

# Chimie des solutions et semi-conducteurs

## De la précipitation hétérogène à l'industrie photovoltaïque

**Daniel Lincot\*** directeur de recherche, responsable de l'équipe films et interfaces

**Summary :** *Solution chemistry and semiconductors : from heterogeneous precipitation to photovoltaic industry*

*Etching, surface treatments and synthesis of semiconductors from solutions are attracting a renewed attention due to their increasing utilization in the optoelectronic industry, as for instance for the fabrication of thin film solar cells based on CdTe or CuInSe<sub>2</sub>.*

*Chemical deposition in solution and electrodeposition are emerging as a low cost, low temperature and large scale alternative to vapor phase deposition techniques for the elaboration of chalcogenide and oxides films. It is shown how solution chemistry concepts (complexation/precipitation, oxydo-reduction/precipitation) can provide a rational understanding of underlying growth mechanisms (CdS, CdTe, ZnO) and new routes for material synthesis. The fundamental role of the free energy of formation is pointed out to explain auto regulation processes of the composition observed during the growth and the high quality of the resulting films as illustrated by the possibility of epitaxial growth at near room temperature.*

**Mots clés :** *Semi-conducteurs composés, décapage, dépôt chimique en solution, dépôt électrochimique, cellules photovoltaïques, chimie des solutions, épitaxie.*

**Key-words :** *Compound semiconductors, chemical bath deposition, electrodeposition, solar cells, solution chemistry, epitaxy.*

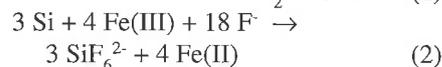
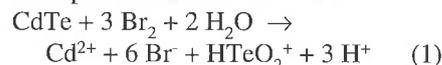
Chimie des solutions et semi-conducteurs appartiennent encore très souvent à deux mondes séparés géographiquement et culturellement, héritage de la division des sciences entre chimie et physique heureusement en cours de dépassement. Deux mondes pourtant historiquement liés dans la synthèse, par les chimistes, des éléments ou molécules toujours plus purs nécessaires à l'élaboration des matériaux semi-conducteurs (Si, Ge, GaAs, InP) par les physiciens. Depuis les débuts de l'électronique à semi-conducteurs, les physiciens font aussi appel à la chimie des solutions pour les préparations de surface. A côté de ces associations traditionnelles se développent depuis plusieurs années des synergies nouvelles entre les deux disciplines pour façonner, fonctionnaliser, construire des semi-conducteurs à

l'aide ou à partir de solutions et ce de façon raisonnée. **Le dénominateur commun à ces nouveaux domaines est l'utilisation d'une propriété fondamentale des interfaces solide/solution : les transferts de matière.** L'objectif de cet article est d'illustrer ces évolutions et d'indiquer les perspectives qu'elles ouvrent aussi bien sur le plan fondamental que sur celui de l'innovation technologique. Nous nous intéresserons aux exemples complémentaires du décapage des semi-conducteurs et de leur synthèse à partir de solutions. Nous traiterons plus en détail les applications émergentes dans le domaine de la conversion photovoltaïque, axe de recherche sur lequel nous travaillons depuis plusieurs années.

**Décapage et traitements de surface des semi-conducteurs en solution : du polissage chimique à la nanotexturation**

Les semi-conducteurs élémentaires (Si, Ge) ou binaires (III-V : GaAs, InP... ;

II-VI : CdTe, ZnTe, ZnSe, ZnS...) sont généralement préparés sous forme de monocristaux à partir des méthodes de fusion à haute température. La réalisation des dispositifs nécessite ensuite de découper mécaniquement des plaquettes, entraînant un écrouissage en surface sur plusieurs dizaines de microns. On élimine cette zone pleine de défauts par un traitement chimique oxydant illustré pour le tellurure de cadmium et le silicium par les réactions suivantes :



Cette réaction d'enlèvement de matière a l'avantage vis-à-vis des procédés mécaniques de dégager un matériau non perturbé car l'attaque se fait uniquement par rupture de liaisons chimiques superficielles. Ce résultat met en œuvre des processus élémentaires complexes, objets d'études approfondies [1], dont le contrôle nécessite des caractéristiques particulières du milieu oxydant. La plus évidente concerne la possibilité d'évacuation des produits de réactions, il faut donc que ceux-ci soient solubles, c'est

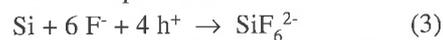
Exposé présenté à la Journée scientifique du 24 septembre 1998 à l'ENSCP, organisée en l'honneur de B. Trémillon.

\* Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (UMR CNRS n° 7575), École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01.55.42.63.77. Fax : 01.44.27.67.50.  
E-mail : lincot@ext.jussieu.fr

le cas en milieu suffisamment acide pour le CdTe. Par contre pour le silicium, compte tenu de la solubilité très faible de Si(IV), il est nécessaire d'ajouter des ions fluorures fortement complexants. Si la solubilité des produits de réactions est trop grande, alors l'étape cinétique limitante devient la vitesse d'arrachement des atomes, ce qui à pour conséquence de révéler des plans cristallographiques particuliers et donc de texturer la surface. Pour éviter cette perte de planéité, il faut alors faire en sorte que la cinétique soit contrôlée par la dissolution d'une couche interfaciale des produits de réaction (oxydes ou hydroxydes par exemple) indépendante de l'orientation cristallographique, ce qui impose que le milieu ne soit pas trop solubilisant [2]. Ainsi se dessine une science du décapage faisant intervenir les aspects thermodynamiques (oxydo-réduction/solubilité) et des aspects cinétiques complexes (liés aux processus interfaciaux, à la diffusion dans des couches intermédiaires de surface et aux spécificités de la structure électronique des semi-conducteurs).

Dans les travaux actuels, l'étude des relations entre la chimie de surface résultant des traitements en solution et les propriétés électroniques des dispositifs occupe une place de plus en plus importante. L'amélioration des dispositifs à base d'arséniure de gallium après un simple trempé des surfaces en milieu sulfure d'ammonium est un excellent exemple [3].

Une autre évolution remarquable dans le domaine du décapage des semi-conducteurs est le façonnage superficiel. Contrairement aux décapages classiques, il s'agit de promouvoir une attaque hétérogène permettant de réaliser des structures superficielles (2D ou 3D) à l'échelle micrométrique ou nanométrique inaccessibles par les techniques classiques de gravure. Pour cela, les chercheurs utilisent de préférence l'attaque électrochimique où l'oxydant en solution est remplacé par un trou superficiel :



La présence de trous en surface est contrôlée par le potentiel pour les semi-conducteurs de type p et par l'illumination pour les semi-conduc-

teurs de type n. L'utilisation de la lumière permet de réaliser des structures modulées en projetant seulement leur image, comme l'illustre la figure 1 où une surface d'InP de type n plongée en milieu HCl sous potentiel est éclairée localement par un faisceau laser. En quelques minutes, on retrouve la réplique en négatif de la distribution spatiale de l'intensité lumineuse du laser. Suivant ce principe, des travaux ont montré la possibilité de graver des réseaux de diffraction à l'échelle micrométrique ou des microlentilles sur des circuits intégrés.

Plus étonnante est l'influence du caractère semi-conducteur sur les morphologies d'attaque avec la découverte, dans certaines conditions de polarisation et de milieu, il est possible de réaliser une attaque hétérogène conduisant à la formation de structures micro ou nanoporeuse (dont la surface développée peut atteindre plusieurs centaines de  $\text{m}^2$  par  $\text{cm}^3$ ). La figure 2 montre un exemple de macroporosité obtenue sous illumination (homogène contrairement à la figure 1) sur une électrode de CdTe. Ce phénomène dont l'interprétation n'est pas encore complètement établie (distribution du champ électrique, effet des dopants...) est particulièrement étudié dans le cas du silicium en milieu HF [4]

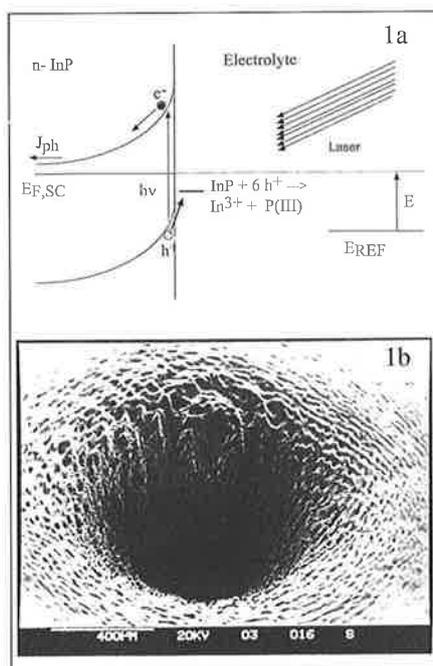


Figure 1 - Gravure photoélectrochimique dans du phosphure d'indium de type n par impact laser ( $0,633 \mu\text{m}$ ) en milieu HCl 1M en régime potentiostatique. a) principe, b) résultat vu au MEB. D. Lincot, études non publiées (1987).

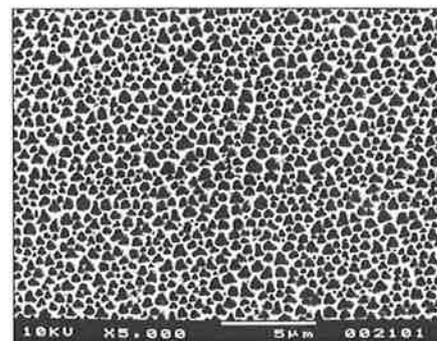


Figure 2 - Macroporosité photoélectrochimique d'une surface de CdTe de type n orientée (111) en milieu  $\text{HClO}_4$  1M, éclairage polychromatique blanc homogène. D. Lincot, C. Kertesz études non publiées (1987).

où il apparaît dans des domaines très étroits de potentiel (type p) ou d'illumination (type n). Il semble que ce mécanisme d'attaque puisse se généraliser à d'autres semi-conducteurs (ex : GaP, GaAs). Il ouvre de nombreuses perspectives d'applications compte tenu des propriétés spécifiques des matériaux poreux (luminescence, capteurs).

## Du décapage à la synthèse de semi-conducteurs à partir de solutions

Les méthodes en solution se sont développées depuis très longtemps pour le dépôt de couches de métaux et d'alliages métalliques, par voie électrolyse et par voie électrochimique. Elles se sont imposées dans de nombreux domaines industriels allant de revêtements à l'échelle micrométrique du  $\text{m}^2$  ou plus pour les revêtements anti-corrosion [1]. Outre les fonctions conduction électrique et protection, des dépôts très sophistiqués (composition, structures multicouches) sont aussi utilisés pour des fonctions spécifiques comme les mémoires magnétiques [1]. En comparaison, le dépôt de semi-conducteurs en solution est resté quasi inexistant alors que s'imposaient les méthodes de dépôt à partir de la phase vapeur, comme l'évaporation (PVD pour physical vapor deposition) et le dépôt chimique (CVD pour chemical vapor deposition). On assiste aujourd'hui à l'émergence de cette approche, que nous nous proposons maintenant de présenter.

## Le dépôt chimique en solution

La précipitation de solides dans des conditions hautement spécifiques est une spécialité de la chimie des solutions développée à des fins d'analyse par séparation ou de préparation de produits de base très purs sous forme de poudres [5]. On joue alors sur la très grande affinité des cations métalliques pour de nombreux anions entraînant la formation de composés définis dont la solubilité est minimale dans les conditions choisies. Ces composés ioniques sont pour la plupart des semi-conducteurs (tableau I), certains sont très connus comme les chalcogénures et oxydes (sulfures, séléniures, tellures), d'autres le sont beaucoup moins comme les thiocyanates, les halogénures par exemple. *Cependant, alors que pour l'analyse quantitative l'objectif visé est la formation de précipité en solution en minimisant les dépôts adhérents sur les parois du becher... c'est précisément l'opposé de l'objectif recherché maintenant pour la formation de couches minces sur des substrats !*

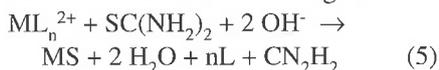
Les différents mécanismes de formation de couches minces sont présentés dans la figure 3. Le dépôt peut s'effectuer atome par atome (a), par agglomération de clusters formés en solution (b), ou par un mécanisme mixte (c). Chaque type de dépôt peut être intéressant, les dépôts de type (b) ou (c) par exemple peuvent permettre d'élaborer des films particuliers avec des grains de taille nanométrique possédant des propriétés (optiques par exemple) spécifiques. Le mécanisme de dépôt est gouverné au premier ordre par les lois classiques de la précipitation (homogène et hétérogène).

La précipitation d'un composé suivant la réaction globale :



est contrôlée par le produit ionique  $PI = [M^{2+}][S^{2-}]$  en solution. La précipitation s'effectue lorsque celui-ci est supérieur au produit de solubilité  $PS$ . Dans la réalité, la précipitation se fait lorsque la sursaturation ( $S=PI/PS$ ) atteint une valeur critique  $S^*$  permettant la nucléation en solution (précipitation homogène). Pour des valeurs inférieures, la solution est en situation métastable et la précipitation s'effectue uniquement sur

des sites de nucléation préexistants aux interfaces solide/liquide présents en solution (précipitation hétérogène) suivant le mécanisme atome par atome. Pour utiliser ce mécanisme en vue de la formation de couches minces sur des substrats, il faut pouvoir contrôler précisément le degré de sursaturation tout en ayant un réservoir suffisant de réactifs en solution pour que la réaction puisse se faire avec une vitesse suffisante. La chimie des solutions offre alors toute une panoplie de ligands permettant le masquage des cations métalliques par formation de complexes. Pour les anions comme les ions sulfures, par exemple, les choix sont plus limités, le masquage le plus courant étant la complexation avec les protons ( $H_2S, HS^-$ ). Bien que les dépôts soient possibles comme le montre l'exemple extraordinaire des synthèses minérales naturelles ou artificielles par voie hydrothermale utilisant un déséquilibre du potentiel chimique créé par un gradient de température [6], ils sont assez difficiles à contrôler et généralement lents. La « rupture technologique » est venue par un masquage plus efficace des ions sulfures à l'aide de molécules organiques hydrolysables comme les thiocarbamides, utilisées initialement pour améliorer les procédés de séparation [7]. Emerson-Reynolds [8] notait, dès 1884, que la précipitation du  $PbS$  en milieu ammoniacal avec la thiourée conduisait à la formation de films très adhérents et spéculaires sur les parois du becher suivant la réaction globale :



où L est un ligand. Cette méthode est devenue la méthode de base pour la fabrication de détecteurs infrarouges à base de  $PbS$  à partir des années 30, utilisée encore aujourd'hui par les fabricants de composants infrarouges.

Sur le plan du principe cette méthode est strictement l'équivalent en solution du dépôt chimique en phase vapeur, c'est pourquoi elle est maintenant appelée CBD ou CSD pour *chemical bath/solution deposition*. C'est avec dans l'esprit cette analogie, et le développement fulgurant de la CVD, que nous avons entrepris dès 1989 au laboratoire son étude approfondie avec pour composé de référence le CdS.

Le milieu de dépôt de base est le milieu ammoniacal, qui permet de complexer les cations et de fixer précisément le pH en jouant sur le couple  $NH_3/NH_4^+$ . En présence de thiourée, le dépôt a lieu suivant la réaction globale (5). L'étude systématique de la vitesse de croissance, mesurée *in situ* par la

Tableau I - Propriétés semi-conductrices et produits de solubilité de quelques composés obtenus par précipitation.

Composé	Produit de solubilité $pK_s$	Largeur de bande interdite type électrique
CdS	26,1	2,4 - n
CdSe	34,2	1,75 - n
CdTe	42	1,5 - n, p
ZnO	16,7	3,3 - n
ZnS	24,3	3,8 - n
ZnSe	26,4	2,7 - n, p
ZnTe	33,1	2,3 - p
$Cu_2O$	14	2,17 - n, p
$Cu_2S$	47	1 - p
$CuSCN$	12,7	3,3 - p
$CuI$	12	3 - n, p
$NiO$	17	2,1 - p
$PbO$	16	2,7 - n

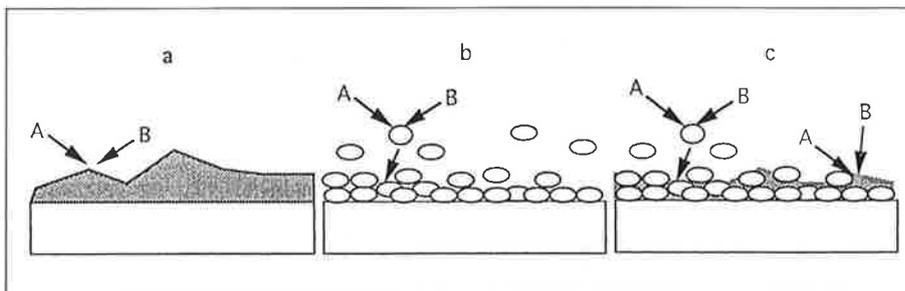
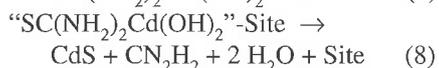
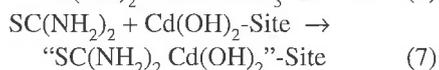
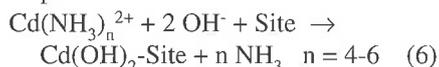


Figure 3 - Représentation des différents mécanismes possibles de dépôt chimique d'une couche mince. a) croissance atome par atome, b) croissance par agglomération de clusters formés en solution, c) croissance mixte par combinaison des mécanismes précédents.

technique de microgravimétrie à quartz [9], a permis d'établir l'équation globale de vitesse et de la lier à un mécanisme de réaction mettant en jeu des étapes élémentaires en surface :



Ce mécanisme autocatalytique fait apparaître de façon explicite l'importance des sites réactifs de surface et la formation d'un intermédiaire réactionnel entre la thiourée et les molécules d'hydroxyde de cadmium adsorbées. Ces étapes de surface sont cinétiquement limitantes, ce qui a pour conséquence de rendre le dépôt indépendant du régime hydrodynamique et favorise l'obtention de films présentant une excellente homogénéité latérale. Une autre conséquence est que les concentrations de réactifs en surface sont à l'équilibre et correspondent à celle prévues par les équilibres en solution. C'est ainsi qu'il est possible de prévoir aussi bien l'influence du pH que celle des concentrations d'ammoniaque ou de cadmium. Ces résultats ont été très importants car ils ont montré le caractère hautement prédictif et contrôlable du dépôt chimique en solution, condition nécessaire à une utilisation pratique.

Le mécanisme de croissance atome par atome est très favorable à l'obtention de dépôts d'excellente qualité structurale. Nous avons ainsi pu démontrer qu'il était possible

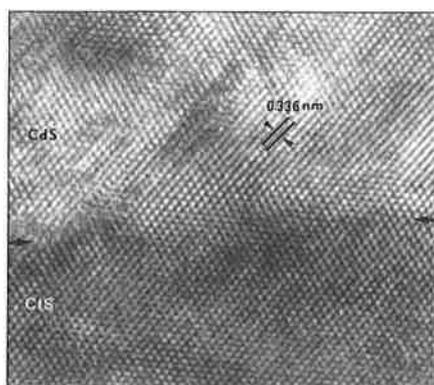


Figure 4 - Coupe transverse d'une interface CuInSe<sub>2</sub> (obtenue par MBE) /CdS (obtenue par CBD) réalisée par microscopie électronique à transmission à haute résolution montrant l'excellente qualité de l'épitaxie du CdS déposé chimiquement à 85 °C (d'après [12]).

d'atteindre un régime de croissance épitaxiale lorsque le substrat est lui-même monocristallin (InP [10], GaP [11], CuInSe<sub>2</sub> [12]) comme l'illustre (figure 4) le cliché de diffraction électronique à transmission montrant la qualité de l'interface entre CuInSe<sub>2</sub> et CdS. L'épitaxie est obtenue y compris en présence d'un fort désaccord des paramètres de maille (CdS/GaP [11]). Cette possibilité de croissance épitaxiale pratiquement à basse température (dès 60 °C) apparaît comme une caractéristique majeure des croissances en solution vis-à-vis des dépôts en phase vapeur. Il est intéressant de noter que la notion d'épitaxie est d'ailleurs née à partir d'expériences en solution avec l'observation des caractéristiques structurales des cristaux d'halogénures alcalins obtenus par précipitation hétérogène sur des monocristaux de mica [13]. En phase vapeur, l'abaissement des températures de dépôt est un objectif constant qui explique l'utilisation de plus en plus fréquente de précurseurs organométalliques comme le présente un article récent [14]. L'épitaxie résulte d'une capacité de reconnaissance des sites par les espèces réactives en surface et d'une certaine mobilité superficielle leur permettant de s'y rendre. On peut penser que l'environnement électrolytique favorise une croissance ordonnée grâce à des échanges plus aisés avec la solution du fait de la solubilisation sous forme ionique (analogie avec les mécanismes de dissolution/précipitation). L'existence d'énergies de liaison élevées entre les éléments des composés a aussi un effet décisif dans la sélectivité des sites de croissance. Là encore, les processus naturels nous fournissent l'exemple des capacités de synthèse de matériaux multinaires hautement organisés. Notons, aussi dans ce cadre, les structures cristallines remarquables associées au monde vivant... et obtenues à 37 °C pour nous ! [15]

Au-delà de caractéristiques structurales, les films obtenus par CBD présentent généralement, dès formation, des propriétés semi-conductrices (optiques, électriques) compatibles avec des applications optoélectroniques.

Comme nous l'avons décrit récemment [16], les travaux sur le dépôt chimique des semi-conducteurs couvrent maintenant de nombreux composés

comme le montre le tableau II. Ceux-ci concernent principalement les sulfures et les séléniures binaires. Le choix des précurseurs chalcogénures est très varié, incluant d'ailleurs des espèces ioniques, comme le montre le tableau III. Au sein d'une même famille, il est possible d'agir sur la réactivité en jouant sur la nature des groupements chimiques, c'est ainsi que le caractère donneur de soufre augmente lorsqu'on passe de l'allylthiourée à la thiourée et à la thioacétamide. Un axe intéressant de recherche a trait au dépôt de ternaires qui permet une adaptabilité accrue des propriétés semi-conductrices. Par exemple, des films de Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S ont des propriétés adaptables suivant x entre celles de CdS (E<sub>g</sub><sup>a</sup>≈2,4eV) et celles de ZnS (E<sub>g</sub><sup>a</sup>≈3,6eV).

Tableau II - Couches minces semi-conductrices obtenues par dépôt chimique en solution.

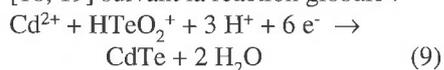
As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>S, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS, CoS, Cu<sub>x</sub>S, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MnS, NiS, PbS, PdS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS<sub>x</sub>, ZnS, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CdSe, CoSe, Cu<sub>x</sub>Se, NiSe, PbSe, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, SnSex, ZnSe, CdTe (Cd,Pb)S, (Cd,Zn)S, CuInS<sub>2</sub>, (Hg,Pb)S, (Cd,Zn)Se, CuInSe<sub>2</sub>, Cd(S,Se), Zn(S,Se), In(S,OH), Sn(S,OH), Zn(S,OH)

Tableau III - Précurseurs utilisables pour la synthèse de couches minces de semi-conducteurs chalcogénures (sulfures et séléniures).

Thiourée : SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
Thioacétamide : SCNH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
Éthylthiourée : CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHCSNH<sub>2</sub>  
Allylthiourée : CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>NHCSNH<sub>2</sub>  
Ions thiosulfate : S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
Séléniourée : SeC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
Diméthyl séléniourée : (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CSe  
Sélénosulfate : SeSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

## Le dépôt électrochimique

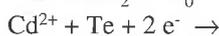
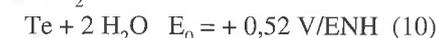
Les recherches sur le dépôt électrochimique de semi-conducteurs ont commencé il y a une vingtaine d'années. Actuellement, de nombreux chalcogénures binaires et ternaires (essentiellement tellurures et séléniures) ont été déposés avec succès [17] (tableau IV). Sur le plan fondamental, ces recherches ont été marquées par les travaux et les concepts de Kröger *et al.* sur le dépôt cathodique de CdTe en milieu acide [18, 19] suivant la réaction globale :



**Tableau IV** - Quelques exemples de semi-conducteurs déposés par électrolyse.

CdS, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, CdSe, CdTe, Cd(Se,Te), Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te, Cu <sub>2</sub> Se, Cu <sub>2</sub> S, Cu <sub>2</sub> O, In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , CuInSe <sub>2</sub> , CuInTe <sub>2</sub> , CuSCN
---

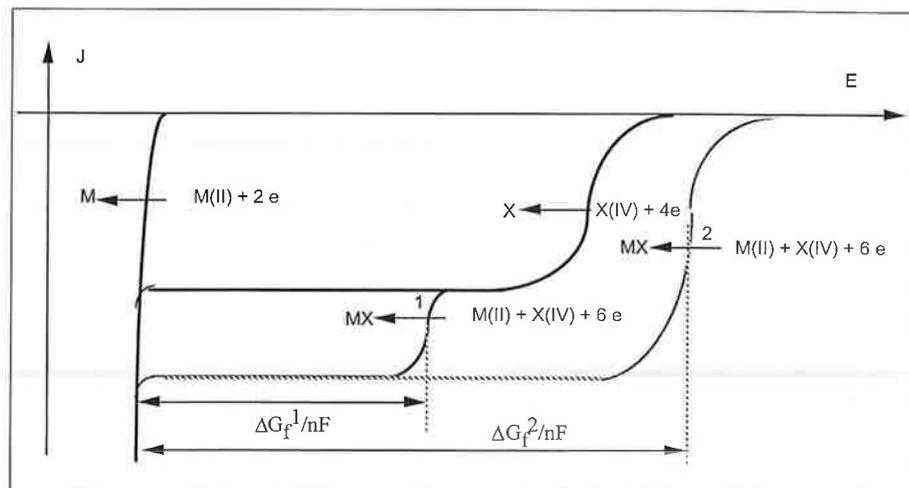
La particularité du dépôt de CdTe est la possibilité d'obtenir, dès formation, des films présentant des caractéristiques semi-conductrices de type n avec une bande interdite bien marquée et bien cristallisée [20]. La composition des films apparaît très proche de la stœchiométrie dans un large domaine de potentiel de dépôt et de composition de la solution, dès lors que la concentration en cadmium est en excès par rapport à celle du tellure. Cela permet de décomposer la réaction globale en deux réactions consécutives :



On constate que la formation de tellure entraîne la formation de CdTe à un potentiel plus positif que celui du dépôt de cadmium métallique ( $E_0 = -0,4 \text{ V}$ ) comme l'illustre le cas 1 du schéma de la figure 5. Cette différence provient de l'effet de l'énergie libre de formation du CdTe ( $\Delta E = -\Delta G_f^0/2F = 0,5 \text{ V}$ ) qui permet un dépôt sous potentiel du cadmium [18, 20]. On peut imaginer dans certains cas que le dépôt du composé se fasse avant l'élément le plus noble (cas 2 de la figure 5). Cet effet fondamental permet d'expliquer le phénomène d'autorégulation de la composition et la qualité structurale des films. Nous avons montré, pour la première fois, que, dans des conditions optimisées, il était possible d'obtenir une croissance épitaxiale de films de CdTe électrodéposés [21]. Ce phénomène de dépôt sous potentiel est valable pour la plupart des semi-conducteurs chalcogé-

**Tableau V** - Comparaison des conditions théoriques de formation de chalcogénures et oxyde de zinc par électrodépôt cathodique.

Composé	$\Delta G_f^0$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^0/2F$ V	$E_0$ (Zn/Zn <sup>2+</sup> )	$E_0$ (ZnX/Zn <sup>2+</sup> X)	$E_0$ (X(IV)/X)
ZnTe	-117,7	0,73	-0,76	-0,15	0,55
ZnSe	-137	0,71	"	-0,05	0,74
ZnS	-193	1	"	0,24	0,45
ZnO	-318	1,64	"	0,93	-



**Figure 5** - Allure théorique des caractéristiques courant-potential pour le dépôt cathodique d'un composé MX suivant la valeur de l'énergie libre de formation dans deux cas caractéristiques, expliquant le mécanisme d'autorégulation de la composition. Le dépôt de X est supposé sous contrôle diffusionnel. Le dépôt de CdTe en milieu acide correspond au cas 1.

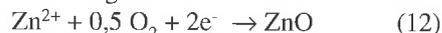
nures et oxydes comme l'illustre le tableau V. Récemment, la croissance épitaxiale a été aussi démontrée pour CdSe [22]. Cette approche peut être généralisée à des solvants non aqueux comme nous l'avons montré pour le CdS en milieu DMSO [23]. Ce type de mécanisme de croissance permet d'expliquer la pureté des matériaux dans la mesure où d'autres espèces (autres ions, molécules de solvant) sont rejetées du réseau cristallin.

Dans le cas de matériaux ternaires comme CuInSe<sub>2</sub>, il est encore difficile de faire jouer à plein le phénomène de régulation de composition [24] et les films obtenus ne présentent généralement pas de caractéristiques semi-conductrices après formation. Celles-ci peuvent être obtenues après un recuit thermique. Dans ce cas, la composition du film précurseur peut être ajustée en jouant à la fois sur le potentiel et la composition de la solution [24]. Le dépôt électrochimique offre dans ce cas aussi une grande souplesse d'utilisation. Le point à souligner est qu'il s'agit d'un procédé en deux étapes (dépôt du précurseur + recuit fonctionnalisant) qui

peut s'avérer économiquement compétitif avec les procédés traditionnels en une étape (par évaporation par exemple). Cette approche est bien illustrée par les travaux de notre groupe sur le CuInSe<sub>2</sub> [24-25] qui avaient été d'ailleurs sélectionnés dans la revue *Chemistry and Industry* [26].

## Le dépôt électrochimique d'oxydes

Lorsque l'on considère l'influence de l'anion chalcogénure sur l'énergie libre de formation, on constate que les conditions les plus favorables pour les dépôts autorégulés sont obtenues pour les oxydes (tableau V). C'est ainsi que l'oxyde de zinc, par exemple, peut être obtenu théoriquement à partir de près d'un volt au-dessus du potentiel de dépôt du zinc métallique en utilisant la réaction globale :



Nous avons voulu étudier ce cas spécifiquement comme cas d'exemple, d'autant plus important d'ailleurs que l'oxyde de zinc est un matériau non seulement intéressant pour ses propriétés semi-conductrices (semi-conducteur à grande bande interdite, donc transparent dans le visible, pouvant aussi être très conducteur), mais aussi pour ses propriétés catalytiques et luminescentes. Très rapidement, il nous est apparu que malgré la simplicité de la réaction 1, il n'était pas immédiat de déposer du ZnO, et ce en milieu

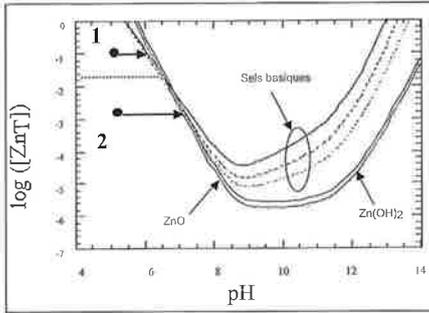
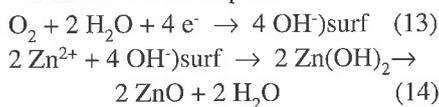


Figure 6 - Principe du dépôt d'oxyde de zinc ou de sels basiques par électroprécipitation de surface due à la réduction de l'oxygène dissous, en fonction de la concentration de zinc (II) en milieu chlorure : (1) formation de sels basiques, (2) formation de ZnO (à chaud) ou Zn(OH)<sub>2</sub> (à température ambiante). D'après [27].

aqueux, la plupart des traités de chimie analytique ne mentionnent que l'existence de l'hydroxyde. En effet, les dépôts obtenus étaient le plus souvent des hydroxydes et des hydroxydes complexes contenant aussi des anions du milieu (sels basiques). En milieu chlorure, par contre, nous avons pu obtenir le composé, mais dans des conditions particulières de composition de la solution et seulement pour des températures supérieures à 50 °C [27]. L'aspect très intéressant et particulièrement pédagogique est que l'ensemble des résultats s'interprète en utilisant directement des concepts de chimie des solutions (entrant dans le cas des précipitations compétitives décrit par B. Trémillon [5]), qui n'apparaissent pas lorsque l'on écrit simplement (12). Pour cela, il faut tenir compte de la question de la solubilité. La figure 6 présente la solubilité conditionnelle des corps solides susceptibles de se former en milieu chlorure en fonction du pH. La réaction de dépôt de ZnO peut s'interpréter en considérant deux étapes successives :



ou

$$x \text{Zn}^{2+} + y \text{OH}^- \text{ surf} + (2x-y) \text{Cl}^- \rightarrow \text{Zn}_x(\text{OH})_y \text{Cl}_{(2x-y)} \quad (14')$$

elle s'effectuerait par augmentation du pH local à la surface et précipitation.

Ce mécanisme d'électroprécipitation se voit sur les différentes trajectoires représentées sur la figure pour différentes concentrations [Zn(II)<sub>T</sub>] conduisant soit à la formation des sels basiques pour les concentrations élevées (cas 1) ou à ZnO au-dessous d'un certain seuil (cas 2) en parfait accord

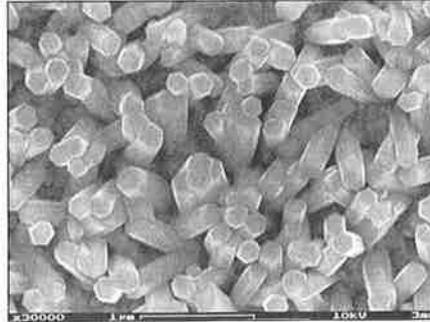


Figure 7 - Vue au microscope électronique de cristaux d'oxyde de zinc obtenus par électroprécipitation.

avec les résultats expérimentaux. Ainsi, contrairement aux autres chalcogénures qui sont très insolubles, le cas du ZnO est un exemple de dépôt dans des conditions locales (en surface) thermodynamique d'équilibre. Ceci devrait favoriser encore plus la capacité d'arrangement structural des couches grâce aux phénomènes de dissolution précipitation. C'est, en effet, le cas comme le montre la figure 7 où les cristallites de ZnO monocristallins apparaissent, dont la taille peut atteindre plusieurs microns. La structure de dépôt peut être obtenue ouverte comme ici, ou compacte, suivant les conditions de nucléation sur le substrat. Comme on peut l'attendre, les couches présentent d'excellentes propriétés optiques et sont de type n. Il est intéressant de noter que les possibilités de dépôt électrochimique d'oxydes sont très ouvertes - la réduction catalytique des ions nitrates permet également les dépôts cathodiques [28] - mais il existe également des possibilités de jouer sur les degrés d'oxydation du métal, dont l'un conduit à un composé insoluble. C'est le cas, par exemple, du dépôt de Cu<sub>2</sub>O à partir de sels cuivriques en réduction ou de AgO en oxydation. Il apparaît également que les matériaux formés sont également d'excellente qualité structurale.

### Applications photovoltaïques

Les méthodes de dépôt en solution se sont progressivement imposées dans le domaine de la fabrication de cellules photovoltaïques en couches minces au côté des méthodes traditionnelles en phase gazeuse. La figure 8 montre les structures des cellules actuellement en passe d'être commercialisées, les cellules à base de CdTe (a) et les cellules à

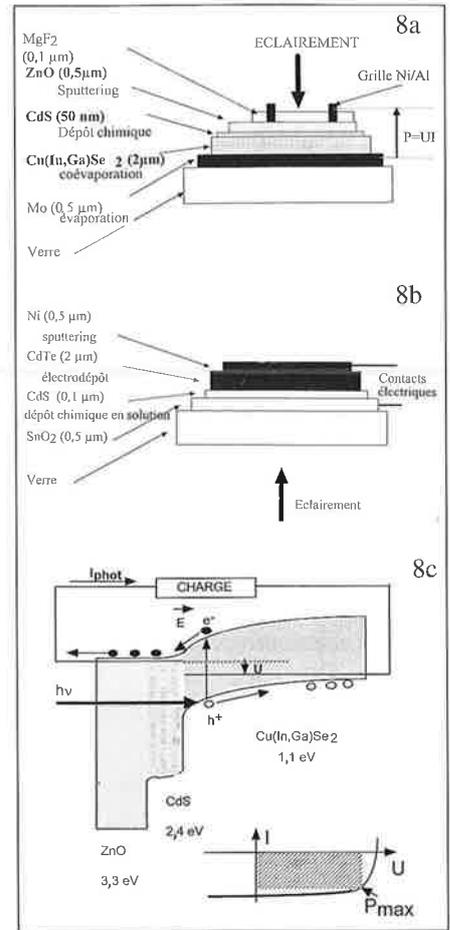


Figure 8 - Structure des cellules photovoltaïques en couches minces à base de CdTe (a) et à base de CuInSe<sub>2</sub>(b). Principe de fonctionnement des cellules au CuInSe<sub>2</sub>(c).

base de CuInSe<sub>2</sub> (noté CIS, les couches contiennent en fait 10-20 % de gallium) (b), ainsi que le principe de fonctionnement (c). La progression des rendements est impressionnante comme le montre la figure 9 (adaptée de [29]) et rend ces filières crédibles vis-à-vis des filières actuelles au silicium (silicium amorphe en couche mince, figure 9, mais aussi le silicium massif polycristallin dont le rendement record est 17-18 %). Les cellules CIS en particulier viennent d'atteindre un rendement record de 18,8 % [30] et il est probable qu'elles franchiront la barre des 20 % prochainement. Le point intéressant est que la fabrication de ces cellules fait non seulement appel aux techniques traditionnelles de dépôt de couches minces en phase vapeur, mais aussi aux techniques de dépôt en solution. En effet, les couches de sulfure de cadmium situées au cœur de la zone active des cellules au CIS sont faites par CBD (notre groupe a participé de façon déterminante à ces travaux), de même

les couches de CdS utilisées pour les cellules à base de CdTe peuvent être également préparées par CBD. Cela prouve la qualité des couches ainsi déposées en accord avec les caractéristiques décrites précédemment. Des panneaux à base de CIS sont actuellement en cours de commercialisation par la société Siemens, avec des rendements annoncés de 11,8 % pour des modules de 0,36 m<sup>2</sup>. L'utilisation de la technique CBD tend à s'élargir maintenant à d'autres couches en remplacement du CdS [31]. D'excellents résultats sont obtenus en utilisant des couches d'hydroxysulfure de zinc ou d'indium, récemment des couches de ZnSe déposées par CBD ont aussi permis d'atteindre de hauts rendements. L'utilisation de CdS CBD s'avère également très intéressante pour la formation de jonctions de haut rendement sur des monocristaux d'InP avec des rendements proches de 17 %. Notons que l'utilisation de la méthode CBD apparaît également pour la passivation des surfaces des dispositifs électroniques à commutation rapide basés sur les composés III-V. C'est ainsi que d'excellents résultats ont été obtenus avec une couche de CdS interfaciale pour des structures MISFET à base d'InP [32]. Dans ce cas, le CdS aurait pour effet de passer les défauts électroniques de surface associés chimiquement à des lacunes de phosphore.

Parallèlement aux dépôts chimiques, le dépôt électrochimique prend également une importance de plus en plus grande pour la fabrication de cellules photovoltaïques. C'est ainsi que le dépôt par électrolyse de CdTe, en combinaison avec le dépôt de CdS par CBD, est maintenant utilisé industriellement par la compagnie BP qui commence la commercialisation de modules [33].

Dans ce cas, le CdTe est soumis après dépôt à un traitement thermique qui a pour effet de convertir le matériau en type p. Les cellules à base de CdTe sont un exemple remarquable d'utilisation des méthodes de dépôt en solution des semi-conducteurs. Compte tenu des avantages de ces méthodes sur le plan industriel (simplicité, faibles coûts, effets d'échelle) largement démontrés par l'industrie des revêtements métalliques, des efforts soutenus sont mainte-

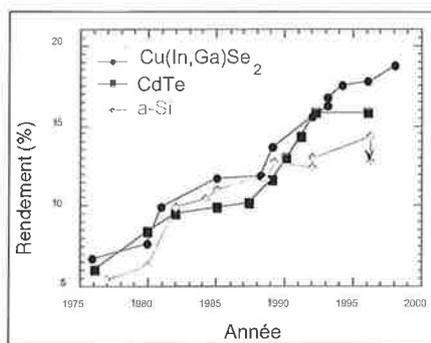


Figure 9 - Évolution du rendement de trois cellules en couches minces (d'après [29]).

nant engagés pour tenter d'adapter cette méthode à la filière CIS. Dans ce cas, les difficultés sont plus grandes comme nous l'indiquons dans la section précédente pour obtenir, dès formation, des films de bonne qualité. Heureusement, cet inconvénient est compensé par d'excellentes propriétés de fonctionnalisation par traitement thermique, qui font que, à l'issue de ces deux étapes, les propriétés en volume des couches tendent vers celles des couches coévaporées. Les limitations sont actuellement liées au contrôle des propriétés de surface. Les travaux actuels aux États-Unis montrent que si la surface est reingénierée en phase vapeur, les rendements obtenus s'approchent de ceux obtenus avec le dépôt sous vide uniquement (14,8 % [34]). Notre laboratoire travaille activement dans le développement d'une filière CIS par électrolyse [25].

Les perspectives d'utilisation des synthèses en solution des semi-conducteurs en couches minces ne se limitent pas aux chalcogénures mais peuvent s'étendre aux oxydes comme nous l'avons illustré pour le ZnO. Nous avons voulu voir s'il était possible de

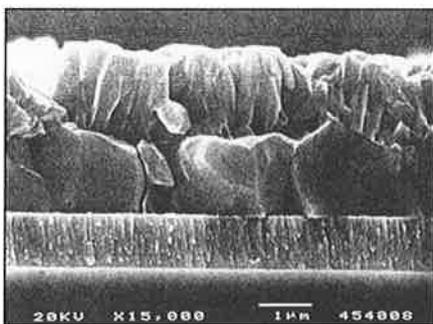


Figure 10 - Vue en coupe transverse au MEB d'une cellule CuInSe<sub>2</sub>/ZnO où le ZnO a été déposé par électrolyse. Le rendement obtenu est proche de 10 %.

réaliser des jonctions à base de CIS utilisant une fenêtre de ZnO électrodéposé. Ces essais ont été couronnés de succès puisque des rendements proches de 10 % ont été obtenus à la suite d'une première campagne d'essais [35]. La cellule réalisée est montrée en coupe transverse dans la figure 10 (structure verre, Mo, CuInSe<sub>2</sub> coévaporé à l'université de Stuttgart - Dr H. W. Schock, ZnO électrodéposé). La voie est ainsi ouverte à la réalisation de structures complètes majoritairement à partir de méthodes en solution.

## Conclusions

Dans cet article, nous avons voulu montrer l'actualité des méthodes de synthèse en solution pour l'élaboration de matériaux semi-conducteurs. Contrairement à une opinion communément admise, ces méthodes sont aptes à concurrencer et à compléter les méthodes traditionnelles de dépôt sous vide pour la réalisation de dispositifs performants. Il est ainsi probable que, dans un futur proche, se développeront des technologies avancées de dépôt en solution de semi-conducteurs et, de façon plus large, de couches non métalliques (oxydes en particulier) qui, à l'instar de leurs aînées consacrées aux revêtements métalliques, offriront les possibilités de production à grande échelle nécessaire à une industrie de masse comme devrait le devenir le photovoltaïque. Ces ouvertures vers les applications doivent stimuler un approfondissement nécessaire des études fondamentales autour de la croissance et de la réactivité des semi-conducteurs en solution. Nous avons mis en relief, aussi bien dans les dépôts chimiques qu'électrochimiques, le rôle essentiel joué par l'énergie libre de formation élevée de ces composés dans la capacité d'autoorganisation des matériaux. La possibilité d'utiliser de façon raisonnée la nature du milieu (aqueux, non aqueux, acide, basique, complexants, additifs...) autour de principes de bases de la chimie des solutions (complexation précipitation, oxydo-réduction précipitation) offre un champ largement inexploré et extrêmement vaste pour l'ingénierie des semi-conducteurs en solution.

## Remerciements

Ces recherches doivent beaucoup au travail d'équipe avec Jacques Vedel durant de nombreuses années, que je remercie tout particulièrement en cette occasion. Mes remerciements vont aussi aux autres membres permanents de l'équipe (Pierre Cowache, Jean-François Guillemoles). Je tiens à souligner le rôle essentiel, tout au long de ces recherches, des étudiants et docteurs formés au DEA de chimie analytique dirigé par Bernard Trémillon. C'est aussi l'occasion de remercier l'ADEME et le programme ECODEV du CNRS pour leur soutien constant ainsi que la communauté européenne et nos partenaires dans le cadre des programmes JOULE sur les énergies renouvelables.

## Références

- [1] *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, H. Gerischer, C. Tobias Editeurs, VCH, volume 3, **1994**; a) dissolution des semiconducteurs : W. P. Gomes, H. H. Goosens, 1-55, b) dépôts électroless : Y. Okinaka, T. Osaka, c) mémoires magnétiques : P. C. Andricacos, L. T. Romankiw.
- [2] L. McGhee, S. G. McMeekin, I. Nicol, M. Robertson, J. M. Winfield, *J. Mat. Chem.*, **1994**, 4, p. 29.
- [3] R. Iyer, R. R. Chang, D. L. Lile, *Applied Physics Letters*, **1988**, 53, p. 134.
- [4] *Properties of Porous Silicon*, Leigh Canham Ed., EMIS Data reviews series n° 18, INSPEC London, **1997**.
- [5] B. Trémillon, *Électrochimie analytique et réactions en solutions*, tomes 1 et 2, Masson, **1993**.
- [6] A.E.D.M. van der Heijden, G.M. van Rosmalen, *Industrial Mass Crystallisation, Handbook of Crystal Growth*, vol. 2, D. T. J. Hurle, Elsevier, **1994**, p. 318.
- [7] E. Swift, E. A. Butler, *Analytical Chem.*, **1956**, 28, p. 146.
- [8] J. Emerson-Reynolds, *J. Chem. Soc.*, **1884**, 45, p. 162.
- [9] R. Ortega-Borges, D. Lincot, *J. Electrochemical Society*, **1993**, 140, p. 3464.
- [10] D. Lincot, R. Ortega-Borges, M. Froment, *Applied Physics Letters*, **1994**, 64, p. 569.
- [11] D. Lincot, B. Mokili, R. Cortès, M. Froment, *Microscopy Microanalysis and Microstructure*, **1996**, 7, p. 217-224.
- [12] M. Furlong, M. Froment, R. Cortès, A. N. Tiwari, M. Krejci, H. Zogg, D. Lincot, *J. Cryst Growth*, **1998**, 193, p. 114.
- [13] D. W. Pashley, *Adv. Phys.*, **1956**, 5, p. 173.
- [14] L. Valade, F. Teyssandier, *L'Actualité Chimique*, **1999**, 2, p. 14.
- [15] D. Perl-Treves, *La Recherche*, **1998**, 305, p. 34.
- [16] D. Lincot, H. Cachet, M. Froment, *Advances in Electrochemical Engineering*, vol. 6, D. Kolb and R. Alkire Ed., Wiley-VCH, **1999**.
- [17] G. Hodes, Electrodeposition of II-VI semiconductors, *Physical Electrochemistry*, I. Rubinstein Editor, M. Dekker Inc., New York, **1995**, p. 515.
- [18] F. A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125, p. 2028.
- [19] C. Sella, P. Boncorps, J. Vedel, *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, 133, p. 2910.
- [20] A. Kampmann, P. Cowache, B. Mokili, J. Vedel, D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 387, p. 53.
- [21] D. Lincot, A. Kampmann, B. Mokili, J. Vedel, R. Cortès, M. Froment, *Applied Physics Letters*, **1995**, 67, p. 2355.
- [22] H. Cachet, R. Cortès, M. Froment, G. Maurin, *J. Solid State Electrochem.*, **1997**, 1, p. 100.
- [23] M.J. Furlong, D. Lincot, M. Froment, R. Cortes, *Proceedings of the Electrochemical Society Proceedings*, vol. 97-27, p. 106.
- [24] L. Thouin, S. Massaccesi, S. Sanchez, J. Vedel, *J. Electroanalytical Chem.*, **1994**, 374, p. 81.
- [25] J. F. Guillemoles, P. Cowache P., A. Lussion, K. Fezzaa, F. Boisivon, J. Vedel, D. Lincot, *J. Appl. Phys.*, **1996**, 79, p. 7293-7302; *Advanced Materials*, **1994**, 5, p. 376 et 379.
- [26] *Chemistry and Industry*, août **1994**, p. 604.
- [27] S. Peulon, D. Lincot, *Advanced Materials*, **1996**, 8, p. 166-169; *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, p. 864-874.
- [28] J. A. Switzer, *Am. Ceram. Bull.*, **1987**, 66, p. 1521.
- [29] H. W. Schock, A. Shah, *Proceedings 14th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Stephens & Ass. Ed, **1997**, p. 2000. Références citées.
- [30] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, *Progress in photovoltaic*, sous presse.
- [31] D. Lincot, J. F. Guillemoles, P. Cowache, A. Marlot, C. Lepiller, B. Canava, E. B. Yousfi, J. Vedel, *Proceedings 2nd World Conf. on photovoltaic solar energy conversion*, **1998**, p. 440, et références citées.
- [32] K. Vaccaro, H. M. Dauplaise, A. Davis, S. M. Spaziani, J. P. Lorenzo, *Applied Physics Letters*, **1995**, 67, p. 527.
- [33] M. E. Özsan, D. R. Johnson, D. W. Lane, K. D. Rogers, *11th European Photovoltaic Conf.*, **1994**, p. 1600.
- [34] R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, H. Wiesner, F. Hasoon, J. E. Granata, K. Ramanathan, J. Alleman, J. Keane, A. Mason, R. J. Matson, R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, p. 3435.
- [35] D. Lincot, B. Canava, S. Quenet, S. Peulon, H. W. Schock, *14th European photovoltaic solar energy Conference*, **1997**, p. 2168.