

Étude de la composition stœchiométrique des couches minces de CdTe élaborées par électrodéposition pour des applications photovoltaïques

D. SORO^{1,2*}, B. MARÍ² et B. AKA¹

¹ *Université d'Abobo-Adjamé, UFR-SFA, 02 BP 801 Abidjan, Côte d'Ivoire*

² *Departament de Física Aplicada-IDF, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022 València, Spain*

* Correspondance, courriel : donafologosoro@yahoo.fr

Résumé

Les couches minces de CdTe ont été préparées sur des substrats de Au / Al₂O₃ de dimensions d'environ (2×0,8 cm²), en utilisant la technique de l'électrodéposition. Les paramètres étudiés au cours de la croissance des films sont la durée du dépôt et la concentration du dioxyde de tellure. L'analyse de la composition chimique des films à l'EDS a révélé une bonne stœchiométrie (51,65% pour le cadmium et 48,35% pour le tellure) pour un mélange réactionnel contenant 2.10⁻¹ mol/L de chlorure de cadmium et de 4.10⁻⁴ mol/L de dioxyde de tellure. La morphologie des films a été examinée à la microscopie électronique à balayage et jugée satisfaisante.

Mots-clés : *CdTe, électrodéposition, élaboration, couche mince, morphologie.*

Abstract

Study of the stoichiometric composition of thin films of CdTe prepared by electrodeposition for photovoltaic applications

Thin films of CdTe were prepared on substrates of Au / Al₂O₃ cut in rectangular shaped (2×0,8 cm²) using the technique of the electrodeposition. The parameters studied during the film growth are the deposition time and the concentration of dioxide telluride. The analysis of the chemical composition of the films by EDS showed good stoichiometry (51.65% for cadmium and 48.35% for telluride) for a reaction mixture containing 2.10⁻¹ mol / L of cadmium chloride and 4.10⁻⁴ mol / L dioxide telluride. The morphology of the films was examined in the scanning electron microscopy and satisfactory.

Keywords : *CdTe, electrodeposition, elaboration, thin film, morphology.*

1. Introduction

Avec une bande interdite de 1.5 eV à la température ambiante, le tellure de cadmium (CdTe) est considéré comme un matériau convenable pour des applications photovoltaïques [1-4]. Des cellules solaires peuvent être préparées sous forme de couches minces, en utilisant différentes techniques d'élaboration du CdTe sur différents substrats [5-8].

Dans ce travail, nous allons présenter la procédure technologique de dépôt et l'étude de la composition stœchiométrique des couches minces de CdTe en fonction de la concentration du dioxyde de tellure. Dans cet article, on discutera aussi de la morphologie après traitement des échantillons par une solution saturée de CdCl₂ dans du méthanol.

2. Techniques expérimentales

Les couches minces du CdTe sont préparées en utilisant la technique de l'électrodéposition. Le dispositif expérimental utilisé est composé des éléments suivants :

- Un potentiostat / galvanostat dont la manipulation est pilotée par un ordinateur à l'aide d'un logiciel NOVA 1,7 qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie.
- Une cellule d'électrolyte, contenant le mélange réactionnel dans lequel trempent en parallèle trois électrodes : une électrode de référence (Ag/AgCl), une contre électrode en platine et une électrode de travail.
- un stabilisateur de température relié à la cellule électrolytique qui permet de réguler la température.
- un agitateur magnétique qui permet d'homogénéiser le mélange réactionnel.
- Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de solutions sources : la solution de chlorure de Cadmium (CdCl₂ · 2,5H₂O) comme source des ions cadmium (Cd⁺²) et la solution de dioxyde de tellure (TeO₂) comme source des ions tellure (Te⁺⁴). Les solutions utilisées ont une grande pureté chimique. Ces solutions ont été préparées à partir des poudres (réactifs solides) dissous dans l'eau bidistillée (comme solvant), selon les différentes concentrations désirées. Une balance avec une précision de ± 0,001g a été employée pour peser ces poudres.

Le bon choix de la méthode, la nature du substrat, sa propreté et son degré de perfection nous assure un bon dépôt des couches minces. Pour cela les substrats sont soumis successivement au processus de nettoyage comme suit :

- Dégraissage (nettoyage) pendant 10 min dans une eau savonneuse activé aux ultrasons (pour débarrasser les traces de graisse et d'impuretés accrochés à la surface de substrat).
- Lavage pendant 10 min dans un bain d'acétone activé aux ultrasons.
- Un deuxième lavage pendant 10 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons.
- Séchage des substrats à l'aide d'un séchoir à cheveux.

Notons au passage que le tellure est insoluble dans l'eau. Sa dissolution se fait en milieu acide concentré [9]. Ceci amène les Chercheurs à dissoudre ces précurseurs avec de l'acide sulfurique [10-12]. En conséquence l'électrodéposition du CdTe se fait souvent en milieu acide [13-21]. Toutefois elle peut se faire aussi en milieu basique [22,23]. La température du bain électrolytique est souvent comprise entre 70°C et 90°C [24-26]. Pour ce travail, nous avons choisi le milieu acide avec un pH = 3 et une température T = 70°C, car les films élaborés en milieu acide sont réputés être de meilleure qualité [27]. Le mélange réactionnel est bombardé avec un gaz inerte (N₂) pour le débarrasser du dioxygène [28]. La composition des films a été déterminée par EDS et la morphologie par microscopie électronique à balayage(MEB).

3. Résultats et discussion

3-1. Les voltamétries cycliques

Nous avons opté pour la méthode de dépôt par pulsion de potentiel appelée méthode à échelon de potentiel. Cette méthode est souvent rencontrée dans la littérature [29,30]. Les potentiels de dépôt ont été sélectionnés après avoir étudié le comportement électrochimique du mélange réactionnel par voltamétrie cyclique (*Figure 1*).

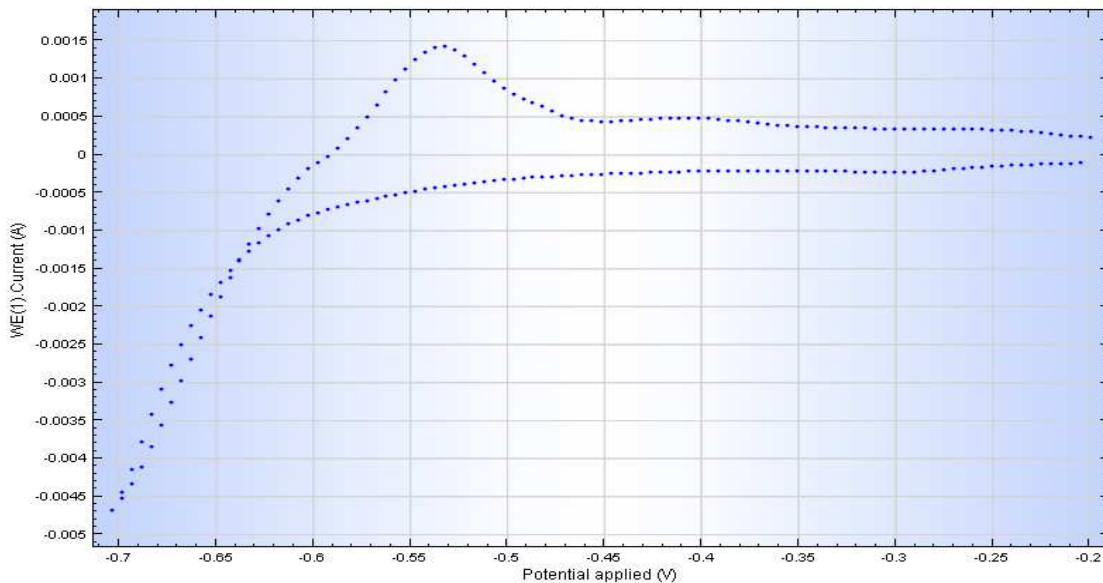


Figure 1 : Voltamétrie cyclique du mélange réactionnel constitué de $[TeO_2]=10^{-4} mol/L$ et de $[CdCl_2]= 0,2 mol/L$

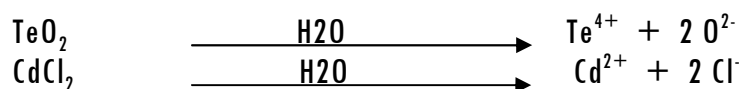
Les différents potentiels de dépôt à cet effet sont les suivants :

$E_1 = -0,4V$ pendant 15 secondes

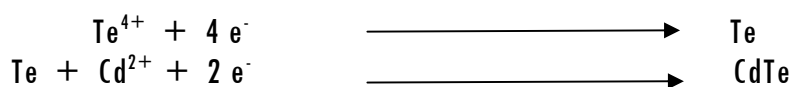
$E_2 = -0,65V$ pendant 120 secondes

$E_3 = -0,60 V$ pendant 120 secondes

Dans le mélange réactionnel, nous avons les réactifs (Te^{+4} , Cd^{+2}) issus de l'ionisation du dioxyde de tellure (TeO_2) et du chlorure de cadmium ($CdCl_2$) suivant les équations de dissociation suivantes :

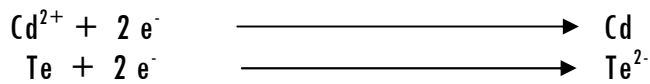


-0,4 volts correspond à l'enclenchement potentiostatique. Cette période dure pendant 15 secondes. Au cours de ce laps de temps, on assiste à la réduction des ions Te^{4+} en tellure métallique (Te). Il s'en suit la formation d'une première mince couche de CdTe.

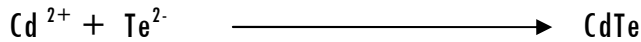


A -0,65 volts, c'est la réduction des ions Cd^{2+} en cadmium métallique (Cd) formant ainsi des centres de nucléation. Te peut également être réduit en ion Te^{2-} qui reste à l'interface.

Cette tension est appliquée pendant 120 secondes.



Enfin arrive la période où une tension de -0,6 volts est appliquée. Il y a redissolution du cadmium métallique conduisant à une réaction d'oxydoréduction entre le cadmium métallique et les anions Te^{2-} . On assiste alors à la formation de la deuxième couche de CdTe beaucoup plus importante que la première.



Ces différentes opérations sont répétées pendant toute la durée du dépôt. Il se forme ainsi une couche homogène et compacte.

3-2. Composition et morphologie des films

L'obtention d'une bonne stœchiométrie s'est bâtie autour de deux paramètres que sont la durée du dépôt et la concentration du dioxyde de tellure. Le pourcentage en tellure des films augmente progressivement avec la concentration du dioxyde de tellure (*Tableau 1*). La bonne stœchiométrie est atteinte lorsque le rapport $[\text{Cd}^{2+}] / [\text{Te}^{4+}]$ est environ égal à 500, précisément lorsque le mélange réactionnel est composé de $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L de chlorure de cadmium et $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de dioxyde de tellure.

Tableau 1 : Milieu réactionnel et composition stœchiométrique des films.

Série d'échantillon	[CdCl ₂] mol/L	[TeO ₂] mol/L	$\frac{[\text{CdCl}_2]}{[\text{TeO}_2]}$	Durée T(s)	Cd(%)	Te(%)
1 ^{ère} Série	0,2	$4 \cdot 10^{-5}$	5000	12700	97,33	2,67
2 ^{ème} Série	0,2	$4 \cdot 10^{-5}$	5000	13700	98,66	1,34
3 ^{ème} Série	0,2	$6 \cdot 10^{-5}$	3333,33	7200	88,84	11,16
4 ^{ème} Série	0,2	$8 \cdot 10^{-5}$	2500	12000	90,83	9,17
5 ^{ème} Série	0,2	10^{-4}	2000	7220	78,26	21,74
6 ^{ème} Série	0,2	$2 \cdot 10^{-4}$	1000	9000	60,37	39,63
7 ^{ème} Série	0,2	$2,2 \cdot 10^{-4}$	909,09	10800	62,15	37,85
8 ^{ème} Série	0,2	$2,6 \cdot 10^{-4}$	769,23	10910	57,38	45,43
9 ^{ème} Série	0,2	$3 \cdot 10^{-4}$	666,66	10800	54,57	45,43
10 ^{ème} Série	0,2	$3,6 \cdot 10^{-4}$	555,55	10910	52,30	47,70
11 ^{ème} Série	0,2	$4 \cdot 10^{-4}$	500	10920	51,65	48,35

Sur la *Figure 2* nous avons rapporté un spectre EDS de la 11^{ème} série. Les pics relatifs au Cd et au Te apparaissent clairement, les autres éléments sont dû au fait du substrat.

On a utilisé pour l'analyse de surface (la morphologie) des échantillons CdTe élaborés par électrodéposition, le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM) de type Joel- JSM 6300 opérant avec une tension d'accélération égale à 10 KV.

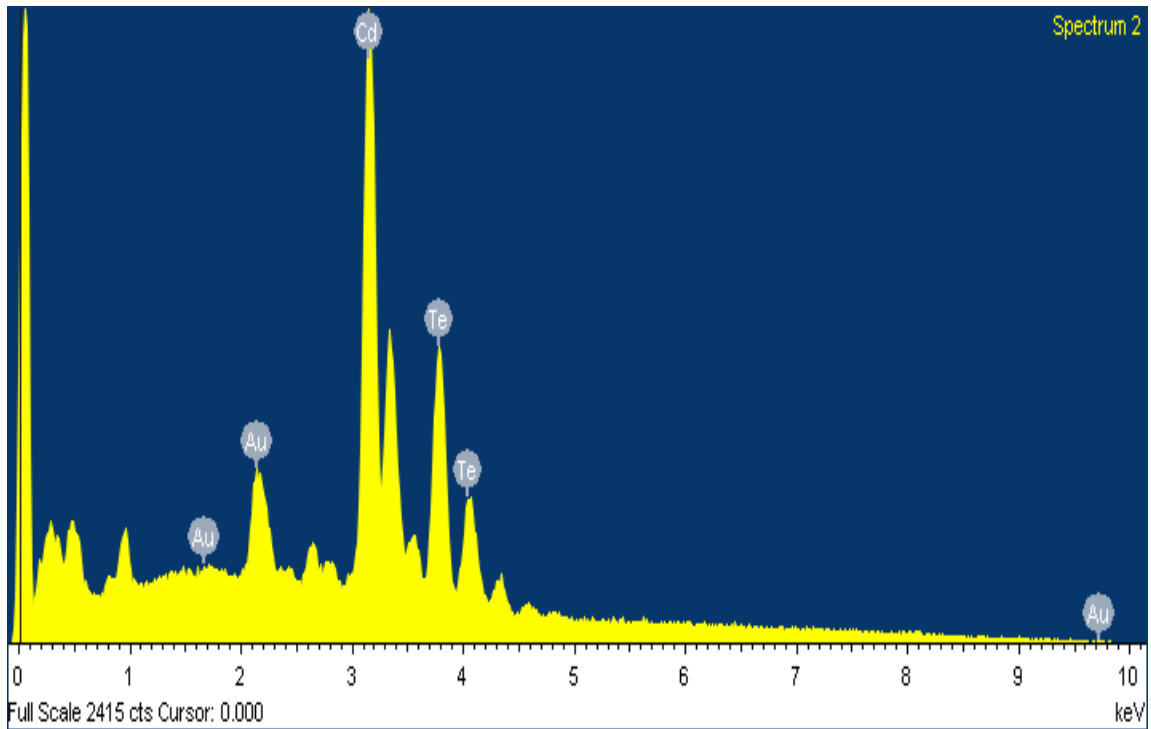


Figure 2 : *Spectre EDS typique d'un film CdS de la 11^{ème} série*

Les images SEM des films de CdTe déposés sont représentées sur les **Figures 3 et 4**. La morphologie des films est dépendante de la concentration du tellure.

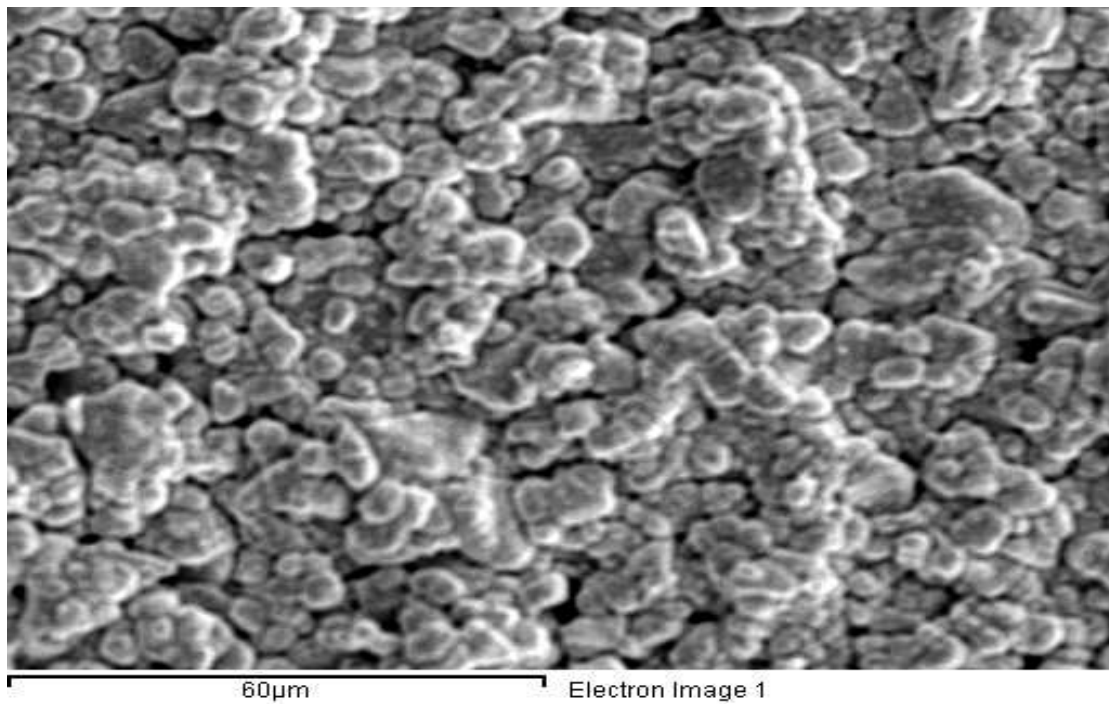


Figure 3 : *Image du MEB d'un échantillon de la 6^{ème} série*

Bien que les films déposés à des concentrations de tellurure différentes soient tous formés d'un empilement de grains, plus la concentration en tellurure est élevée, plus les grains perdent en volume et la couche devient compacte. En d'autre terme quand la concentration des réactifs est grande, la vitesse de croissance est élevée, la concentration des centres de nucléations augmente, donc l'élargissement de la taille des nucléis est limité et bloqué par les nucléis qui l'entourent, d'où l'affaiblissement de la taille des grains.

3-3 Le traitement avec le CdCl_2

Après traitement des échantillons par une solution saturée de CdCl_2 dans du méthanol et un recuit à 400°C dans l'air ou sous vide, un grand changement s'opère dans la forme et la taille des grains de CdTe (**Figure 4**). Il semble que le traitement CdCl_2 recristallise les couches de CdTe de telle manière que certains des petits grains se fondent ensemble tandis que quelques uns des grains plus gros se divisent en petits grains et se réorientent. Comme résultat une microstructure et une morphologie de CdTe totalement différente se créent (**Figure-4**).

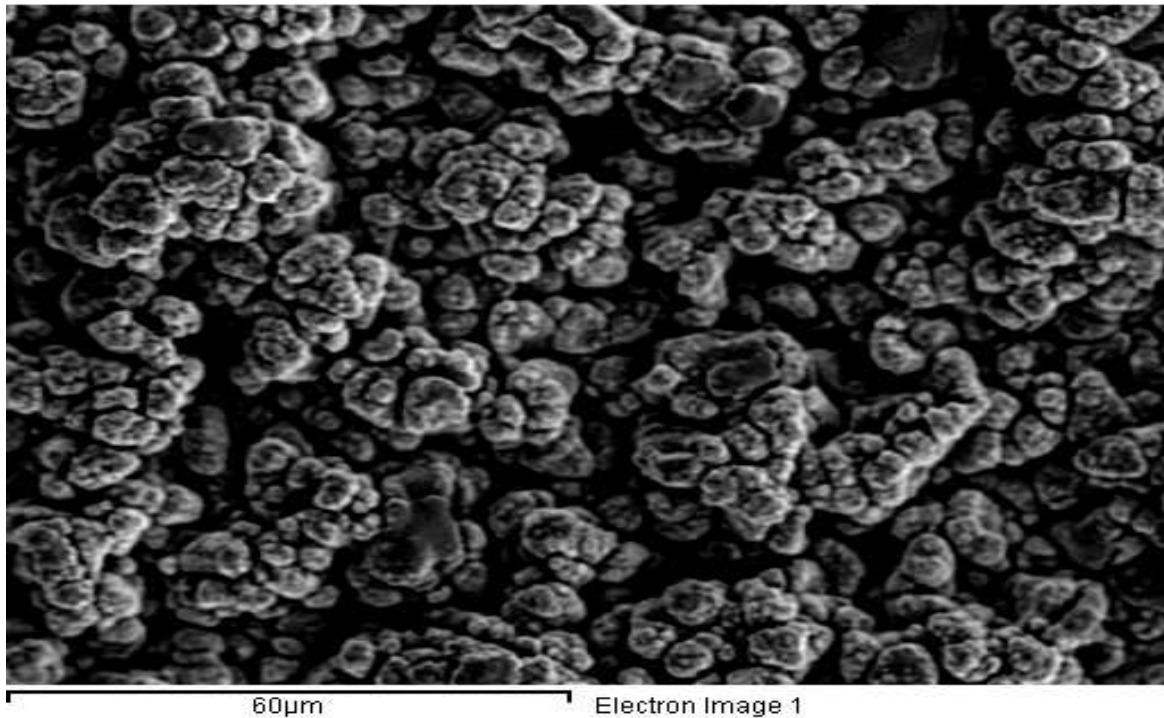


Figure 4 : Image MEB d'un échantillon de la 6^{ème} série, après traitement au CdCl_2 dans une solution saturée de méthanol

Une observation similaire est relevée dans la littérature [31]. Ce traitement est nécessaire indépendamment de la technique utilisée pour déposer CdTe. Si le traitement au CdCl_2 n'est pas effectué, le courant de court-circuit de la cellule solaire qui en résulte est très faible, il en est de même pour son efficacité [32]. Si ce processus est effectué dans l'air, certains oxydes sont formés sur la surface de CdTe. Ces oxydes doivent être retirés avant de faire le contact arrière et une gravure à l'acide ou à un nettoyage dans une solution de Br-méthanol est nécessaire [33].

4. Conclusion

Les investigations menées sur les films de CdTe élaborés par électrodéposition avec du chlorure de cadmium (CdCl_2) et du dioxyde de tellure (TeO_2) ont révélé une bonne stœchiométrie (51,65% pour le cadmium et 48,35% pour le tellure) lorsque le rapport $[\text{Cd}^{2+}] / [\text{Te}^{4+}]$ est environ égal à 500.

Le traitement des échantillons par une solution saturée de CdCl_2 dans du méthanol et un recuit à 400°C dans l'air ou sous vide opère un grand changement dans la morphologie des films. Ils deviennent plus homogènes et très peu rugueux, ce qui nous a permis de conclure que les films CdTe, élaborés par une technique simple telle que l'électrodéposition, peuvent servir pour des applications potentielles en optoélectronique et plus précisément en conversion photovoltaïque.

Remerciements

D. Soro remercie l'Ecole Normale Supérieure d'Abidjan pour la bourse qu'elle lui a octroyée. Ce travail effectué entre dans le cadre d'un projet financé par le Gouvernement Espagnol (projet MAT2009-14625-C03-03) et la Commission Européenne (NanoCIS projet FP7-PEOPLE-2010-IRSES, Ref. 269279).

Références

- [1] - B. Frederik, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, J. Appl. Phys. 48, p. 1596, 1977
- [2] - D.T. Rasulov and R. Akhmedov, Phys. State Sol. (a), 83, K211, 1984
- [3] - S.K. Das and G.C. Morris, J. Appl. Phys., 72, p. 4940, 1992
- [4] - V.P. Singh, O.M. Erickson and J.H. Chao, J. Appl. Phys., 78, p. 4538, 1995
- [5] - T. Litz, T. Behr, D. Hammel, A. Waag and G. Landwehr, J. Appl. Phys., 72, p. 3492, 1992
- [6] - C. Eiche, D. Meier, D. Sinerius, J. Weese, K.W. Benz and J. Honerkamp, J. Appl. Phys., 72, p. 6667, 1993
- [7] - Gil Yong Chung, Sung Chan Park, Kum Cho and Byung Tae Ahn, J. Appl. Phys., 78, p. 5493, 1995
- [8] - M. Soltani and M. Certier, J. Appl. Phys., 78, p. 5626, 1995
- [9] - http://en.wikipedia.org/wiki/Tellurium_dioxide
- [10] - S. Deivanayaki, P. Jayamurugan, R. Mariappan, V. Ponnuswamy, "optical and structural characterization of cdte thin films by chemical bath deposition technique", Chalcogenide Letters Vol. 7, No. 3, March (2010), 159 - 163
- [11] - Pingping Li, Shaopu Liu, Shuguang Yan, Xiaoqing Fan, Youqiu He, "A sensitive sensor for anthraquinone anticancer drugs and hsDNA based on CdTe/CdS quantum dots fluorescence reversible control", Published by Elsevier B.V, (2011)
- [12] - H.Y. Ueng, S.Y. Yang, J.C. Chou, Sens. Lett. 6 (2008) 992
- [13] - M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kroger, J. Electrochem. Soc. 125 (4) (1978) 566
- [14] - K. Sella, P. Boncorp, J. Vedel, J. Electrochem. Soc. 133 (12) (1986) 2043
- [15] - R.D. Engelken, T.P. Van Doren, J. Electrochem. Soc. 132 (12) (1985) 2910
- [16] - M.W. Verbrugge, C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 134 (12) (1987) 3104
- [17] - L.E. Lyons, G.C. Morris, D.H. Horton, J.G. Keyes, J. Electroanal. Chem. Interfacial

- Electrochem. 168 (1,2) (1984) 2043
- [18] - M. Takahashi, K. Uosaki, H. Kita, J. Appl. Phys. 55 (10) (1984) 3879
- [19] - E.A Meulenkamp, L.M. Peter, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 4077
- [20] - Daniel R. Johnson, "Microstructure of electrodeposited CdS/CdTe cells", Thin Solid Films 361- 362 (2000) 321- 326
- [21] - L.M. Peter , R.L. Wang, "Channel flow cell electrodeposition of CdTe for solar cells" , Electrochemistry Communications 1 (1999) 554–558
- [22] - Seungju Chun, Kang-Soo Han, Ju-Hyeon Shin, Heon Lee, Donghwan Kim , "Fabrication and characterization of CdTe nano pattern on flexible substrates by nano imprinting and electrodeposition" Microelectronic Engineering 87 (2010) 2097–2102
- [23] - K. Murase, H. Watanabe, T. Hirato, Y. Awakura, J. Electrochem. Soc. 146 (12) (1999) 4477
- [24] - L.A. Kosyachenko , X. Mathew , V.V. Motushchuk , V.M. Sklyarchuk, "Electrical properties of electrodeposited CdTe photovoltaic devices on metallic substrates: study using small area Au–CdTe contacts", Solar Energy 80 (2006) 148–155
- [25] - S.A. Gamboa P.J. Sebastian, X. Mathew, H. Nguyen-Cong, P. Chartier, A CdTe/PMeT photovoltaic structure formed by electrodeposition and processing, Solar Energy Materials & Solar Cells 59 (1999) 115-124
- [26] - N.W. Duffy , L.M. Peter , R.L. Wang , D.W. Lane , K.D. Rogers, "Electrodeposition and characterisation of CdTe films for solar cell applications", Electrochimica Acta 45 (2000) 3355–3365
- [27] - C. Lepiller, P. Cowache, J.F. Guillemoles, N. Gibsonb, E. OÈ zsan, D. Lincot, "Fast electrodeposition route for cadmium telluride solar cells" Thin Solid Films 361-362 (2000) 118-122
- [28] - Shu-Ying Yang , Jung-Chuan Chou , Herng-Yih Ueng , "Influence of electrodeposition potential and heat treatment on structural properties of CdTe films", Thin Solid Films 518 (2010) 4197–4202
- [29] - G.C. Morris, R.J. Vanderveen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 27 (1992) 305
- [30] - S. Sahu, U. Pal, A.K. Chaudhuri, V.V. Rao, H.D. Banerjee, Phys. Stat. Sol. A 114 (1989) 721
- [31] - A. Romeo, D.L. BaÈtzner, H. Zogg, A.N. Tiwari, "Recrystallization in CdTe/CdS, Thin" Solid Films 361-362 (2000) 420-425
- [32] - N. Romeo , A. Bosio , V. Canevari , A. Podesta , "Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells", Solar Energy 77 (2004) 795–801
- [33] - Romeo, N., Bosio, A., Tedeschi, R., Canevari, V., , "Growth of polycrystalline CdS and CdTe thin layers for high efficiency thin films solar cells". Mater. Chem. Phys. 66 (2000b)