(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 668 299**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **90 13122**

(51) Int Cl[5] : H 01 L 21/368, 31/032

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 23.10.90.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 24.04.92 Bulletin 92/17.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement Public à caractère scientifique et technique* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Lafosse Xavier, Rouquette-Sanchez Sylvie, Lincot Daniel et Vedel Jacques.

(73) **Titulaire(s) :**

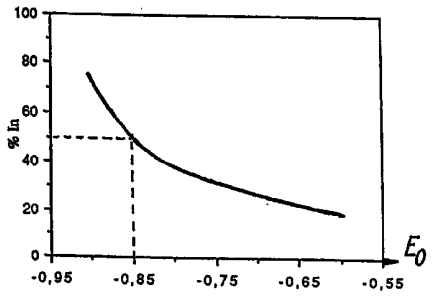
(74) **Mandataire :** Cabinet Arnaud.

(54) Procédé de préparation de couches d'alliage cuivre-indium, et cellules photovoltaïques obtenues par sa mise en œuvre.

(57) L'invention concerne concerne un procédé de préparation d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium.

La couche, ayant un rapport choisi de composition, est formée par dépôt cathodique simultané de cuivre et d'indium sur un substrat par un potentiel pulsé. Selon l'invention, le procédé comprend le tracé d'une courbe représentant la variation du rapport de composition de l'alliage de cuivre et d'indium déposés simultanément en avec le potentiel appliqué entre les impulsions, et la lecture, sur cette courbe, du potentiel qui doit être appliqué entre les impulsions pour qu'il donne le rapport voulu de composition de l'alliage.

Application à la fabrication de cellules photovoltaïques.



FR 2 668 299 - A1

La présente invention concerne un procédé de préparation de couches d'alliage de cuivre et d'indium, un procédé de fabrication de cellules photovoltaïques à base de $CuInSe_2$ semi-conducteur, ainsi que des cellules photovoltaïques fabriquées par un tel procédé.

On a déjà réalisé des cellules photovoltaïques à base de $CuInSe_2$ semi-conducteur. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 581 108 décrit un procédé permettant la formation de composés semi-conducteurs à partir de plusieurs éléments constituants, par dépôt cathodique de ces éléments puis par traitement thermique du dépôt afin que le matériau semi-conducteur voulu soit formé. Il s'agit donc d'un procédé dans lequel des dépôts successifs sont formés.

On connaît aussi un procédé de fabrication de tels films de $CuInSe_2$ par dépôt cathodique par impulsions. Dans cette technique, du cuivre, de l'indium et du sélénium sont déposés simultanément par application d'impulsions dont les hauteurs sont déterminées. Selon ce document, le rapport des différents éléments dans la composition déposée dépend de la hauteur des impulsions, c'est-à-dire de la différence entre la tension appliquée pendant les impulsions et la tension appliquée entre les impulsions (C.D. Lokhande, J. Electrochem. Soc., Vol 134, n° 7, 1987).

Le paramètre considéré comme le plus important pour le réglage du rapport du cuivre et de l'indium dans une couche d'alliage formée par dépôt cathodique est la densité de courant (D. Pottier et G. Maurin, J. of Applied Electrochemistry, 19, 1989, 361-367).

Les documents précédents, ainsi que d'autres, indiquent que les principaux problèmes rencontrés par la réalisation de telles couches portent d'une part sur l'obtention d'une bonne adhérence des couches au substrat, et d'autre part sur l'obtention du rapport de composition voulu, c'est-à-dire du rapport des différents constituants de l'alliage (cuivre et indium). Le problème posé par l'adhérence peut être résolu en partie parce que cette

adhérence est améliorée lorsque la vitesse de dépôt est réduite. Cependant, la transformation d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium en matériau semi-conducteur par sélénisation nécessite un rapport soigneusement réglé entre le cuivre et l'indium, de préférence un rapport assez voisin de 1/1.

L'invention repose sur la détermination des conditions qui permettent l'obtention d'un tel rapport, d'une manière précise et reproductible. Plus précisément, on a constaté selon l'invention que, dans un procédé de dépôt cathodique par impulsions, le rapport de composition était essentiellement déterminé par un seul paramètre qui est le potentiel appliqué entre les impulsions.

Ainsi, selon l'invention, une fois connus le substrat utilisé et les constituants de la solution utilisée, la détermination des caractéristiques de dépôt comprend la détermination du potentiel appliqué pendant les impulsions, mais surtout la détermination du potentiel appliqué entre les impulsions, cette détermination comprenant le tracé d'une courbe qui permet la connaissance précise du paramètre qui conditionne essentiellement du rapport du cuivre et de l'indium dans l'alliage déposé.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de préparation d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium, ayant un rapport choisi de composition, par dépôt cathodique simultané de cuivre et d'indium sur un substrat par un potentiel pulsé, du type qui comprend la sélection d'un substrat, la sélection des constituants d'une solution de dépôt cathodique, la détermination des caractéristiques des impulsions de potentiel, et notamment de leur durée et de leur période, et le dépôt cathodique simultané de cuivre et d'indium sur le substrat par application du potentiel pulsé ayant les caractéristiques ainsi déterminées ; selon l'invention, la détermination des caractéristiques des impulsions de potentiel comprend la détermination du potentiel appliqué pendant les impulsions, et la détermination du potentiel appliqué entre les impulsions, cette

dernière détermination comprenant le tracé d'une courbe représentant la variation du rapport de composition de l'alliage de cuivre et d'indium déposés simultanément en fonction du potentiel appliqué entre les impulsions, et la lecture, sur cette courbe, du potentiel qui doit être appliqué entre les impulsions pour qu'il donne le rapport voulu de composition de l'alliage.

De préférence, la détermination du potentiel appliqué pendant les impulsions comprend la détermination des potentiels de dépôt du cuivre et de l'indium dans la solution choisie de dépôt cathodique et sur le substrat choisi, et la sélection de ce potentiel afin qu'il soit compris entre les potentiels de dépôt et un potentiel provoquant un phénomène de réduction parasite au niveau du substrat.

Lorsque le substrat est formé d'un diélectrique muni d'une couche d'au moins un oxyde conducteur de l'électricité, tel que l'oxyde d'étain ou l'oxyde d'indium dopé par l'étain, le potentiel appliqué pendant les impulsions est suffisamment proche des potentiels de dépôt pour que l'oxyde au moins ne soit pas réduit.

En outre, le potentiel appliqué pendant les impulsions est suffisamment proche des potentiels de dépôt pour que le dépôt formé ait un aspect métallique et pour que l'application du potentiel ne provoque pas de dégagement d'hydrogène.

Dans un mode de réalisation très avantageux, le procédé comprend en outre la modification, progressive ou par paliers, du potentiel appliqué entre les impulsions au cours du dépôt de la couche d'alliage afin que le rapport de composition de celle-ci varie dans son épaisseur, progressivement ou par paliers.

De préférence, la solution contient au moins un anion choisi parmi les anions sulfate, nitrate et perchlorate.

De préférence, la solution contient, en plus des cations cuivre et indium, au moins un cation choisi parmi

les cations alcalins et alcalino-terreux qui sont suffisamment solubles dans la solution particulière utilisée.

Il est avantageux que la durée comprise entre les impulsions soit supérieure à la durée des impulsions, et, par exemple, le rapport de la durée des impulsions et de la durée comprise entre les impulsions est compris entre environ 1/3 et 1/5.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de cellules photovoltaïques à base de $CuInSe_2$ semi-conducteur, ce procédé comprenant la préparation d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium par un procédé selon les paragraphes précédents, puis la sélénisation de la couche d'alliage et la formation de contacts.

L'invention concerne aussi une cellule photovoltaïque préparée par mise en oeuvre du procédé du paragraphe précédent.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

la figure 1 est un schéma d'un système de mesure utilisé pour la détermination des paramètres utilisés dans un procédé de dépôt d'alliage ;

la figure 2 est un schéma du circuit électrique utilisé pour le dépôt simultané de cuivre et d'indium ;

la figure 3 est une courbe représentant les impulsions de potentiel utilisées selon l'invention ;

la figure 4 est une courbe représentant la configuration du courant pulsé utilisé pour le dépôt d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium ; et

la figure 5 est une courbe indiquant la variation du pourcentage d'indium contenu dans une couche d'alliage avec le potentiel appliqué entre les impulsions, selon l'invention.

La préparation d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium de rapport de composition choisie par dépôt cathodique simultané sur un substrat par un potentiel pulsé est réalisée, selon l'invention, de la manière suivante.

On sélectionne d'abord un substrat. Ce substrat dépend évidemment de l'application prévue qui est normalement la fabrication de cellules photovoltaïques. Le substrat est conducteur ; par exemple, le substrat est métallique ou formé d'une couche métallique portée par un substrat diélectrique, notamment une couche de molybdène portée par du verre. Dans une variante, le substrat est diélectrique et est revêtu d'une couche conductrice, par exemple d'une couche de SnO_2 ou d'une couche d'oxyde d'indium dopé par de l'étain.

Ensuite, les constituants de la solution utilisée pour le dépôt cathodique sont sélectionnés. Les constituants sélectionnés sont l'anion ou les anions, par exemple l'ion sulfate, nitrate ou perchlorate, et le cation ou les cations éventuellement présents en plus de cuivre et d'indium, par exemple des cations alcalins ou alcalino-terreux, tels que le potassium, le sodium ou le calcium, dans la mesure où ces cations sont suffisamment solubles dans la solution choisie. La valeur du pH utilisée est aussi importante ; de manière connue, le pH étant en général voisin de 2. Il peut cependant varier avec le substrat particulier et la solution particulière choisis.

Ensuite, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques des impulsions de potentiel, notamment leur durée et leur période. En général, la durée des impulsions est nettement inférieure à la durée d'un cycle et est de l'ordre du tiers au quart de la durée d'un cycle. Dans un exemple, l'impulsion a une durée de 20 ms et le cycle une durée de 100 ms. Cependant, selon l'invention, ce sont les autres paramètres des impulsions, c'est-à-dire le potentiel appliqué pendant les impulsions (E_p) et le potentiel appliqué entre les impulsions (E_0) qui ont la plus grande importance dans le cadre de l'invention.

Le procédé comprend donc ensuite la détermination du potentiel E_p appliqué pendant les impulsions. Ce potentiel dépend des potentiels de dépôt du cuivre et de l'indium dans les conditions sélectionnées, c'est-à-dire pour le

substrat sélectionné et pour la solution particulière sélectionnée. Ce potentiel ne doit pas être négatif au point de provoquer des réactions de réduction parasites. En particulier, il ne faut pas qu'il provoque un dégagement d'hydrogène au niveau du substrat, car l'adhérence serait réduite et même nulle dans certains cas. Il ne faut pas non plus que, en présence de SnO_2 ou d'oxyde d'indium dopé par de l'étain, ce dernier soit réduit. En conséquence, ce potentiel E_P est sélectionné afin qu'il soit suffisamment éloigné des potentiels de dépôt pour permettre un dépôt suffisamment rapide, mais pas au point de réduire excessivement l'adhérence de la couche obtenue. Cette valeur peut être facilement déterminée par l'homme du métier, au cours d'essais de routine réalisés avec le substrat et la solution particulière sélectionnés.

Selon l'invention, le paramètre le plus important pour l'obtention d'un rapport de composition particulier de l'alliage de la couche est le potentiel E_0 qui est appliqué entre les impulsions. En conséquence, le procédé comprend le tracé d'une courbe représentant la variation du rapport de composition de l'alliage cuivre-indium obtenu par dépôt simultané avec le potentiel E_0 appliqué entre les impulsions. La courbe obtenue permet alors la lecture du potentiel E_0 correspondant au rapport voulu de composition.

Plus précisément, on décrit maintenant plus en détail le tracé de cette courbe. Le dispositif utilisé est très simple. Il comprend un récipient 10 contenant la solution de dépôt 12, agitée par un agitateur magnétique 14. Le substrat 16 est placé dans la solution qui contient une électrode de référence 18, par exemple de sulfate-sulfate mercureux dans l'exemple donné dans la suite et dans lequel l'anion sulfate est utilisé, et une électrode auxiliaire ou anode 20. En outre, un gaz inerte, par exemple de l'argon, est avantageusement introduit dans la solution, comme l'indique la référence 22, afin qu'une atmosphère inerte recouvre la surface de la solution 12, entre celle-ci et un couvercle 23.

La figure 2 indique comment sont reliés les différents éléments représentés sur la figure 1. On ne décrit donc pas ceux-ci. On note qu'un potentiostat-galvanostat 24 est connecté aux différents éléments 16 à 20 et permet la détermination du courant 26 et de la tension 28. En outre, un générateur d'impulsions 30 est relié au potentiostat-galvanostat 24. Ce dernier détermine le potentiel appliqué entre les impulsions, et le générateur d'impulsions 30 permet la superposition des impulsions.

La figure 3 représente schématiquement le potentiel pulsé utilisé. Cette figure indique le temps d'application d'une impulsion T_P, le temps compris entre les impulsions T_0, le potentiel E_P appliqué pendant les impulsions, et le potentiel E_0 appliqué entre les impulsions.

La figure 4 représente un exemple de variation de la densité de courant en fonction du temps, pendant l'application d'un courant pulsé pour lequel $E_P = -1,2$ V, $E_0 = -0,6$ V, $T_P = 20$ ms et $T_0 = 80$ ms, dans le cas d'un substrat de verre revêtu de SnO_2, placé dans une solution contenant 2.10^{-3} mole par litre de $CuSO_4.5H_2O$, 0,1 mole par litre de $In_2(SO_4)_3.5H_2O$ et 0,2 mole par litre de K_2SO_4, ayant un pH réglé à 2 par H_2SO_4.

L'appareil décrit permet alors le tracé de la courbe représentée sur la figure 5 et qui indique que le pourcentage d'indium contenu dans l'alliage de cuivre et d'indium varie beaucoup avec le potentiel appliqué entre les impulsions.

Bien que l'invention ne soit pas limitée par une théorie quelconque, on considère que l'importance du paramètre constitué par le potentiel appliqué entre les impulsions est due au fait que, entre les impulsions, les métaux qui se sont déposés au cours des impulsions se redissolvent, en attaquant préférentiellement les dendrites qui se forment au cours des impulsions. C'est essentiellement cette vitesse de redissolution des métaux qui influe sur le rapport de la composition de l'alliage, comme l'indique nettement la courbe de la figure 5.

On sait qu'il est avantageux que le rapport de composition d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium varie légèrement dans son épaisseur, d'une surface vers l'autre. Ainsi, il est souhaitable que ce rapport varie progressivement d'une valeur correspondant à un alliage légèrement enrichi en cuivre à une valeur correspondant à un alliage légèrement enrichi en indium. Le procédé de l'invention permet très facilement l'obtention d'une telle couche, par variation progressive du potentiel appliqué entre les impulsions, le potentiel appliqué pendant les impulsions pouvant rester inchangé. La variation du potentiel est très sensible car la pente de la courbe de la figure 5 est grande à proximité du rapport 1/1. Aussi, l'expression "rapport choisi de composition" appliquée à la couche d'alliage recouvre également le cas où ce rapport varie progressivement dans l'épaisseur de la couche, de manière contrôlée.

Ainsi, l'invention permet la préparation de couches d'alliage cuivre-indium ayant un rapport de composition bien déterminé, sur un substrat quelconque. Ces couches dont les propriétés sont bien réglées, peuvent subir avec succès un traitement de sélénisation, et permettent l'obtention de cellules photovoltaïques ayant d'excellentes propriétés, obtenues grâce à la qualité des couches et à la liberté de sélection du substrat. Les opérations nécessaires à cet effet sont connues de l'homme du métier et sont par exemple décrites dans les documents précités. Il n'est donc pas nécessaire de considérer plus en détail ce procédé de fabrication de cellules photovoltaïques.

L'invention concerne aussi des cellules photovoltaïques obtenues par mise en oeuvre d'un tel procédé de fabrication.

Il est bien entendu que l'invention n'a été décrite qu'à titre d'exemples préférentiels et qu'on pourra apporter toute équivalence technique dans ses éléments constitutifs sans pour autant sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium, ayant un rapport choisi de composition, par dépôt cathodique simultané de cuivre et d'indium sur un substrat par un potentiel pulsé, du type qui comprend

- la sélection d'un substrat,

- la sélection des constituants d'une solution de dépôt cathodique,

- la détermination des caractéristiques des impulsions de potentiel, et notamment de leur durée et de leur période, et

- le dépôt cathodique simultané de cuivre et d'indium sur le substrat par application du potentiel pulsé ayant les caractéristiques ainsi déterminées,

caractérisé en ce que la détermination des caractéristiques des impulsions de potentiel comprend

- la détermination du potentiel (E_p) appliqué pendant les impulsions, et

- la détermination du potentiel (E_0) appliqué entre les impulsions, cette dernière détermination comprenant

- le tracé d'une courbe représentant la variation du rapport de composition de l'alliage de cuivre et d'indium déposés simultanément en fonction du potentiel (E_0) appliqué entre les impulsions, et

- la lecture, sur cette courbe, du potentiel (E_0) qui doit être appliqué entre les impulsions pour qu'il donne le rapport voulu de composition de l'alliage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la détermination du potentiel (E_p) appliqué pendant les impulsions comprend la détermination des potentiels de dépôt du cuivre et de l'indium dans la solution choisie de dépôt cathodique et sur le substrat choisi, et la sélection de ce potentiel afin qu'il soit compris entre les potentiels de dépôt et un potentiel provoquant un phénomène de réduction parasite au niveau du substrat.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le substrat est formé d'un diélectrique muni d'une

couche d'au moins un oxyde conducteur de l'électricité, et le potentiel appliqué pendant les impulsions est suffisamment proche des potentiels de dépôt pour que l'oxyde au moins ne soit pas réduit.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le substrat est métallique, et le potentiel appliqué pendant les impulsions est suffisamment proche des potentiels de dépôt pour que le dépôt formé ait un aspect métallique et pour que l'application du potentiel ne provoque pas de dégagement d'hydrogène.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la modification, progressive ou par paliers, du potentiel appliqué entre les impulsions au cours du dépôt de la couche d'alliage afin que le rapport de composition de celle-ci varie dans son épaisseur, progressivement ou par paliers.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution contient au moins un anion choisi parmi les anions sulfate, nitrate et perchlorate.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution contient, en plus des cations cuivre et indium, un cation choisi parmi les cations alcalins et alcalino-terreux qui sont suffisamment solubles dans la solution particulière utilisée.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport de la durée des impulsions (T_P) et de la durée comprise entre les impulsions (T_0) est compris entre environ 1/3 et 1/5.

9. Procédé de fabrication de cellules photovoltaïques à base de $CuInSe_2$ semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend la préparation, sur un substrat choisi, d'une couche d'alliage de cuivre et d'indium par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, puis la sélénisation de la couche d'alliage et la formation de contacts électriques.

10. Cellule photovoltaïque, caractérisée en ce qu'elle est préparée par mise en oeuvre du procédé selon la revendication 9.

Fig 1

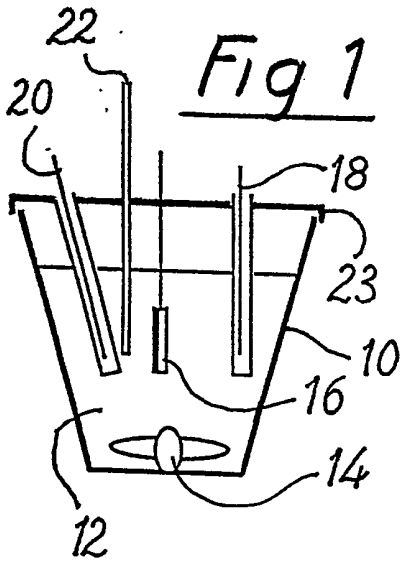


Fig 4

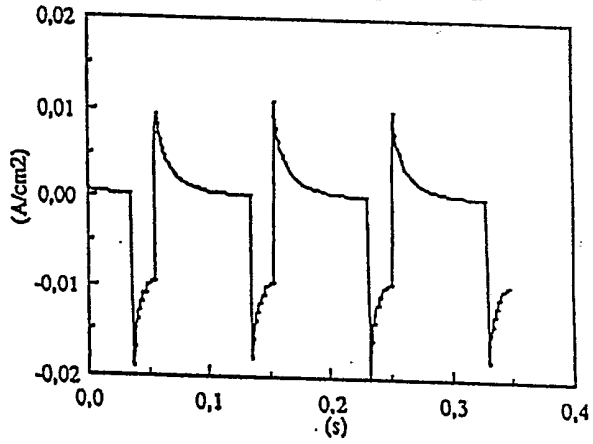


Fig 2

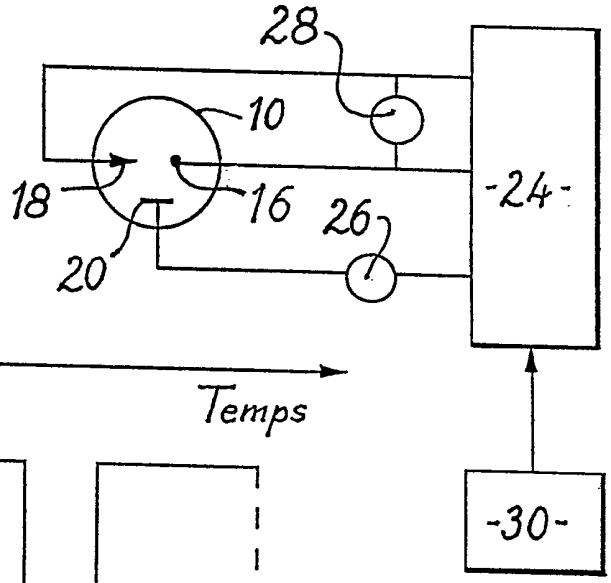
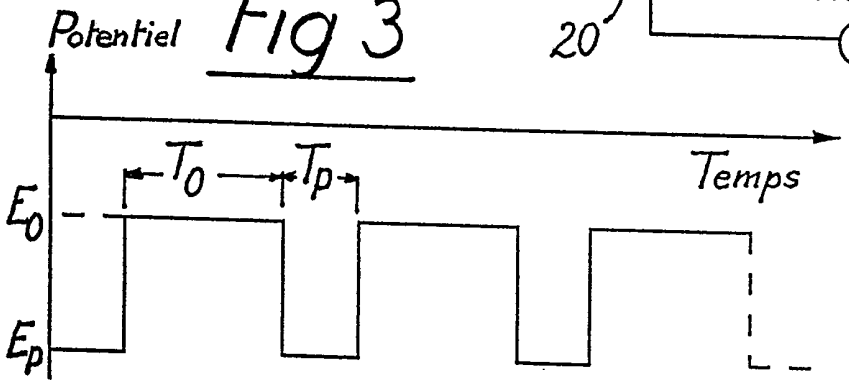


Fig 3



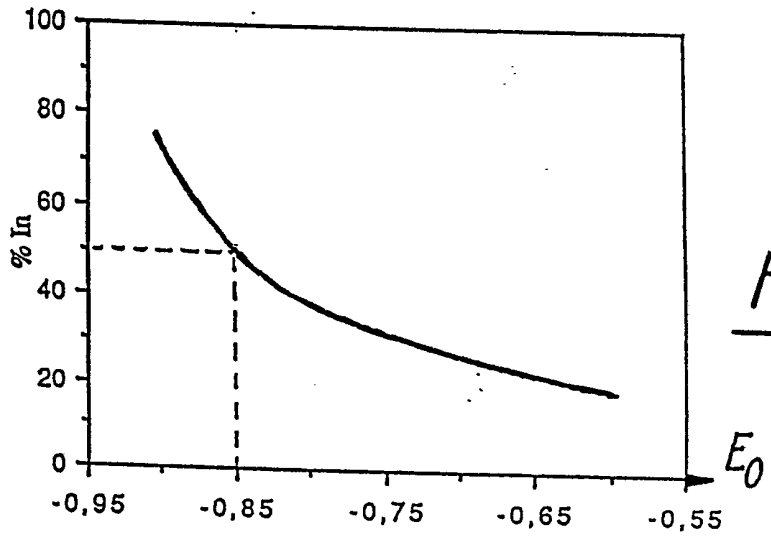


Fig 5

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

2668299
N° d'enregistrement national

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9013122
FA 452063

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
D,A	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 134, no. 7, juillet 1987, pages 1727-1729, Manchester, US; C.D. LOKHANDE: "Pulse plated electrodeposition of CuInSe2 films" * En entier *	1-4,8
D,A	US-A-4 581 108 (V.K. KAPUR et al.) * Colonne 4, ligne 16 - colonne 6, ligne 17 *	1,9-10
D,A	JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, vol. 19, 1989, pages 361-367, Londres, GB; D. POTTIER et al.: "Preparation of polycrystalline thin films of CuInSe2 by electrodeposition" * Paragraphe 3.1 *	1,6-7
A	THIN SOLID FILMS, vol. 186, no. 1, avril 1990, pages 113-128, Lausanne, CH; N. KHARE et al.: "Electrodeposition and heat treatment of CuInSe2 films" * paragraphe 3.2 *	1,2,4
A	THIN SOLID FILMS, vol. 128, 1985, pages 93-106, Lausanne, CH; G. HODES et al.: "Electroplated CuInS2 and CuInSe2 layers: preparation and physical and photovoltaic characterization" * Paragraphes 2,3.6 *	1,6,7,9

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

H 01 L
C 25 D

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
20-06-1991	DE LAERE A.L.C.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)