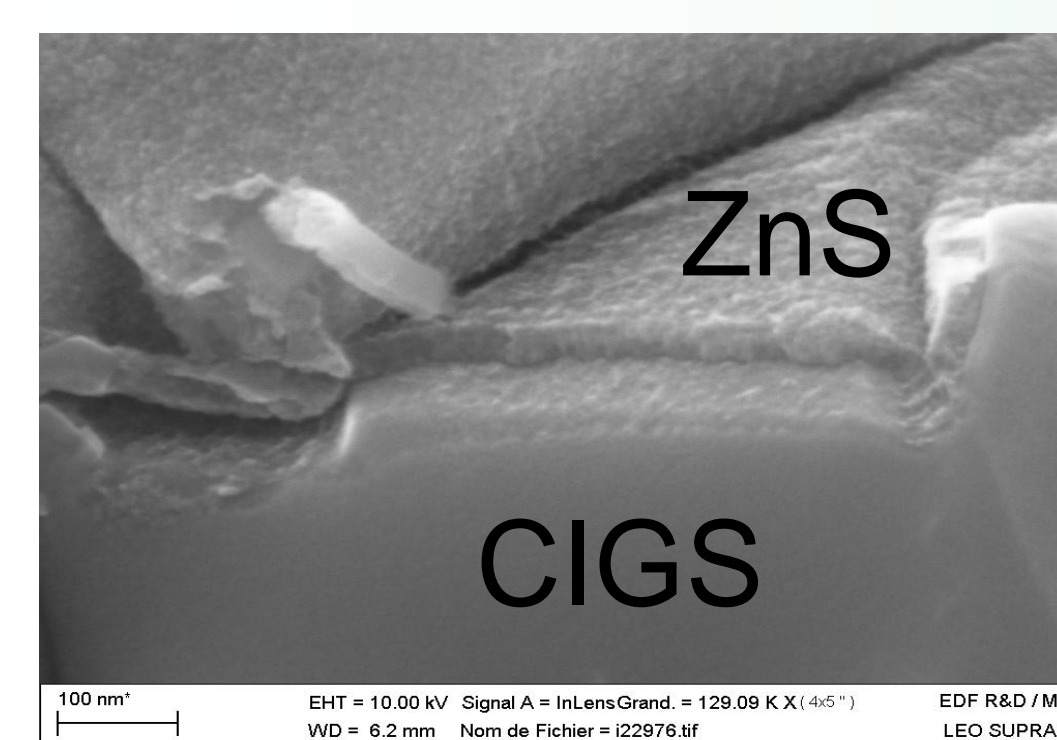
Détermination de l'énergie d'activation – TH = 0,4M, Zn = 0,1M, NH<sub>3</sub> = 2M



$$\text{Loi d'Arrhenius : } k = A \exp(-E_a/RT) \rightarrow E_a = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

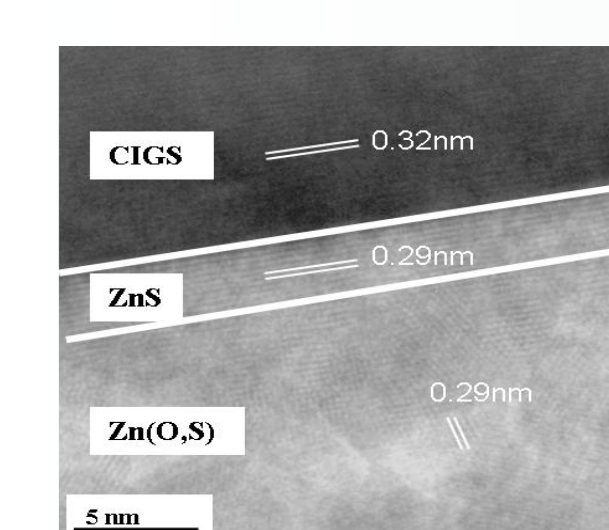
→ mécanisme cluster par cluster

## 5/ Caractérisation des couches déposées



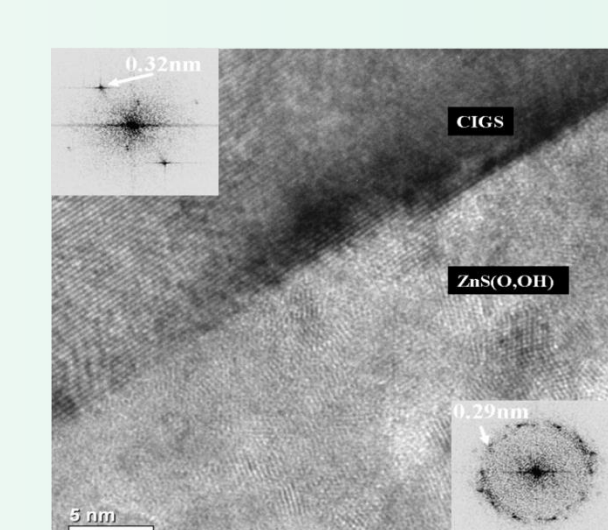
- le dépôt est **couvrant** et **homogène**
- les épaisseurs mesurées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sont cohérentes avec celles déterminées par microbalance à quartz
- mécanisme mis en jeu soit *cluster par cluster* mais pas d'agrégats déposés

### Microstructure des couches



ZnS sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- Croissance épitaxiée du ZnS



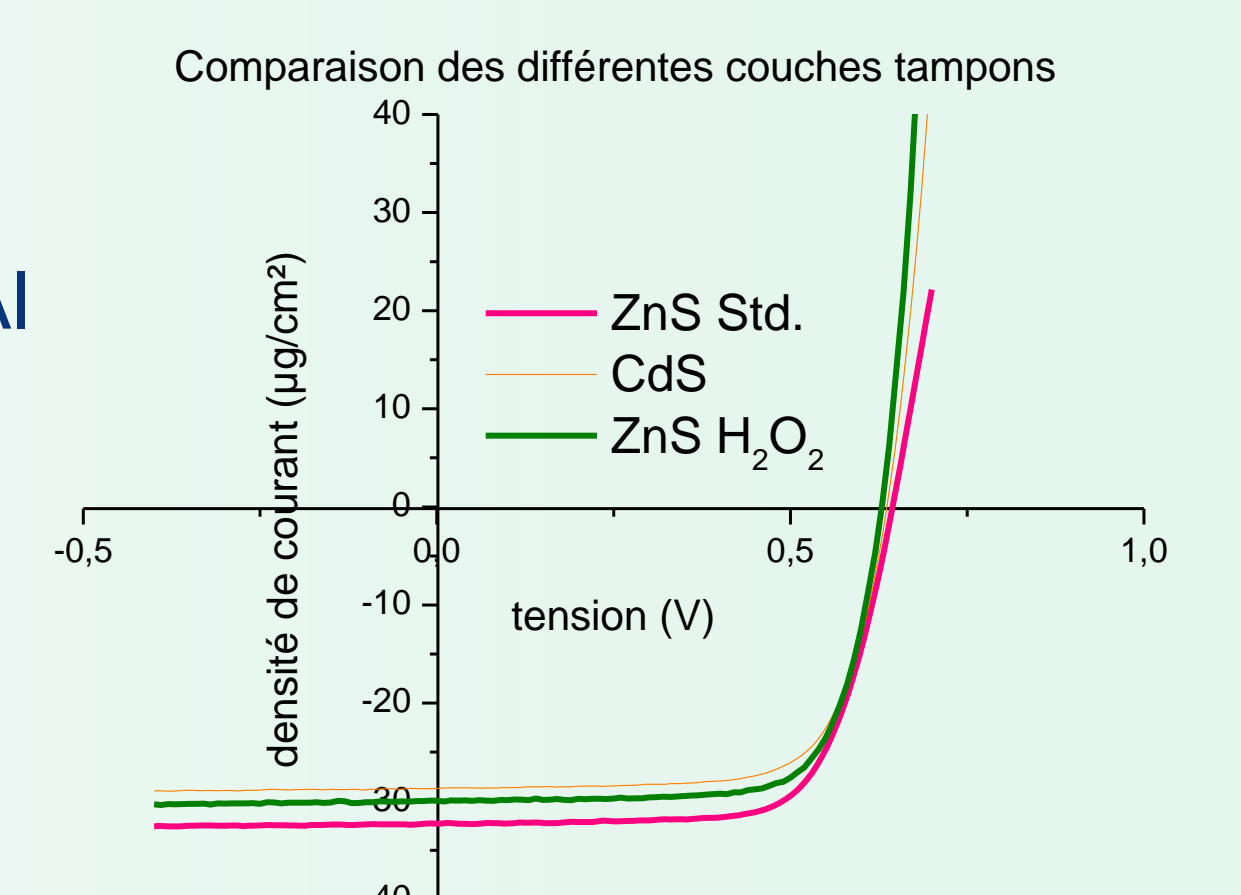
ZnS avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- Pas d'épitaxie, seulement des cristaux individuels

### Performances des piles réalisées

Piles : Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ZnS/ZnMgO/ZnO:Al

Bonnes performances comparables à celles obtenues avec des piles CdS :  
Eff = 13,5 % , Voc = 0,508V ,  
Jsc = 34 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 68%



## Conclusion

Nous avons étudié ici le dépôt chimique en phase liquide du matériau ZnS en vue d'application aux cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Nous avons pu voir que les espèces chimiques importantes pour le dépôt d'une telle couche sont le précurseur (ici la thiourée), le complexant (ici l'ammoniaque) et le sel métallique (ici le zinc). La concentration de ces différentes espèces jouent un rôle essentiel dans les cinétiques de dépôt : l'augmentation de la concentration en précurseur ou complexant provoquera un dépôt plus rapide. Dans notre cas, le mécanisme mis en jeu semble être *cluster par cluster*, d'après nos calculs d'énergie d'activation. Les couches minces ainsi déposées présentent de bonne qualité (homogènes et couvrantes) et permettent d'obtenir des performances de cellules solaires proches de celles avec du CdS.