

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N°



DOMAINE : Science de la Matière
FILIERE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : **ZIANE AFAF**

Intitulé

**Etude de l'effet de la température de recuit sur les
propriétés des couches minces de CuInSe_2
Par électrodéposition**

Soutenu le 27 / 06 /2018 devant le jury composé de :

Dr. Miloud Ibrir	Université de Mohamed Boudiaf-M 'sila	Président
Dr. Omar Meglali	Université de Mohamed Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Dr. Samir Hamrit	Université de Mohamed Boudiaf –M'sila	Examineur
Dr.AbdElhafid Mahroug	Université de Mohamed Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

REMERCIEMENTS

Avant tout je remercie "Allah" qui m'a donné la force, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Science de la nature et de la vie de l'Université de Msila .

*J'exprime mes remerciements en premier lieu à Monsieur Dr. **Omar MEGLALI** Maître de conférences à l'université de M'sila , pour m'avoir accueilli tout au long de ce travail. Je le remercie très sincèrement pour avoir dirigé mes travaux du mémoire et suivi de près et d'une manière continue cette étude.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **Miloud Ibrir** Maître de conférences à l'université de M'sila, pour avoir accepté de présider le jury .*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Hamrit Samir** et **Mahroug Abdelhafid**, Maîtres de conférences à l'université M'sila pour avoir accepté de rapporter ce travail.*

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire.

Sommaire

Chapitre I : Généralités sur l'énergie photovoltaïque & Etude bibliographique sur le CuInSe₂

I.1. Introduction

I.2. Les énergies renouvelables

I.3. Historique sur les cellules solaires

I.4. La cellule solaire.

I.4.1. Qu'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?

I.4.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

I.4.3. Les différents types de cellules solaires

I.4.3.1. Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces

a. La filière du silicium amorphe (a-Si)

b. La filière tellurure de cadmium/sulfure de cadmium (CdTe/CdS)

c. La filière chalcopyrite basée sur le Cu^{III}VI₂

I.4.4. La conception d'une cellule solaire constituée à base de CuInSe₂

I.4.4.1. Le substrat

I.4.4.2. La couche absorbante

I.4.4.3. La couche tampon

I.4.4.4 La couche d'oxyde transparent conducteur

I.5. Le matériau CuInSe₂, et ses propriétés

a) Le cuivre

b) L'indium

c) Le sélénium

I.6. Structure cristalline des ternaire de CuInSe₂

I.6.1. la structure Sphalérite ou Zinc-Blend (ZnS)

- I.6.2. structure chalcopyrite**
- I.6.3. Le diagramme d'équilibre ternaire Cu-In-Se**
- I.7. Propriétés électriques du CuInSe₂**
- I.8. Propriétés optiques du CuInSe₂**
- I.9. Les avantages de CuInSe₂ sous sa structure chalcopyrite**
- I.10. Conclusion**
- I.11. Références bibliographiques**

Chapitre II : Les Méthodes de dépôt & Techniques de Caractérisations

- II.1. Introduction**
- II.2. Définition d'une couche mince**
- II.3. Mécanisme de formation d'une couche mince**
- II.4. Procèdes de dépôt des couches minces**
 - II.4.1. Procédé physique**
 - II.4.1.1. La pulvérisation cathodique**
 - II.4.1.2. L'évaporation sous vide**
 - II.4.1.3. Le dépôt par ablation laser**
 - II.4.2 Procédé chimique :**
 - II.4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD**
 - II.4.2.2. Sol –gel**
 - II.4.2.3. L'électrodéposition**
 - II.4.2.3.1. Définition**
 - II.4.2.3.2. Principe de l'électrodéposition et la loi de Faraday**
 - II.4.2.3.3. Anode et cathode métalliques**
 - II.4.2.3.4. Co-électrodéposition de CuInSe₂**
 - II.4.2.3.5. Les avantages et les inconvénients de de l'électrodéposition**
 - II.4.2.3.6. Procédure Expérimentale**
- II.5. Techniques de Caractérisations**
 - II.5.1. Caractérisation structurale**

II.5.1.1. Diffraction de rayon X

II.5.1.1.1. principe

II.5.1.1.2. Exploitation des spectres DRX

II.5.2. Caractérisation optique

a) Calcul du gap optique E_g

II.6. Conclusion

Références bibliographiques

Chapitre III : Procédure expérimentale, résultats et discussion

III.1 Introduction

III.2. Caractérisation des films

III.2.2 Caractérisation structurale

III. 2.3 Caractérisation optique

III. 3. Conclusion

Références bibliographiques

Conclusion Générale

Liste des Figures et des Tableaux

Figures

Chapitre I :

Figure I.1 : Répartition des ressources de production d'énergie mondial [9]

Figure I.2 : Diagramme d'énergie des semi-conducteurs de type p et de type n (a) avant et (b) après la mise en contact des deux éléments de la jonction, décrivant la position des bandes de valence (E_{BV}) et de conduction (E_{BC}), les niveaux de Fermi (E_F) respectifs et l'énergie de bande interdite (E_g).

Figure I.3 : Diagramme d'énergie d'une jonction $p-n$ sous illumination (en situation de circuit ouvert). (1) absorption par le semi-conducteur d'un photon d'énergie $h\nu$; (2) création d'une paire électron-trou; (3) séparation des porteurs de charges; (4) collecte des porteurs.

Figure I.4: Les différents types de cellules solaires : (a) : cellule solaire à base de Si monocristallin; (b) : cellule solaire à base de Si polycristallin (c) : cellule solaire à base de Si amorphe (d) : cellule solaire à base de CdTe; (e) : cellule solaire à base de $CuInSe_2$; (f) : cellule solaire multijonction.

Figure I.5: Schéma simplifié d'une cellule solaire sous éclairage

Figure I.6: Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $CuInSe_2$

Figure I.7 : Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule à base de $CuInSe_2$

Figure I.8 : Structures cristallographiques du $CuInSe_2$. (a) Sphalérite (b) Chalcopyrite.

Figure I.9 : Les largeurs de bande interdite et les paramètres de maille a du CIS et certains composés chalcopyrite

Figure I.10: Diagramme d'équilibre ternaire du composé **Cu-In-Se** [31]

Figure I.11 : Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés pour la fabrication des cellules solaires en couches minces

Chapitre II : Les Méthodes de dépôt & Techniques de caractérisation

Figure II.1: les trois modes de croissance d'une couche mince [2]

Figure II.2: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [4]

Figure II.3 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

Figure II.4 : schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

Figure II.5 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser

Figure II.6 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

Figure II.7 : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M.

Figure II.8 : Diagramme de composition de phases pour le système CuInSe_2 , et références à l'intérieur. La valeur α sur l'axe des ordonnées représente le rapport entre les flux des ions en solution Se(IV) et Cu(II) . Valable pour une concentration en ions In(III) en excès.

Figure II.9 : Image photographique des substrats utilisés pour déposer les échantillons (ITO+Verre).

Figure II.10 : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des échantillons.

Figure II.11 : schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires.[15]

Figure II.12 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Chapitre III : Procédure expérimentale, résultats et discussion

Figure III.1: Diagramme de diffraction des rayons X du substrat d'ITO avant le dépôt.

Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X de la couche CuInSe_2 déposé sur le substrat de l'ITO pour température de recuit 200 C° .

Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de la couche CuInSe_2 déposée sur le substrat de l'ITO pour température de recuit 250 C° .

Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de la couche CuInSe_2 déposé sur

le substrat de l'ITO pour température de recuit 350 C° .

Figure III.5 : Variation des paramètres cristallins a et c en fonction de la température de recuit des couches élaborées.

Figure III.6 : Variation Le coefficient stœchiométrie en fonction de la température de recuit des couches élaborées.

Figure III.7 : Variation de la taille moyenne des cristallites C_s en fonction de la température de recuit des couches élaborées.

Figure III. 8: Variation de la distance interréticulaire du plan (112) d_{112} en fonction de la température de recuit des couches élaborées.

Figure III.9 : Ecart sur la position du pic dû à une contrainte

Figure III.11 : Variation du taux de texturation $R_{(112)}$ en fonction de la température de recuit des films élaborés

Figure .III.12 : Spectres de transmittance des couches $CuInSe_2$ pour différentes températures de recuit (a): 200, (b) : 250, (c): 350.

Figure III.13 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour différentes températures de recuit ; (a) : 200, (b) : 250, (c) : 350 °C

Figure III.14 : Variation de l'énergie de gap des films élaborés en fonction de la température de recuit

Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Type de conduction dans $CuInSe_2$ en fonction des rapports

Tableau I.2 : Les paramètres cristallins a et c , l'énergie de gap E_g et le rendement optimale des cellules solaires à bases de quelques matériaux ternaires et quaternaires.

Chapitre III :

Tableau III.1 : Variation en fonction de la température du recuit des distances réticulaires d_{112} , d_{220} et d_{116} , des paramètres cristallins a et c , du Coefficient stœchiométrie η , taux de texturation R_{112}

Tableau III.2 : Tailles des cristallites pour différentes températures de recuit.

Tableau III.3 : Evolution de l'énergie de gap en fonction de la température de recuit

Introduction générale

Introduction générale :

L'énergie est le pilier de l'économie et le confort d'une société moderne. Elle est aussi l'étincelle qui permet l'accomplissement de toute activité humaine. Les sources d'énergie sont diversifiées au cours du temps afin de satisfaire les besoins toujours accrus de l'industrie et des consommateurs. A l'heure actuelle, la plupart de la production mondiale d'énergie est essentiellement basée sur des combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon, uranium, etc.). Toutefois, les problèmes inhérents à l'utilisation de combustibles fossiles, tels que leur disponibilité limitée et les enjeux environnementaux, force l'humanité à chercher des sources d'énergie nouvelles et durables dans le temps pour assurer l'approvisionnement futur en énergie.

Les chercheurs ont pu développer une forme d'énergie nouvelle dite « énergie renouvelable ». Ces énergies renouvelables ont un immense avantage car elles sont d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes. Elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, CO₂. Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) qui se produit par des matériaux semiconducteurs. Malgré les principaux obstacles pour le développement du photovoltaïque dans le court terme (du fait que l'électricité photovoltaïque n'est pas encore au prix compétitif avec celui des méthodes conventionnelles), le photovoltaïque peut jouer un rôle important dans la transition vers un système d'approvisionnement énergétique durable pour le XXI^{ème} siècle, et il est susceptible de couvrir une partie importante des besoins d'électricité pour de plusieurs pays.

Parmi les semiconducteurs ternaires les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe₂, sous sa structure chalcopyrite. Le CuInSe₂ est un matériau semiconducteur de propriétés remarquables. Sa grande stabilité [1,2], son gap direct et son coefficient d'absorption élevé, permettent l'utilisation de ce matériau en films minces (1 à 2 micromètres), au lieu d'épaisses tranches de silicium massif (200 à 400 micromètres); ce qui représente un avantage économique considérable.

Notre but dans ce mémoire c'est d'élaborer des films CuInSe₂ par la technique d'électrodéposition, en utilisant deux électrodes, puis étudier l'effet de la température

de recuit sur les propriétés structurales et optiques des films préparés. Le choix de la technique (électrodéposition) a été dicté par la nécessité de fabriquer des couches minces CuInSe_2 avec des faibles coûts et avec des propriétés répondants aux critères photovoltaïques.

Ce mémoire est réparti en trois chapitres, commençant par une introduction générale et terminant par une conclusion

Le premier chapitre est consacré pour la présentation de quelques généralités sur l'énergie photovoltaïque, à la description des différents types de cellules solaires et à la présentation d'une synthèse bibliographique sur les propriétés structurales, optiques et électrique de CuInSe_2 .

Dans le second chapitre; nous présentons quelques techniques d'élaborations des couches minces de CuInSe_2 , et aussi nous allons rappeler brièvement le principe des équipements utilisés, durant ce travail, pour la caractérisation structurale et optique des couches élaborées.

Dans le dernier chapitre; nous présentons les principaux résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations.

Références Bibliographiques

- [1] O. Meglali, N. Attaf, A. Bouraiou, M. Saida, S. Lakehal. Vol. 37 : One-Step Electrodeposition Process of CuInSe₂: Deposition Time Effect . Indian Academy of Sciences. October 2014. pp. 1535–1542
- [2] S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, G. Mohan Rao. Effect of thickness and substrate temperature on structure and optical band gap of hot wall-deposited CuInSe₂ polycrystalline thin films . Physica B 365 (2005) p 93–101

Chapitre I

Généralités sur l'énergie
photovoltaïque & Etude
bibliographique sur le CuInSe_2

I.1. Introduction :

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs ternaires I-III-VI₂ de structure chalcopyrite, ont suscités un intérêt grandissant, manifesté par un nombre important de travaux de recherches. En effet, ce sont des matériaux prometteurs, et cela pour la variété de leurs propriétés physico-chimiques, électriques et optiques. Leurs grandes stabilités, leurs coefficients d'absorptions qui sont très élevés et leurs bandes interdites directes attribuent aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses pour les applications photovoltaïques. Le premier travail fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale des composés chalcopyrites a été publié par Hahn et al. en 1953[1].

Les premières applications de cellules solaires sont fabriquées à partir de Sélénium solide avec un rendement de conversion de (1%)[2]. En 1954, D.M. Chapin et al.[3] ont fabriqué la 1^{ère} cellule à base de Si monocristallin de rendement élevé (6%). Par la suite, les recherches sont orientés vers les semi-conducteurs en couches minces afin d'améliorer les rendements, réduire les coûts et assurer la fiabilité de la structure.

Parmi les matériaux utilisés, à coté de Si avec tous ses formes, le CdTe [4], le GaAs [5] ainsi que les matériaux chalcopyrites, particulièrement le CuInSe₂ (CISE), qui a attiré une attention particulière pour la conversion voltaïque [6].

Les études réalisées sur ce matériau obtenu par différentes méthodes d'élaboration, ont montré que la variation du rendement ainsi que de nombreuses propriétés physiques sont fonction des conditions de son réalisation. En effet, un rendement de 14% à été obtenu au moyen de l'hétérojonction n-CdS/p-CuInSe₂[7].

Dans ce chapitre on va décrire brièvement la conception des cellules solaires en couches minces à base de CuInSe₂ et on va présenter une synthèse bibliographique sur les propriétés structurales, optique et électriques de ce matériau.

I.2. Les énergies renouvelables:

Actuellement, le problème inhérent à l'utilisation des énergies non renouvelables, c'est leur disponibilité en quantité limitée et leurs effets nuisibles sur le plan

environnemental, ce qui a forcé l'humanité à rechercher des nouvelles sources d'énergie [8].

On considère qu'une énergie est renouvelable, toute source d'énergie qui se renouvelle assez rapidement pour être considérée comme inépuisable. On distingue plusieurs types de sources d'énergies renouvelables dont l'énergie solaire est la source la plus importante. La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte. Parmi ces conversions, la conversion photovoltaïque qui est considérée comme la plus jeune des énergies renouvelables parce qu'elle a l'avantage d'être non polluante, accessible, souple, fiable, silencieuse et n'entraîne aucune perturbation du milieu. Elles présentent aujourd'hui 14% environ de la production mondiale de l'énergie (voir Figure 1.1)

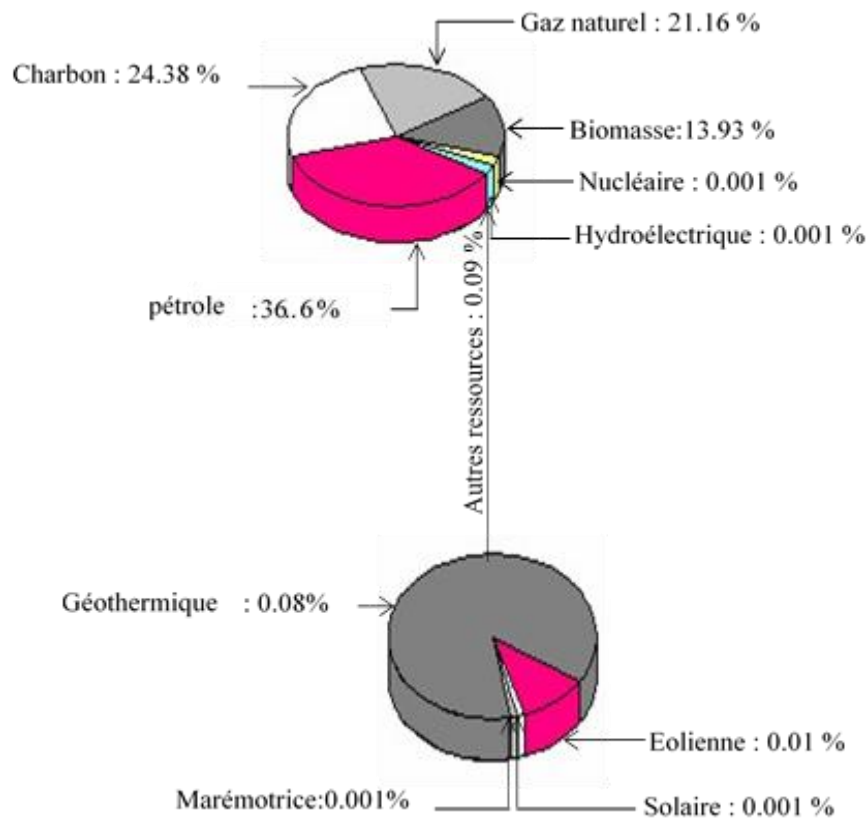


Figure 1.1 : Répartition des ressources de production d'énergie mondiale[9]

I.3.Historique des cellules solaires :

Quelques dates marquantes dans l'histoire du photovoltaïque :

1838: Le physicien français EDMOND BEQUEREL découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide: c'est l'effet photovoltaïque[10].

1875 : WERNER VON SIEMENS expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.

1954:Trois chercheurs américains mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale cherche des solutions pour alimenter ses satellites.

1958: Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point, les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques.

1985 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque en Australie.

1994:Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multijonctions à base deGaInP/GaAs (NREL, USA) .

1996:Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (EPFL, Switzerland) .

1998:Cellules en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se₂ atteignent un rendement de 19% (NREL, USA) .

2002: Le photovoltaïque installé dans le monde atteint 2000 MW .

2007:Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6.5 % (UCSB,USA) .

2008: Un rendement homologué de 5.9% sur une surface active de 2 cm² obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliqué (IAPP) de l'Université technique de Dresde (Allemagne).

2009 :

- Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6.1 % à base de PCDTBT et PC70BM (UCSB, USA),
- Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7.4 % à base de PBDDTT-CF et PC70BM (SolarmerEnergy Inc., University of California, University of Chicago, USA)[11].

I.4. La cellule solaire :

I.4.1. Qu'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?

Une cellule photovoltaïque ou photopile est un composant électronique qui est exposé à la lumière (photons) pour générer de l'électricité, c'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. L'électricité produite est fonction de la lumière d'irradiation. La cellule photovoltaïque produit un courant continu grâce au matériau semi-conducteur qu'elle contient[12].

I.4.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur les propriétés électriques des semi-conducteurs. Un semi-conducteur est caractérisé par une bande interdite (appelé le gap), laquelle représente la différence entre l'énergie de la bande de conduction et l'énergie de la bande de valence. Le niveau de Fermi est situé dans cette bande interdite. Ce dernier est fonction de la concentration des porteurs de charges. Il existe donc deux types de semi-conducteurs : les semi-conducteurs de type p, lesquels contiennent des défauts de type accepteur conduisant à la création d'un excès de trous dans la bande de valence. Dans ce cas les trous sont les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi est proche de la bande de valence ; et les semi-conducteurs de type n, qui sont dopés avec des défauts de type donneur, conduisant à la création d'un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction[13]. La mise en contact de ces deux semi-conducteurs de dopage différent forme donc une jonction p-n. Cet assemblage provoque la migration par gradient de concentration des porteurs majoritaires de chaque semi-conducteur de part et d'autre de la jonction. Ainsi, les électrons diffusent de la région n vers la région p et provoquent l'apparition d'ions chargés positivement du côté n. Inversement, les trous diffusent de la région p vers la région n, provoquant l'apparition d'ions

chargés négativement du côté p. Ces charges fixes et de signes opposés introduisent une différence de potentiel aux bornes de la jonction. La zone ainsi créée, où règne un champ électrique non nul, s'appelle zone de charge d'espace (ZCE). D'un autre côté, les niveaux énergétiques de Fermi qui étaient inégaux avant contact s'égalisent, ce qui provoque une courbure du diagramme de bande, introduisant une barrière de potentiel V à l'interface. Un schéma représentant les diagrammes énergétiques de deux semi-conducteurs avant et après leur mise en contact est représenté sur la (Figure I.2)[14].

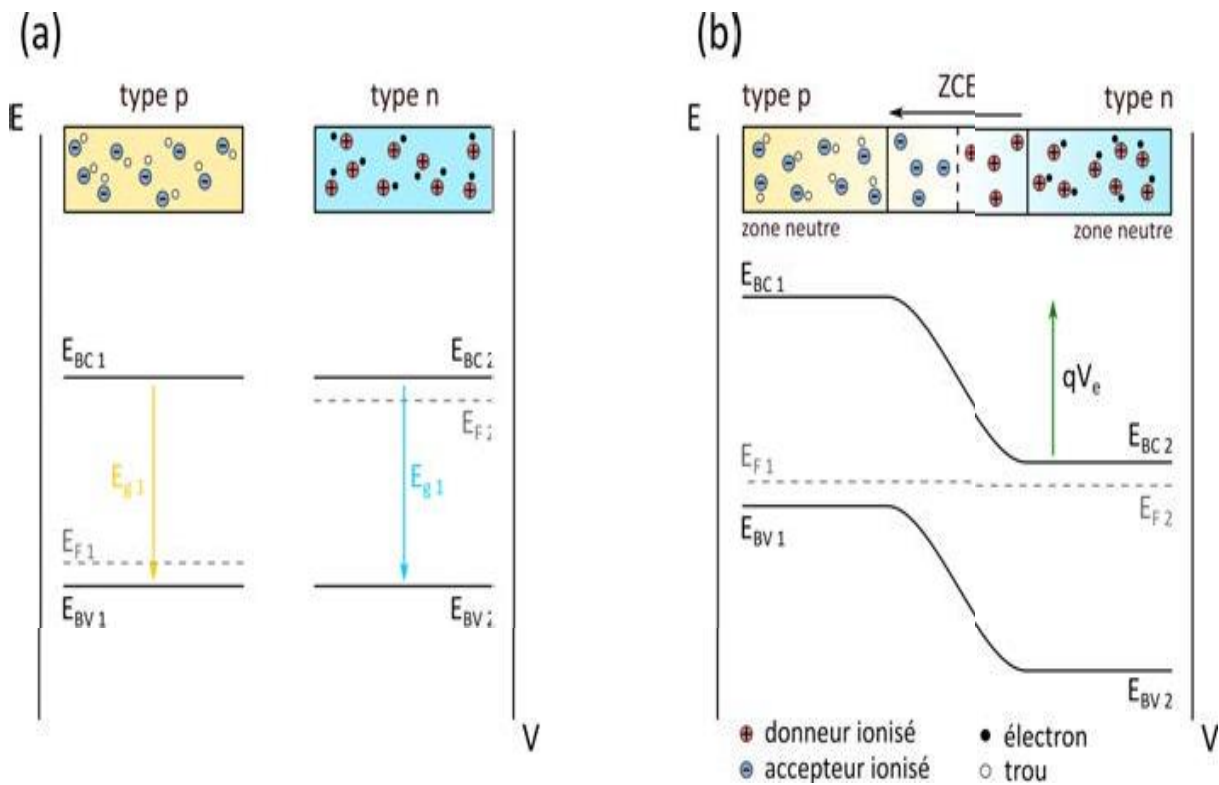


Figure I.2.: Diagramme d'énergie des semi-conducteurs de type p et de type n (a) avant et (b) après la mise en contact des deux éléments de la jonction, décrivant la position des bandes de valence (E_{BV}) et de conduction (E_{BC}), les niveaux de Fermi (E_F) respectifs et l'énergie de bande interdite (E_g).

Lorsque la jonction p-n est polarisée, il devient possible de contrôler l'énergie entre les niveaux de Fermi. Une polarisation en direct permet de diminuer la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs jusqu'à une valeur à laquelle les électrons dans la bande de conduction transitent du semi-conducteur de type n vers le semi-conducteur de type p (**Figure I.2.a**). Au contraire, une polarisation en inverse, augmente cette barrière de potentiel et inhibe le passage des électrons (**Figure I.2.b**). A l'obscurité, la caractéristique courant-tension $J(V)$ d'une jonction p-n est donc celle d'une diode idéale et l'équation qui régie son fonctionnement est l'équation (I.1)

$$J = J_0(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1) \dots\dots\dots (I.1)$$

où J_0 est la densité de courant de saturation, n est le facteur d'idéalité de la diode, k est la constante de Boltzmann, T est la température en degrés Kelvin et q la charge de l'électron. Le comportement décrit précédemment s'applique lorsque la jonction est placée dans l'obscurité. La **Figure I.3** montre le diagramme énergétique de la jonction placée sous éclaircissement. Les photons incidents, dont l'énergie $h\nu$ est supérieure à l'énergie de bande interdite E_g , sont absorbés par le semi-conducteur. L'excitation des électrons, qui résulte de cette absorption, entraîne une perturbation du système. Les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction en laissant des trous dans celle-ci. Dans le cas d'un semi-conducteur isolé, les charges recombinent les suites à la dés excitation des électrons. Mais dans le cas d'une jonction p-n, l'action du champ électrique et du gradient de concentration de porteurs de charge va permettre à une partie des électrons photo-générés de diffuser vers le semi-conducteur de type n avant de se recombiner. Le déplacement des électrons entraîne l'apparition d'un photo-courant (J_{ph}) de porteurs minoritaires, dont le signe est opposé à celui du courant de porteurs majoritaires. Sous illumination, l'équation de la densité de courant devient :

$$J = J_0(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1) - J_{PH} \dots\dots\dots (1.2)$$

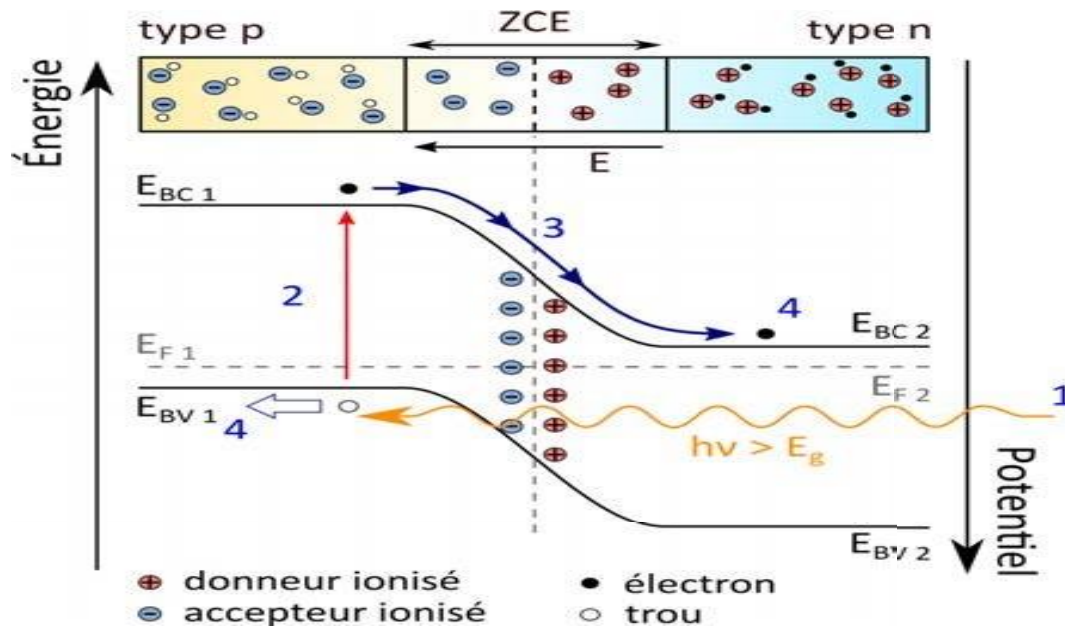


Figure.1.3 : Diagramme d'énergie d'une jonction p-n sous illumination (en situation de circuit ouvert). (1) absorption par le semi-conducteur d'un photon d'énergie $h\nu$; (2) création d'une paire électron-trou ; (3) séparation des porteurs de charges ; (4) collecte des porteurs.

I.4.3. Les différents types de cellules solaires :

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction ; c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky ; c'est à dire un contact métal semi-conducteur. Dans le marché industriel, ils existent quatre principaux types de cellules solaires à savoir (**voir Figure 1.4**) : les cellules monocristallines, les cellules polycristallines, les cellules à couches minces et les cellules organiques.

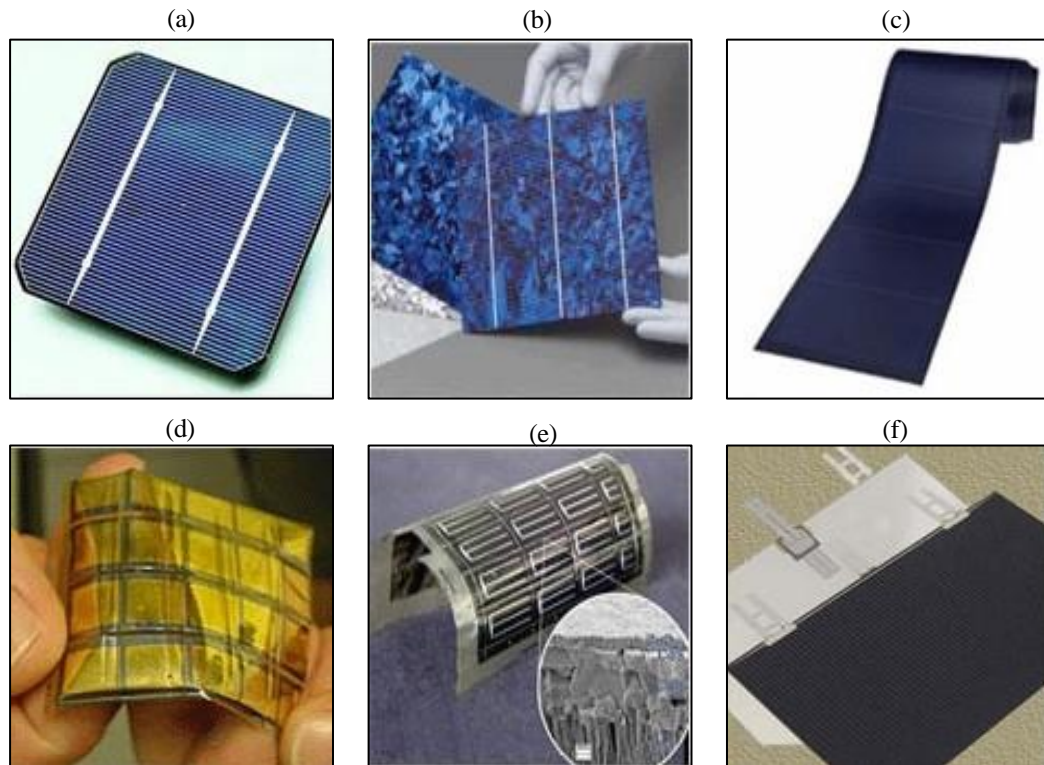


Figure 1.4 : Les différents types de cellules solaires : **(a)** : cellule solaire à base de Si monocrystallin; **(b)** : cellule solaire à base de Si polycristallin **(c)** : cellule solaire à base de Si amorphe **(d)** : cellule solaire à base de CdTe; **(e)** : cellule solaire à base de CuInSe₂; **(f)** : cellule solaire multijonction.

Depuis quelques années, une filière dite couche mince provoque un grand intérêt. Elle consiste à déposer le Si cristallin sur un support. Ces couches minces ont permis d'obtenir des rendements de conversion du même ordre qu'une cellule à matériau massif.

I.4.3.1. Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces :

Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières :

a. La filière du silicium amorphe (a-Si) :

Ces cellules sont composées d'un support en verre ou en matière synthétique sur lequel est déposée une fine couche de silicium, [15] processus ne nécessitant que très peu d'énergie. Bien que le rendement de telles cellules soit plus bas que celui des

cellules cristallines, ce qui est dû à la faible mobilité des porteurs de charge au sein de ces matériaux. Des cellules amorphes avec des rendements excédant les 8 % ont été réalisés [16].

b. La filière tellurure de cadmium/sulfure de cadmium (CdTe/CdS) :

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est à dire une bande interdite directe de l'ordre de 1.5 eV et une grande absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été l'une des premières étudiées (1960) [17]. En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe en 1972. Malgré des rendements excédant les 15 %, des problèmes non négligeables se posent, à savoir :

- a. La difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables ;
- b. Les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux ;
- c. La sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau ;

c. La filière chalcopirite basée sur le Cu^{III}VI₂ :

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopirites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques CuInSe₂/CdS par S. Wagner et coll de Bell Téléphone en 1974-1975 [18]. Actuellement la recherche est orientée vers l'utilisation des matériaux ternaires ou quaternaires pour ces applications. Des avancées remarquables ont été obtenues sur ces matériaux, la première étude est celle de S. Wagner, qui avait produit la première photopile de diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe₂) avec un rendement de 12,5%. Cette filière est donc devenue rapidement la filière couche mince de référence. Ces couches minces polycristallines de CuInSe₂ ont été largement étudiées, les résultats de recherche ont permis d'obtenir un rendement de conversion au-dessus de 17% [19].

I.4.4. La conception d'une cellule solaire à base de CuInSe₂ :

La cellule photovoltaïque ou cellule solaire est un composant électronique capable de fournir de l'énergie électrique s'il est éclairé convenablement. Le principe général de cette conversion lumière-électricité est le suivant : l'absorption de photons

d'énergie suffisante ($E > E_g$) par le semi-conducteur (couche absorbante) qui va générer des paires électrons-trous. Ces charges électriques sont séparées par le champ électrique interne créé au sein de la jonction et collectées entre une grille face avant et un contact ohmique réalisé face arrière de la cellule puis débitées dans la charge. La cellule photovoltaïque constitue ainsi un générateur électrique élémentaire. La (Figure I.5) représente une conversion directe de la lumière en électricité.

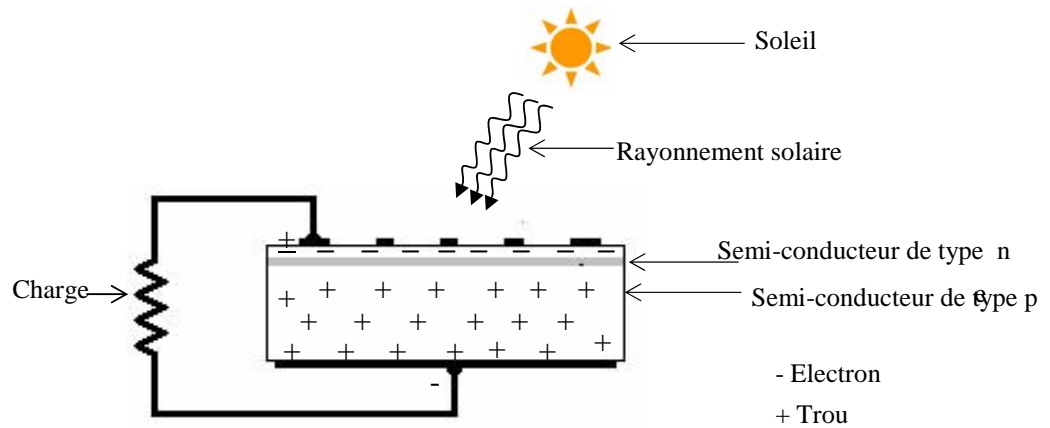


Figure 1.5: Schéma simplifié d'une cellule solaire sous éclairage

Les couches principales d'une cellule solaire à base de couches minces sont montrées sur la (Figure I.6) [20].

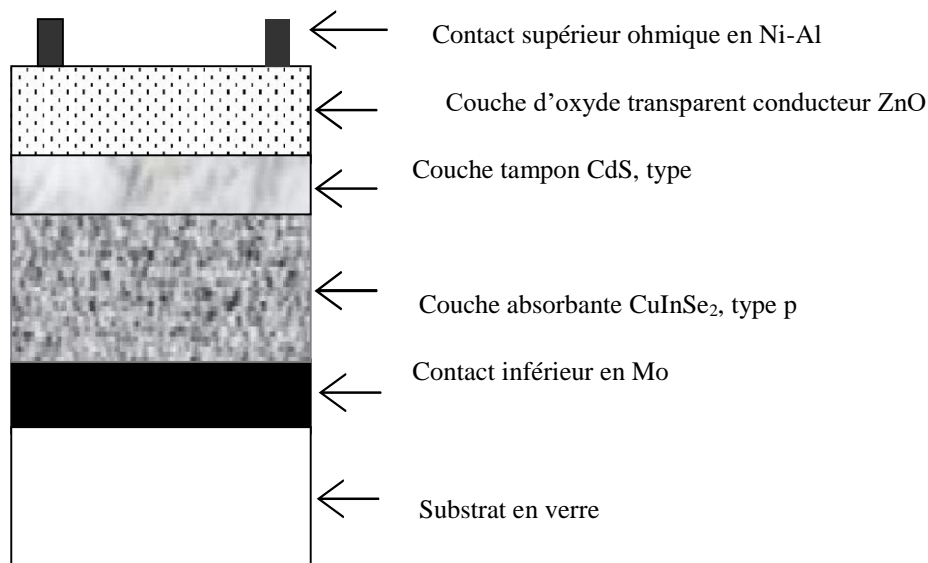


Figure I.6 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de CuInSe_2

I.4.4.1. Le substrat :

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches, dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Il doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques, qui le rendent apte à suivre toutes les étapes de fabrication de la cellule, sans en détériorer la qualité, tout en ayant un coût limité. Il existe trois catégories de substrat : le verre, les métaux, et les polymères. Le substrat le plus couramment utilisé est le verre sodo-calcique, qui présente toutes les propriétés requises.

I.4.4.2. La couche absorbante :

La couche absorbante doit présenter un coefficient d'absorption α élevé dans le domaine du visible. Il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1.4-1.6 eV. Sa conductivité électrique doit être de type p, et de l'ordre de 10^2 -(Ω .cm)⁻¹ [21].

I.4.4.3. La couche tampon :

Cette couche se trouve entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO). Une jonction photovoltaïque peut exister, si un contact couche absorbante/TCO est directement réalisé, mais son rendement sera limité par les facteurs suivants :

- L'inadaptation des bandes interdites.
- Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- Une bande interdite intermédiaire qui permet une transition souple entre celle du semi-conducteur et celle de l'TCO, avec une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV (**Figure I.7**).
- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p. De plus, afin d'éviter les effets liés aux fuites de courant, sa

conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$

.- Elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains[21].

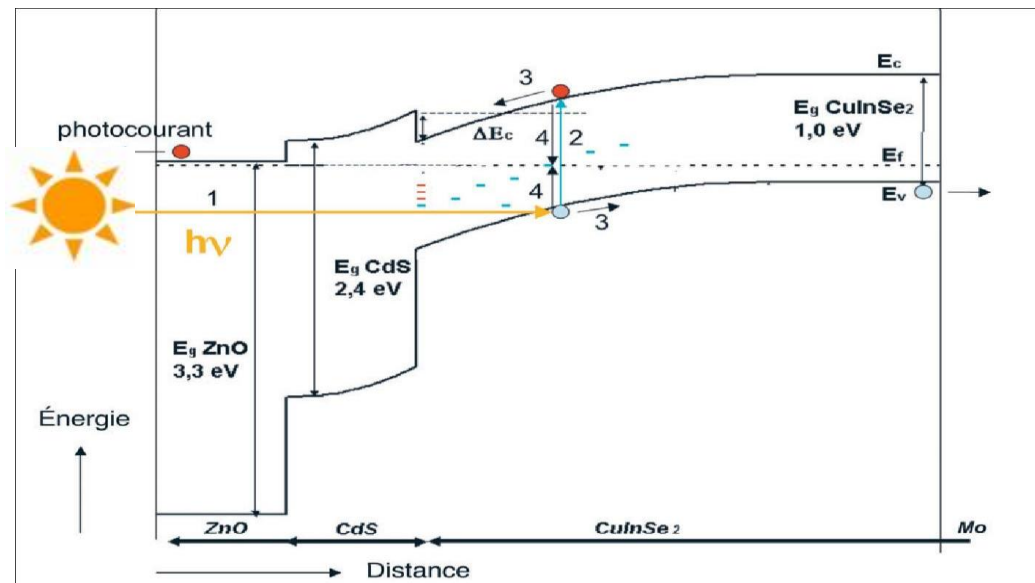


Figure I.7 : Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule à base de CuInSe₂

I.4.4.4. La couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) :

Cette couche doit être impérativement transparente, et conductrice comme son nom l'indique. Sa transmission doit être supérieure à 80%, dans le domaine du spectre solaire. La conductivité électrique de cette couche doit être supérieure à

$10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. [22]

Ces deux principales propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO₂, In₂O₃, et du ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, cependant leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et leurs dopages.

Généralement une première couche non dopée de ZnO est déposée, suivie d'une couche ZnO dopée en Al (ZnO:Al), ou de l'ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon plus épaisse[22] .

I.5. Le matériau CuInSe₂ et ses propriétés :

I.5.1. Composition du ternaire CuInSe₂ :

Le CuInSe₂ appartient à la famille des composés ternaires de forme cristalline chalcopyrite. Il est composé d'un métal de transition (le cuivre), d'un élément de troisième colonne (l'indium) et d'un chalcogène (le sélénium).

a) Le cuivre :

Le cuivre est un élément connu depuis des millénaires. Il tient son nom du latin cyprium et qui signifie bronze de chypre [23] . Le cuivre est un métal de transition de couleur rouge brun, malléable et ductile. C'est un très bon conducteur de chaleur et de l'électricité. Ce métal est principalement utilisé pour la réalisation des pièces de monnaie, des conducteurs électriques, des appareils thermiques, etc.

b) L'indium :

Il a été découvert par Reich et Richter en 1863[24]. Il tient son nom de la couleur bleu indigo de sa raie d'émission. L'indium est un métal mou de la troisième colonne de la classification périodique. Contrairement au cuivre, c'est un métal rare et peu abondant sur terre, ce qui constitue un obstacle au développement des nouveaux matériaux tels que le CuInSe₂. Par ailleurs il est très utilisé dans le secteur de télécommunication pour la fabrication des fibres optiques.

c)Le sélénium:

Le sélénium a été découvert par Jöns Jacob Berzelius en 1817 [25]. C'est un élément chimique de numéro atomique 34, de symbole Se. Ce troisième élément du groupe VI A (groupe des chalcogènes) est un non métal [26].

I.6. Structure cristalline des ternaire de CuInSe₂ :

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe₂ (noté généralement CIS ou CISE) appartient à la famille I-III-VI₂ des semi-conducteurs, il se cristallise sous deux formes allotropiques ; à savoir la structure sphalérite et la chalcopyrite (**Figure (I.8) (a-b)**).

I.6.1. La structure sphalérite ou Zinc-Blend (ZnS) :

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la (**Figure I.8.a**) . Dans cette structure les cations sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées [27].

Dans le cas du CuInSe₂, les cations Zn⁺² de la structure ZnS-blende sont remplacés par les deux cations Cu⁺ et In⁺³ et le soufre est remplacé par le sélénium. Différents agencements de ces cations conduisent à différentes structures de CuInSe₂ [28].

I.6.2. Structure chalcopyrite :

Dans le ternaire CuInSe₂ sous sa structure chalcopyrite (**Figure I.8.b**), chaque anion est entouré par deux cations de Cu et deux cations de In, et par conséquence, chaque cation est entouré par quatre anions, ce qui indique que la maille élémentaire primitive de la structure chalcopyrite de CuInSe₂ est constituée de huit atomes; deux atomes de cuivre, deux atomes d'indium et quatre atomes de sélénium [29].

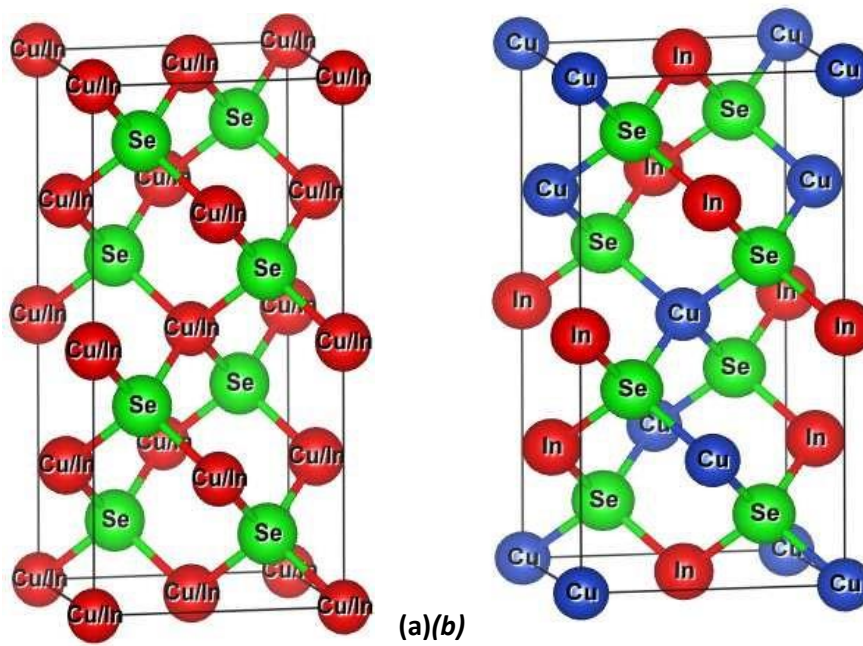


Figure (I.8) : Structures cristallographiques du CuInSe_2

(a) : Sphalérite ; (b) : Chalcopyrite.

D'autre part, l'énergie de gap dépend des paramètres de maille de la structure chalcopyrite[30].

En outre, pour les composés multinaires de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, les paramètres de maille a et c varient avec la composition x , en suivant la loi de Vegard. Ainsi, pour les chalcopyrites intégrant les atomes les plus petits (Ga au lieu de In et S au lieu de Se), la maille cristalline se contracte, donc le paramètre de maille a diminue et inversement pour les atomes les plus gros. De la même façon, les variations de composition ont une influence sur les valeurs de la bande interdite. Les énergies des bandes interdites varient entre 1.0 eV pour CuInSe_2 et 2.40 eV pour CuGaS_2 . Un exemple de ces variations est représenté sur la (Figure I.9), laquelle montre l'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille a , pour différentes chalcopyrites.

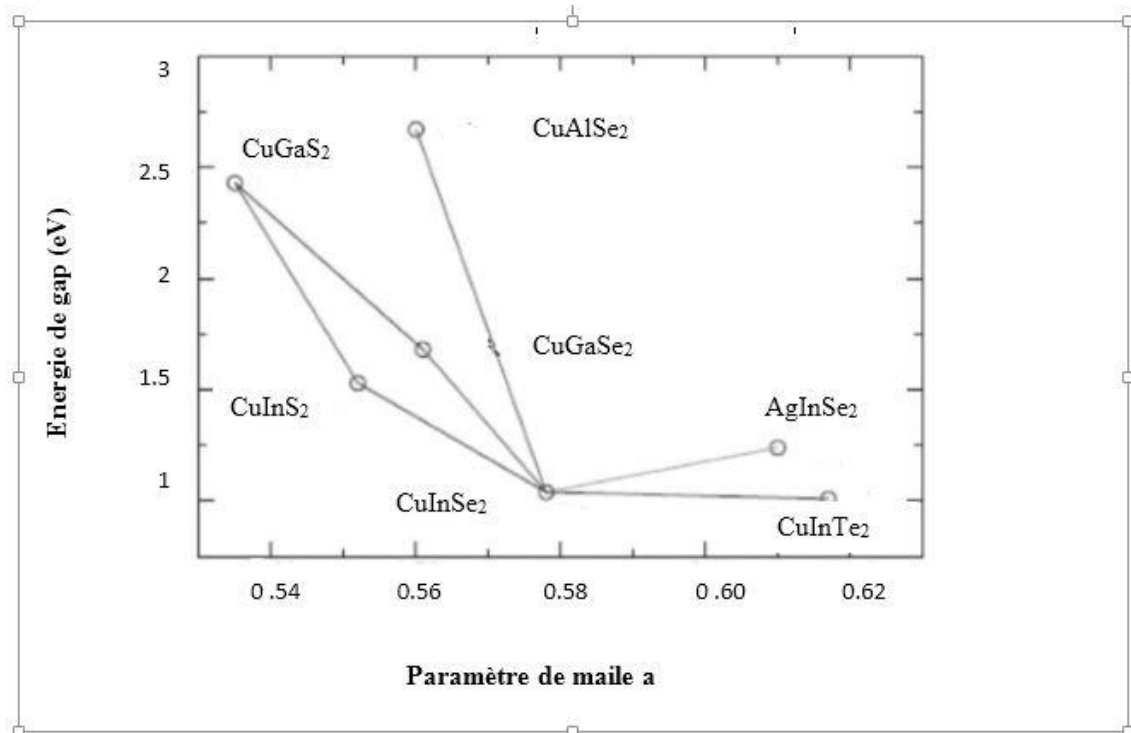
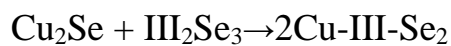


Figure I.9: Les largeurs de bande interdite et les paramètres de maille a du CIS et certains composés chalcopyrites

I.6.3. Le diagramme d'équilibre ternaire Cu-In-Se :

Basée sur la considération que le chalcopyrite Cu-III-Se₂ est le produit d'une réaction chimique obéissant à la loi de Dalton entre deux binaires Cu₂Se et III₂Se₃ suivant l'équation :



Les mécanismes de croissance des matériaux sont fortement influencés par la présence des différentes phases qui peuvent être formées par les éléments qui sont présents durant le processus de croissance. Pour le composé ternaire CuInSe₂, ces mécanismes de formation peuvent être discutés par le diagramme de phase ternaire Cu-In-Se (**Figure I.10**). Ce diagramme indique les phases d'équilibre

susceptibles de se former à partir des trois éléments Cu, In et Se à certaines températures et pressions .

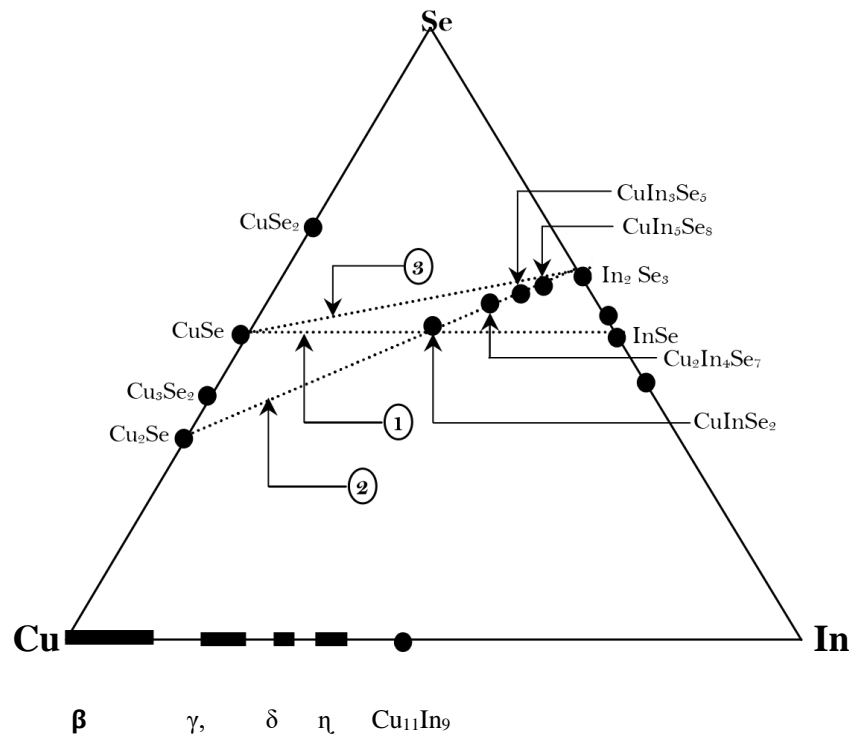


Figure I.10 : Diagramme d'équilibre ternaire du composé **Cu-In-Se**[31]

Dans ce diagramme, chaque élément du composé Cu-In-Se est placé sur le sommet d'un triangle et les phases binaires sont projetées sur les arêtes du triangle. A l'intérieur du triangle les composés ternaires (Cu-In-Se) sont positionnés suivant leurs stœchiométrie (CuInSe₂, Cu₂In₄Se₇, CuIn₃Se₅ et CuIn₅Se₈).

D'après ce diagramme, on note que les lignes qui relient, respectivement les phases CuSe à InSe (ligne 1) et la phase Cu₂Se à In₂Se₃ (ligne 2) se croisent au point qui correspond à la phase CuInSe₂. Par ailleurs, la ligne d'attache de la phase CuSe et In₂Se₃ (ligne 3) ne passe pas par le point CuInSe₂, ce qui indique que la réaction entre ces deux dernières phases ne peut pas donner lieu seulement à la phase ternaire CuInSe₂[32].

I.7. Propriétés électriques du CuInSe₂ :

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du CuInSe₂ notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau [33].

On peut réaliser avec ce semi-conducteur des homo-jonctions et des hétérojonctions. Autrement dit, ce matériau peut présenter une conductivité de type n ou p et ceci par excès ou manque de sélénium. D'autre part, le CuInSe₂ présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stœchiométrie.

Des recherches ont montré qu'en agissant sur le rapport $\frac{Cu}{In}$ et $\frac{Se}{Cu+In}$ on peut changer le type de conduction dans ce semi-conducteur. Le **Tableau I.1** rassemble les évolutions de type de conduction dans CuInSe₂ en fonction des rapports $\frac{Cu}{In}$ et $\frac{Se}{Cu+In}$ [34].

D'autres travaux ont montré que généralement les atomes de sélénium dans le CuInSe₂ se comportent comme des donneurs et conduisent ainsi à une conduction de type n. Les couches CuInSe₂ qui présentent un excès d'indium et qui contiennent des lacunes de cuivre sont généralement de type p

Tableau I.1. Type de conduction dans CuInSe₂ en fonction des rapports

$$\frac{Cu}{In} \text{ et } \frac{Se}{Cu+In} .$$

$\frac{Se}{Cu+In} > 1$		$\frac{Se}{Cu+In} < 1$	
$\frac{Cu}{In} > 1$	$\frac{Cu}{In} < 1$	$\frac{Cu}{In} > 1$	$\frac{Cu}{In} < 1$

Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité moyenne Ou Type n avec une résistivité forte	Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité forte Ou une Type n avec résistivité faible
--	--	--	--

I.8. Propriétés optiques du CuInSe₂ :

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière

Matériau	a (nm)	c(nm)	Eg(eV)	Rendement %

absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique, la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé.

CuGaSe₂	0.560	1.099	1.67	8.3
CuInS₂	0.551	1.106	1.53	11.4
Cu (In Al) Se₂	0.575	1.145	1.16	16.9
CuInSe₂	0.577	1.155	1.02	15.4
Cu (In Ga) Se₂	0.572	1.143	1.12	18.8

Le CuInSe₂ se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS, etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus de 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible et le proche infrarouge (**Tableau I.2**) [35].

Tableau I.2 : Les paramètres cristallins a et c, l'énergie de gap E_g et le rendement optimale des cellules solaires à bases de quelques matériaux ternaires et quaternaires.

Le coefficient d'absorption de CuInSe₂ est plus élevé par rapport aux autres matériaux (CdTe, GaAs, a-Si : H, mono- Si et CdS) plus grand que $3.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine du visible et du proche infrarouge (**Figure I.11**).

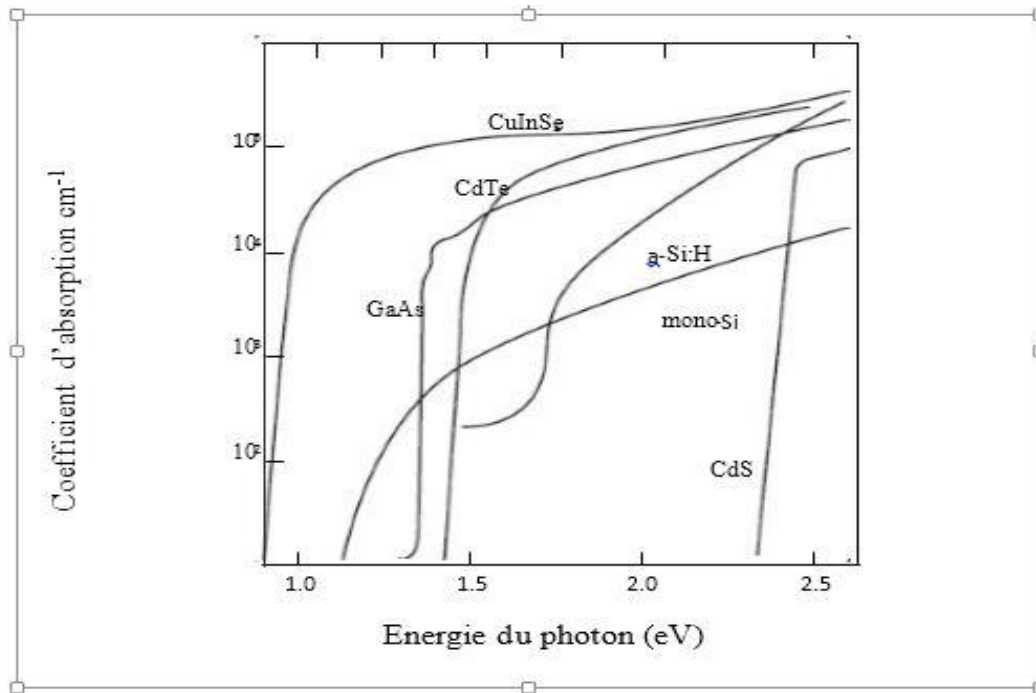


Figure I.11 : L'évolution du coefficient d'absorption de quelques matériaux en fonction de la longueur d'onde utilisés pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [36].

De plus, le CuInSe₂ a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.04 eV. Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α est comme suit:

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta (h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{(I.3)}$$

Avec β , une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E l'énergie d'irradiation. Le gap optique du CuInSe₂ est une fonction aussi de la température, il peut être décrit approximativement par la relation suivante :

$$E_g(0) - E_g(T) = \left(\frac{\delta T^2}{T + \beta} \right) \dots \dots \dots \text{(I.4)}$$

Où $E_g(0)$ est le gap à 0 K et β est un paramètre du même ordre que la température.

I.9. Les avantages de CuInSe₂ sous sa structure chalcopyrite :

On compte trente-six composés ternaires chalcopyrites connus, qui sont des combinaisons des éléments chimiques suivant : (**A** = Cu, Ag, Au). (**B** = Al, Ga, In) et

(C = S, Se, Te). En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs de charges et des gaps optiques qui varient entre 1eV pour le CuInTe₂ jusqu'à 3.5 eV pour le CuAlS₂ [37].

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe₂ dans sa structure chalcopyrite est un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques, ce qui dû à ses caractéristiques, notamment :

- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans la gamme du spectre solaire.
- Ses propriétés électrique et optique qui sont variables en fonction des conditions de son préparation et des techniques d'élaboration. Ceci permet d'utiliser ce semi-conducteur comme matériau de base dans la fabrication des composants électroniques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques [38].
- La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) et de son gap sans avoir besoin de les doper par des atomes étrangers [39].
- La possibilité de fabrication des homojonctions et des hétérojonctions à base de ces couches
- Leur insensibilité aux joints de grains, contrairement à la cellule solaire à base de silicium

I.10.Conclusion :

Ce chapitre est partagé en deux parties, en premier lieu nous avons présenté un aperçu sur l'historique de l'énergie photovoltaïque, le principe de base de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Cette étude bibliographique nous a permis de spécifier le semi-conducteur le plus promoteur pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le désiliniure de cuivre et d'indium CuInSe₂ sous sa forme chalcopyrite. En second lieu nous avons présenté les propriétés fondamentales de ce matériau, ainsi que les propriétés structurales, optique, électrique et quelque avantage de ce matériau

Références du chapitre I

- [1] A. Neisser, " Gallium as an isovalent substitution in CuInS₂ absorber layers for photovoltaic applications", Institut Hahn-Meitner p. 5 (2001).
- [2] Aissaoui, O. Caractérisation cristallochimique et propriétés optoélectroniques des matériaux chalcopyrites à base de cuivre. ThèseMagister, Univ.Baadji Mokhtar. Annaba. (2006).
- [3] D. M. Chapin, C. S. Folle rand G. L. Pearson, J. App. Phys 25, 656(1954).
- [4] N. Romeo, A.Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, v. Canevari and D. Leone, 14thEuropien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2351 (1997).
- [5] A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, A. Laugier. 14thEuropien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1752(1997).
- [6] S. Nishiwaki, A. Ennaoui, S. Schuler, S.Siebentritt, M. Ch. Lux-Steiner, Thin. Solid. Films, (431-432) 296-300(2003)
- [7] . K. Mittchell, C. Berspacher, J.Ermer and D.Pier, Proc. 20thPhotovoltaicspecialistConference, Las Vegas, 1384 ,1988A.
- [8] Bouraoui. ÉlaborationetCaractérisation des Couches MincesCuInSe₂ par Électrodéposition.Thésedoctorat, UnivMentouri - Constantine. (2009).
- [9] L. Abassi, F. Gaglian, A. Manero, J. Rodriguez, M. Sheeran,Projet dedeuxième année, Ecole Nationale des ponts et chaussées (2005).
- [10] Ed. Becquerel, C.R. Acad. Sci., (1839).
- [11] Meglali, O., " Etude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physicochimiques des couches minces CuXY₂ (X :Al, In ; Y :Se, Te)".thése.doctorat .Univ.costantine 1. (2014).
- [12] Hamideche, L. S. Etude des propriétés du matériau ternaire CuInSe₂à base de Cu de la famille des chalcopyrites Cu-III-VI₂. thése.doctorat.Univ.BaadjiMokhtar.Annaba. (2012)
- [13] Jorge Ivan Posada Parra. Optimisation d'un procédé hybride de copulvérisation/évaporation pourl'obtention de cellules solaires à base deCu(In,Ga)Se₂. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. UniversitéPierre et Marie Curie - Paris VI, (2015)

- [14] .F.TSIN. Développement d'un procédé sur grande surface d'électrodépôt d'oxyde de zinc comme contact avant transparent et conducteur de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂. paris: Univ. Pierre et Marie Curie. paris .(2016).
- [15] P. Pernet, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne (2000).
- [16] B.V. Roedern, Proc. of the NCPV and Solar Program Review Meeting 552.(2003)
- [17] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3>.
- [18] A.H. Moharram, M.M. Hafiz, A. Salem, Appl. Surf. Sci. 172 N 61- 67.. (2001).
- [19] Kohara and Al., Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona1274.(1997).
- [20] Daranféd, O. Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄. thèse de doctorat. (2013).
- [21] Larbah, Y. . Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS.Thèse de Magister. (2011).
- [22] S. Reguieg, Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, , p 6 (2012)
- [23] ktf-split [En ligne] [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur <http://www.ktfsplit.hr/periodni/fr/cu.html> .
- [24] ktf-split [En ligne] [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur <http://www.ktfsplit.hr/periodni/fr/in.html> .
- [25] ktf-split [En ligne] [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.ktfsplit.hr/periodni/fr/se.html>
- [26] wikipedia.org.2 /05/2018 /17.48.) .
- [27] kartout, S. Propriétés physiques des composés ternaires élaborés par dépôts séquentiels des éléments (Cu/Ga/Se).ThèseMagister, Univ, 20 aout 1955-skikda. (2008).
- [28] Yassine, H. Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Cu(In,Ga)Se₂. thèse magister, Univ Ferhat Abbas –Setif 1. (2014)
- [29] Memdouh, Y. A. Elaboration Et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par Electrodeposition (Effet De Recuit). magister, Univ.ZianeAchour-djelfa. (2015)

- [30] K. Zeaiter, Y. Llinares, and C. Llinarès, "Structural and photoluminescence study of the quaternary alloys system CuIn(S_xSe_{1-x})₂," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, pp. 313–329, Mar. (2000).
- [31] D. Soubane, "Élaboration et caractérisation des films absorbeurs I-II-VI₂ {CuInSe₂, CuInS₂, CuIn(Se,S)₂ et Cu(In,Ga)Se₂}, Film Buffer I-VI CdS et Nano Fenêtre Optique ZnO, Destinés à la fabrication des cellules solaires à faible coût de revient", Thèse Doct., Univ. Ibn Zohr Agadir Maroc p.46(2007).
- [32] O.Tesson, M.morsli, A.Bonnet, V.jousseume, l.Gattain, G.Massé, *optical Materials*, (1998)
- [33] S.Agilan, D.Mangalaraj, sa.K.Narayandass, G. Mohan Rao, *Physica. Physica B* 365 93–101(2005).
- [34] Ali Hussain Reshak, PhDthesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India(2005).
- [35] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev.*, B 29 (1984) 1882.
- [36] Eveline Rudigier. Phase transformations and crystalline quality of CuInS₂ thin films, these de doctorat, p27.(2004).
- [37] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Sol.*
- [38] C. Rincon, R. Marquez, *J. Phys. Chem. of Sol*, 60 (1999) 1865.
- [39] K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin Film Solar Cells*, New York: plenum p.417. (1983)

Chapitre II

Techniques générales
de dépôt de couches

CuInSe_2

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons quelques techniques d'élaborations des couches minces de CuInSe₂ et aussi nous allons rappeler brièvement le principe des équipements utilisés, dans ce travail pour les caractérisations structurale, optique et électrique des échantillons de CuInSe₂.

II.2. Définition d'une couche mince :

Par principe, la couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une de ses dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de (l'ordre de l'Angstrom) et que cette faible distance entre les deux interfaces, entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques de ce matériau [1] .

II.3. Mécanisme de formation d'une couche mince :

- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit :
- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et elles sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- Arrivent dans des sites favorables et elles créant des amas (clusters) qui iront en se développant.
- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.
- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils s'atteignent une densité de nucléation dite la saturation.[2]

Dans le cas de la croissance d'une multicouche polynucléaire, cas concernant l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation: la nucléation bidimensionnelle **2D** et la nucléation tridimensionnelle **3D** (**Figure II.1**). Pour chaque modèle de nucléation, deux types peuvent être distingués :

- La nucléation instantanée : dans ce type, tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition.
- La nucléation progressive : pour ce type, le nombre de nucléi formés à la surface n'est pas à saturation et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de la déposition.

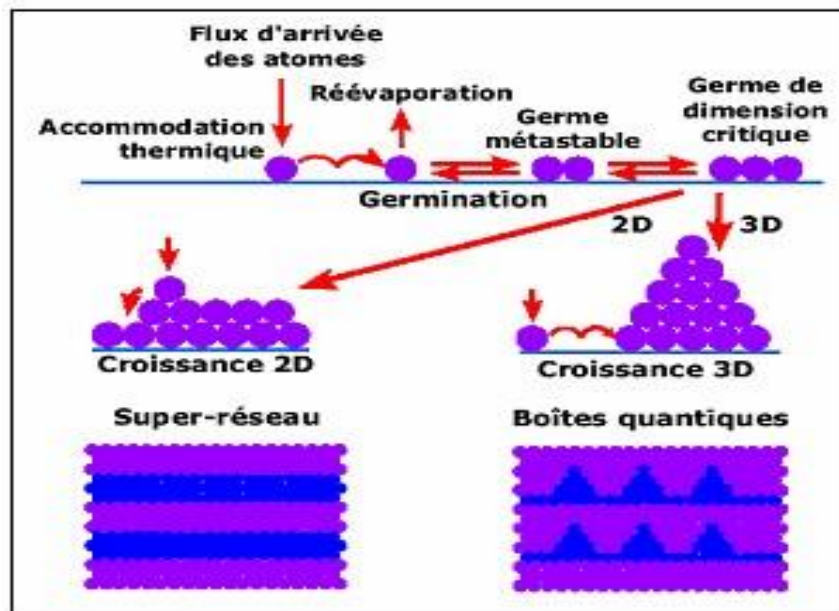


Figure II.1 : Les trois modes de croissance d'une couche mince[2]

II.4.Procèdes de dépôt des couches minces :

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la (**Figure II.2**). La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs (pulvérisation). L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur **PVD** (en anglais :

physical vapor deposition). La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. **CVD** (en anglais : Chemical vapor deposition)[3].

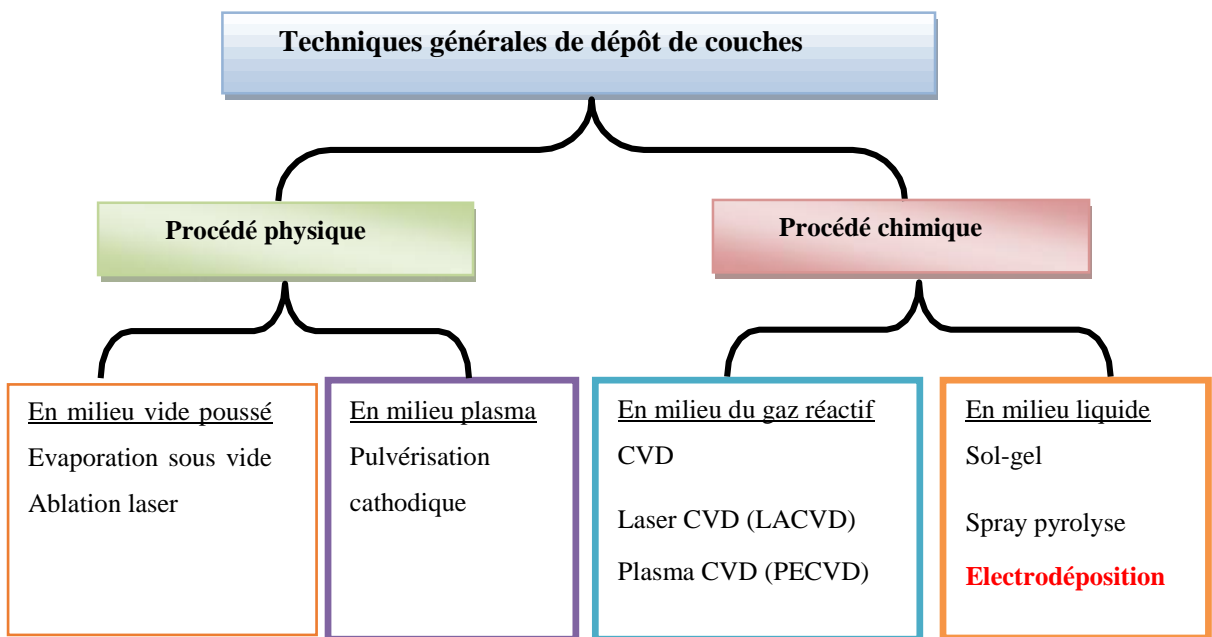


Figure II.2 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces[4] .

II.4.1.Procédé physique :

II.4.1.1.La pulvérisation cathodique :

Cette technique est souhaitable pour déposer des couches CuInSe₂ sur des larges surfaces. Dans cette technique, le CuInSe₂ à déposer appelé matériau cible est introduit dans une enceinte à vide, sous forme d'une pastille de quelques millimètres d'épaisseur (poudre) ou bien sous forme d'un lingot. Son principe consiste à arracher des atomes de Cu-In-Se par l'intermédiaire d'un plasma. Ce plasma est obtenu grâce à une décharge électrique dans un gaz à faible pression .

Ce gaz est généralement de l'argon. Les ions du gaz constituant le plasma sont accélérés vers la cible par l'intermédiaire du potentiel appliqué, bombardant ainsi la cible et éjectent des atomes de cuivre, d'indium et de sélénium. Ces atomes sont éjectés dans toutes les directions de l'espace et une partie va se déposer sur un substrat placé au-dessus de la cible pour constituer une couche Cu-In-Se. La couche obtenue est soumise par la suite à des traitements thermiques adéquats qui permettent d'obtenir la phase CuInSe₂ (Figure.II.3) [5].

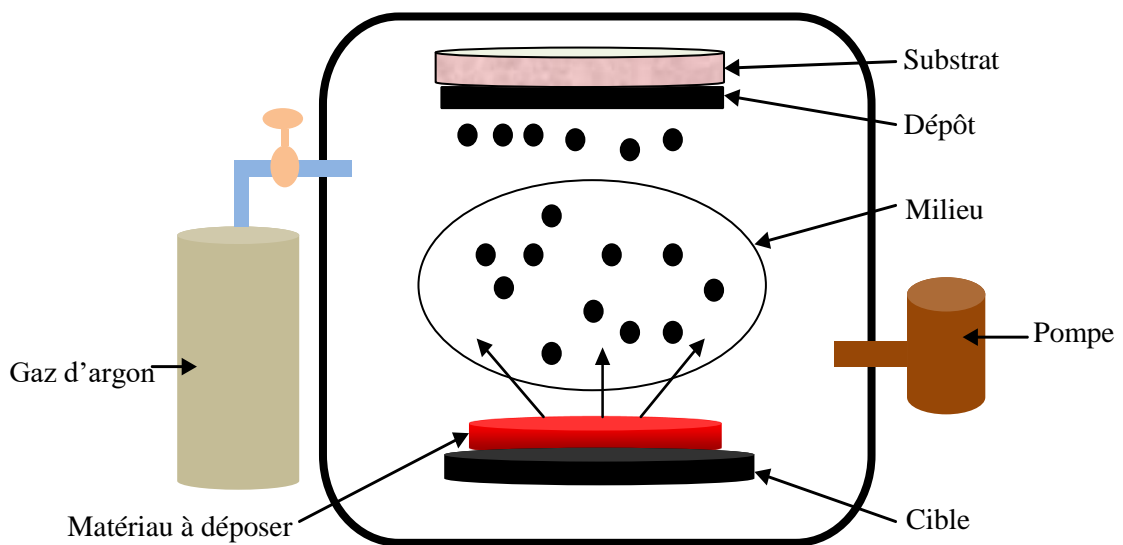


Figure.II.3 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

II.4.1.2.L'évaporation sous vide :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule le matériau à déposer jusqu'à son évaporation. Le matériau à déposer est placé dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt des métaux. La température d'évaporation du métal à déposer étant inférieure à la température de fusion du creuset. Le schéma de principe de cette technique est représenté sur la (Figure II.4). Pratiquement, pour améliorer l'homogénéité des couches déposées, on fait tonner en permanence le substrat [6].

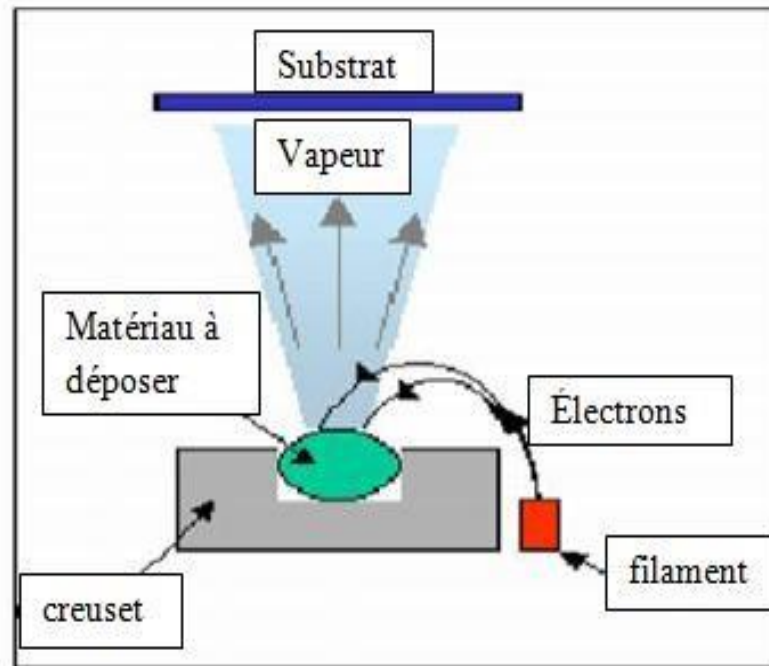


Figure. II.4 : Schéma conventionnel du dispositif d'évaporation thermique.

II.4.1.3. Le dépôt par ablation laser :

L'utilisation des lasers dans la réalisation de dépôt de films minces, est assez récente. Cette technique est actuellement utilisée dans le domaine de la recherche fondamentale sur les films minces. Le principe de son fonctionnement est comme suit (voir la Figure II.5).

Avant le dépôt, le substrat est chauffé à une haute température, la cible et le substrat sont placés vis-à-vis dans une enceinte sous vide. L'énergie du faisceau laser est de fortes intensités, focalisées sur une cible en rotation du matériau massif. Cette technique présente l'avantage de permettre un très bon contrôle de croissance couche par couche, permettant d'obtenir l'épaisseur désirée [7].

De plus cette technique ne nécessite aucune source thermique polluante. Quand à ses inconvénients, il est presque impossible de réaliser des couches avec une grande surface et la présence sur la surface de la couche de fines gouttelettes du matériau.

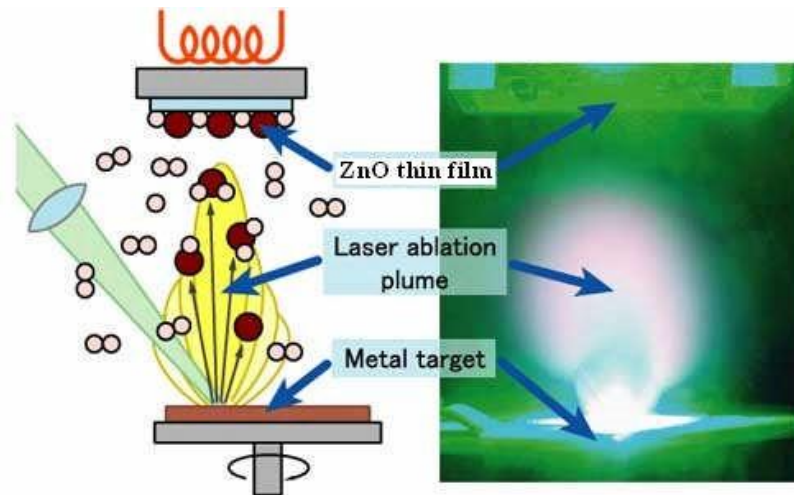


Figure .II.5: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser .

II.4.2.Procédé chimique :

II.4.2.1.Dépôt chimique en phase vapeur CVD :

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz .Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en cinq phases :

- Transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat ;
- Adsorption des réactifs sur la surface ;
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film ;
- Désorption des produits secondaires volatils ;
- Transport et évacuation des produits gazeux.

II.4.2.2.Sol –gel :

Méthode sol gel Le principe de base du procédé sol- gel (correspondant l'abréviation de «solution- gélification ») est le suivant : une solution à base de

précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) (**Figure II.6**). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques[5].

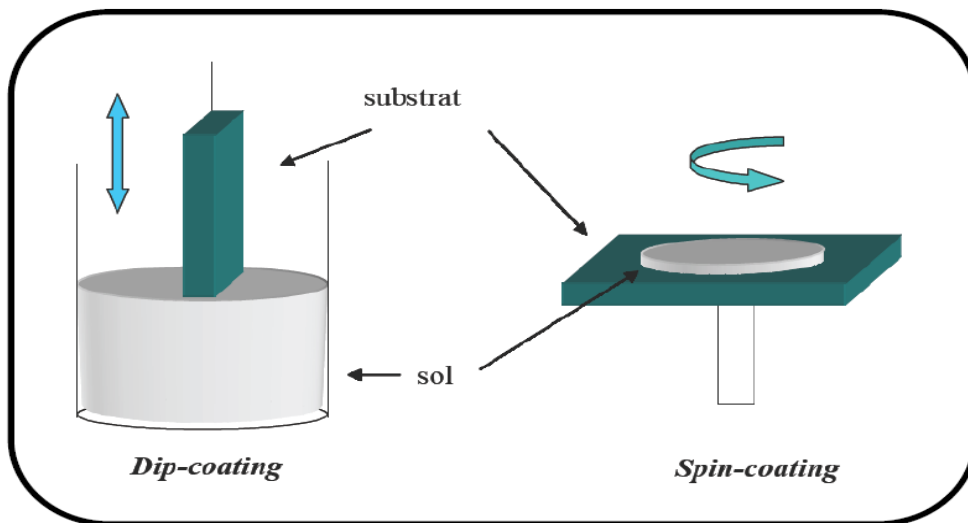


Figure II.6 : Dispositif expérimental de la technique sol gel.

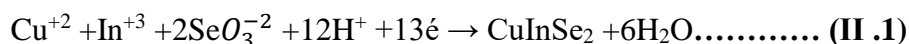
II.4.2.3.L'électrodéposition :

II.4.2.3.1. Définition :

L'électrodéposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Deux électrodes sont nécessaires : une électrode de travail, substrat sur lequel sont réalisés le dépôt, et une contre-électrode pour le passage du courant. Un montage à trois électrodes, avec une électrode de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué au substrat. Un dépôt est réalisé à potentiel constant (dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvanostatique). Des dépôts par impulsions de courant ou de tension peuvent être réalisés. L'électrodéposition dépend de nombreux paramètres :

- La nature du substrat et son état de surface ;
- Le bain d'électrodéposition (solvant, espèces et concentrations, pH, électrolyte support, etc.).
- Le potentiel ou la densité de courant imposé ou l'impulsion imposée[9] .

Les dépôts sont réalisés en appliquant un potentiel convenable à un substrat trempé dans une solution électrolytique. Le substrat est couvert d'une couche conductrice qui joue le rôle d'électrode de travail. Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique ; lorsque ceux-ci sont nombreux, le germe croîtra, comme un résultat de la combinaison de la réaction partielle et le cristal se développe suivant des orientations privilégiées. La réaction globale de l'électrodéposition de CuInSe₂ est la suivante :[10]

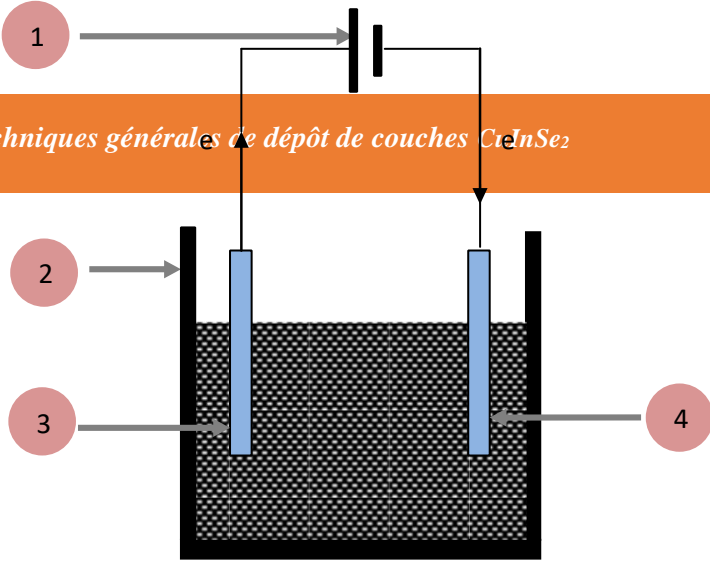


II.4.2.3.2.Principe de l'électrodéposition et la loi de Faraday :

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées de dureté, de résistance contre l'érosion ou contre la corrosion, de brillant, etc. En outre, l'adhérence de cette couche au substrat doit être parfaite.

Le principe de l'électrodéposition exige un substrat conducteur ou semi-conducteur sur lequel doit s'effectuer le dépôt constituant la cathode .Cette cathode baigne dans un électrolyte, une solution contenant des ions métalliques Mn⁺ qui sont attirés par

la cathode, vers le substrat métallique Mn^{+} neutralisé par électrons la cathode qui sur celle-ci sous métal M [9].



c'est-à-dire L'ion est les fournis par se dépose forme de

Les électrons utilisés dans cette réaction proviennent de trois types de sources différentes à savoir:

- a) Du substrat : dans ce cas le dépôt est dit dépôt par déplacement.
- b) D'une espèce chimique en solution électrolytique : le dépôt est dit auto catalytique.
- c) D'une source extérieure de courant : le dépôt est dit électrolytique [11] .

Dans notre travail nous allons utiliser le dépôt électrolytique (le dernier cas) pour élaborer nos échantillons. Dans ce cas, la réduction des cations présents en solution est possible grâce aux électrons de la source de courant extérieure, qui par conséquent doit être reliée directement au substrat sur lequel on veut déposer le matériau.

La quantité de charge **Q** transférée est exprimée en fonction de **I** et de **t** comme suit :

$$Q = I \times t \dots\dots\dots(II.2) .$$

Avec **t** est le temps de dépôt (de saturation).

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire **M** par électrolyse à partir de ses ions de valence **n**, la masse **m** déposée pendant le temps **t** peut être calculée par la loi de Faraday, si toutefois le rendement en courant est de 100% :

$$m = \frac{M.I.t}{n.F} = \frac{M.I.S.t}{n.F} \dots\dots\dots(II.3)$$

Où

m : Masse déposée (en g) ;

M : Masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction (en $g.mol^{-1}$) ;

I : Intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (en A) ;

t : Durée de dépôt (en s) ;

i : Densité de courant (en A/ cm²) ;

S : Superficie de l'électrode (en cm²) ;

n : Nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple);

F : Constante de Faraday ((F= 9,65×10⁷ A.s/ mol=96500 C).).

La vitesse de l'électrodéposition **v** peut être déduite de l'expression précédente, ainsi si on appelle **d** l'épaisseur du film métallique déposé pendant un temps **t**, la vitesse **v** en (m/s) est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{d}{t} \dots\dots\dots(\text{II .4})$$

Connaissant la masse volumique **ρ** du métal déposé, la masse **m** déposée est calculée par la relation suivante :

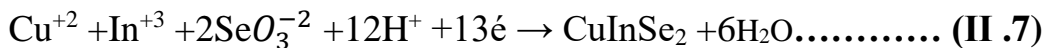
$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \dots\dots\dots(\text{II .5})$$

En injectant la relation (II.4) dans l'équation (II.5) on obtient de la vitesse de dépôt :

$$v = \frac{M \cdot I}{n \cdot F \cdot \rho} \dots\dots\dots(\text{II .6})$$

Avec

avec **n** est le nombre des électrons transférés, il est égal à 13 pour CuInSe₂; suivant la réaction de dépôt citée ci-dessous :



d : Epaisseur du matériau déposé en cm ;

ρ: Masse volumique du matériau déposé en g.cm⁻³;

i : Densité de courant appliquée en A cm⁻².

M et **ρ** : Sont respectivement la masse molaire et la densité du matériau déposé. Notons que pour CuInSe₂, la masse molaire est égale à 336.28 g. mol⁻¹ et la densité est égale à 5.77 g .cm⁻³.

Le montage standard pour l'électrodéposition d'un métal consiste en une cellule contenant une solution électrolytique, deux électrodes qui sont la cathode appelé l'électrode de travail et l'anode appelé la contre-électrode ou bien l'électrode auxiliaire et un générateur de courant. Le montage utilisé est schématisé sur la (**Figure II.7**).

II.4.2.3.3. Anode et cathode métalliques

Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution deux phénomènes peuvent se produire

a. Dans l'anode

Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



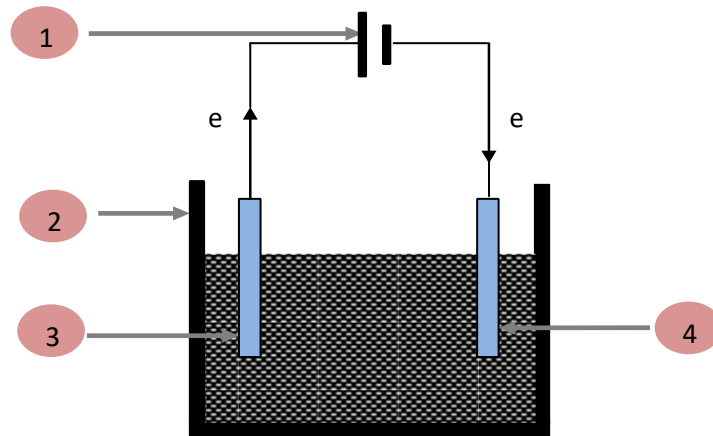
Les ions Mn⁺ partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée anode.

b. Dans la cathode

Des électrons provenant du métal réduisent des ions Mn⁺ en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M :



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode est appelée cathode[12] .



1 : Générateur de tension

3 : Anode : $M \rightarrow M^{+z} + ze$

2 : Bain électrolytique

4 : Cathode : $M^{+z} + ze^{-} \rightarrow M$

Figure II.7 : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M.

II.4.2.3.4. Co-électrodéposition de CuInSe₂ :

Dans le cas d'un système électrochimique simple, une seule réaction électrochimique se déroule pour une gamme de potentiels donnée. Ici on considère le couple formé par un ion métallique M^{n+} en solution avec un métal M, n étant le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (II.9).

Dans l'électrodéposition, le choix de la densité de courant, la tension de dépôt, la température, la concentration et le pH de la solution électrolytique, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer précisément afin d'obtenir des dépôts avec les caractéristiques recherchées.

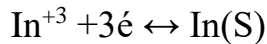
Les réactions électrochimiques de base ainsi que les équations de Nernst pour le dépôt individuel du cuivre, de l'indium et du sélénium sont cités ci-dessous:

1. Pour le cuivre :



$$E = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left[\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}\right] \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

2. Pour l'indium :



$$E = E_{\text{In}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln\left[\frac{a_{\text{In}^{3+}}}{a_{\text{In}}}\right] \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

3. Pour le sélénium :



$$E = E_{\text{Se}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln\left[\frac{a_{\text{HSeO}_2^+}}{a_{\text{Se}}}\right] + \frac{3RT}{4F} \ln(C_{\text{H}^+}) \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

- **R** : est la constante des gaz parfaits ;
- **T** : est la température absolue (K) ;
- **F** : est la constante de Faraday (96500 C. mol⁻¹) ;
- **a_x** : l'activité de l'espèce x ;
- **E°** : le potentiel standard de l'électrode Mⁿ⁺/M.

Pour pouvoir mieux contrôler le dépôt des deux éléments, il est préférable d'avoir des potentiels d'équilibre proches. S'il y a une grande différence entre ces potentiels on utilise des agents complexant pour les rapprocher [9].

Les phases déposées sont déterminées par le potentiel d'électrodéposition et le rapport des flux de Cu(II) et Se(IV) [9]. (Voir La Figure II.8) montre la relation entre les phases présentes et les paramètres d'électrodéposition. Dans un premier temps, des composés Cu-Se sont déposés, puis l'indium s'incorpore par dépôt en sous-potentiel, bénéficiant de l'énergie de formation du composé CuInSe₂.

Avec l'augmentation de la concentration des ions d'indium dans la solution électrolytique, le potentiel de dépôt de l'indium vas se déplacer vers les tensions

positives, autrement dit, il se rapproche de ceux du Cu et de Se. D'autre part, la présence du Cu dans la solution rapproche le potentiel de dépôt de Se de celui de Cu[11] .

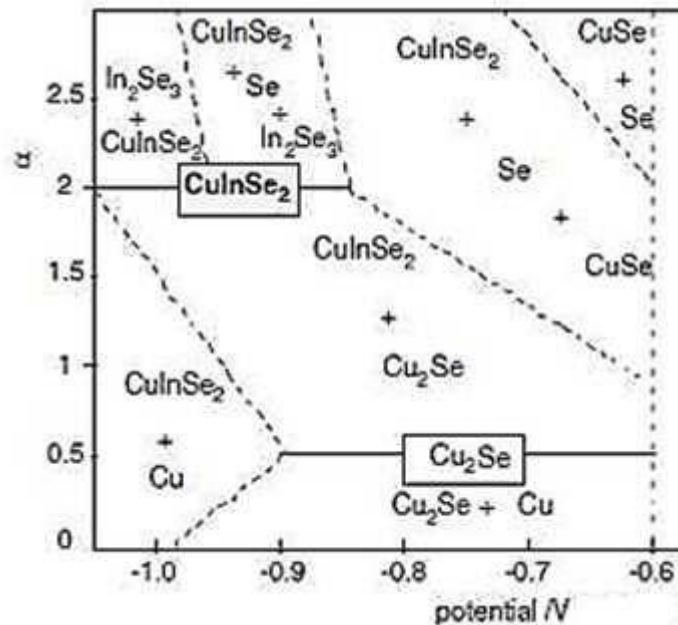


Figure II.8 : Diagramme de composition de phases pour le système CuInSe₂, La valeur α sur l'axe des ordonnées représente le rapport entre les flux des ions en solution Se (IV) et Cu(II) valable pour une concentration en ions In(III) en excès.

II.4.2.3.5. Les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition :

a) Les avantages de l'électrodéposition :

L'électrodéposition est une technique de dépôt en phase liquide des métaux, des semi-conducteurs et aussi des couches minces d'oxydes conducteurs. Parmi les avantages de cette technique nous citons :

- La possibilité de déposition des couches sur des substrats de grandes surfaces, la simplicité de ses équipements .
- Le dépôt des couches à des températures considérablement inférieures vis-à-vis d'autres techniques et la non nécessité du vide.
- C'est une technique non coûteuse.

b) Les inconvénients de l'électrodéposition :

- Les efficacités des cellules solaires à base des couches minces élaborées par cette technique sont relativement inférieures à celles déposées par d'autres techniques, mais ce n'est pas un problème majeur, car la différence dans les rendements sera compensée par la différence dans les coûts d'élaboration .
- Le dépôt est effectué uniquement sur les substrats conducteurs, autrement dit, impossible de déposer des couches sur des substrats isolants.

II.4.2.3.6.Procédure expérimentale :

II.4.2.3.6.1. Préparation et choix des substrats :

Dans le présent travail les couches de CuInSe₂ été déposées sur des substrats d'oxyde d'indium dopé en étain (In₂O₃: Sn) (voir **Figure II. 9**). Notre choix s'est porté sur l'ITO car il est un bon conducteur, il présente une transmittance optique élevée (environ de 80 % dans le visible) combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge, son adhérence au verre et sa dureté sont très élevées .

a) Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt et par la suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne contient ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité. Dans notre travail, les étapes suivies pour le nettoyage de la surface des substrats sont les suivantes (**Figure II.9**):

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Immersion dans un bain savonneux sous ultrason pendant 10 min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.

- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat. Ensuite les substrats sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.



Figure II.9 : Image photographique des substrats utilisés pour déposer les échantillons (ITO+Verre).

La couche de diséléniure de cuivre et d'indium a été élaborée par électrodépôt chimique. Et afin d'éviter la contamination de la couche par l'électrode de référence, nous avons utilisé un système à deux électrodes (anode et cathode) (**Figure II .10**) .

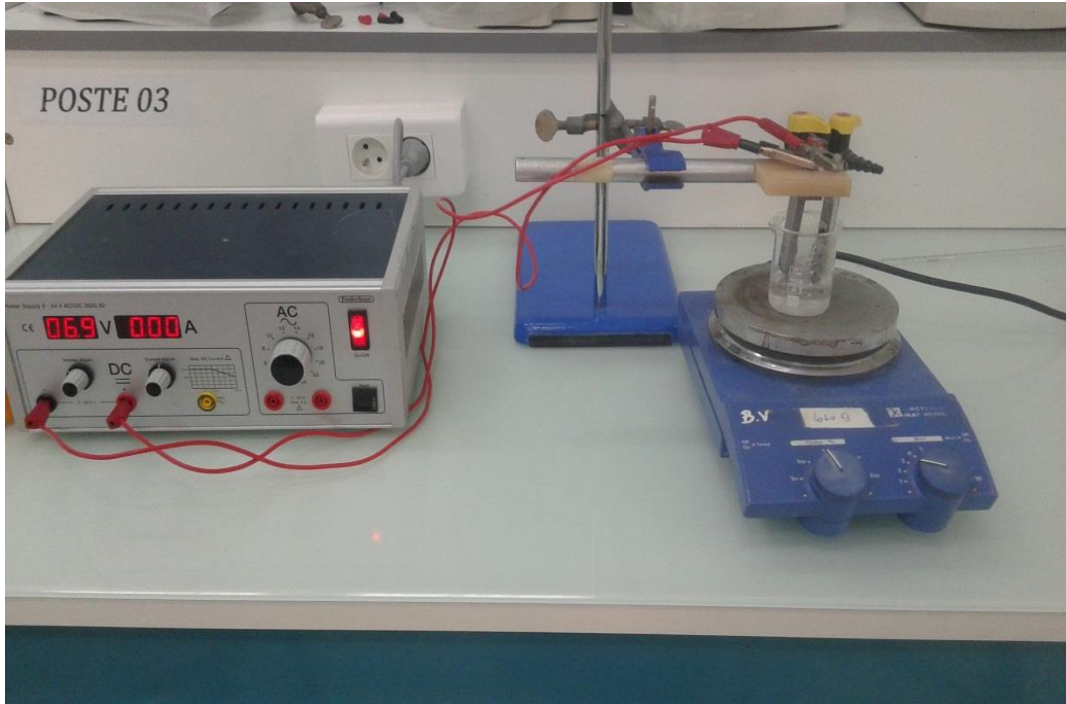


Figure II.10 : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des échantillons.

On a utilisé une couche de 1 μm d'épaisseur d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), déposées sur du verre comme cathode (substrat). D'autre part, nous avons utilisé comme anode une plaque de platine rectangulaire d'une longueur de 20 mm, une largeur de 10 mm et une épaisseur de 1 mm (le platine est souvent utilisé en raison de sa grande stabilité). Nous appliquerons ensuite une différence de potentiel constante entre les deux électrodes en utilisant un générateur de tension. Notre cellule électrolytique a été laissée ouverte afin de minimiser l'effet destructif du dégagement de l'hydrogène H_2 , car ce dernier est un facteur qui limite la croissance des couches. La solution de départ a été obtenue par la dissolution du chlorure de cuivre (CuCl_2), le chlorure d'indium (InCl_3) et le dioxyde de sélénium (SeO_2) dans l'eau désionisée. Le dépôt a été effectué à température ambiante et sans aucune agitation mécanique

II.4.2.3.6.2. Conditions expérimentales :

Notre couche a été déposée en utilisant un électrolyte constitué de **5 mM** de chlorure de cuivre (CuCl_2), **10 mM** de chlorure d'indium (InCl_3) et **5 mM** de dioxyde de sélénium (SeO_2), ces composés ont été dilués dans l'eau désionisée. La couche a été

déposée à la température ambiante, sur un substrat d'ITO et sous une différence de température de recuit.

Afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés des échantillons, les films élaborés sont placés dans des capsules en verre à une pression de 10 mbar sous un mélange gazeux d'argon et de néon (voir **Figure II.11**). Après l'encapsulation, les échantillons ont subi un recuit thermique à une température de 200, 250 et 350 °C durant 30 min. Ces trois échantillons sont nommés respectivement CIS (200), CIS(250) et CIS(350).

L'influence de température de recuit sur les propriétés structurales et optiques a été étudiée.

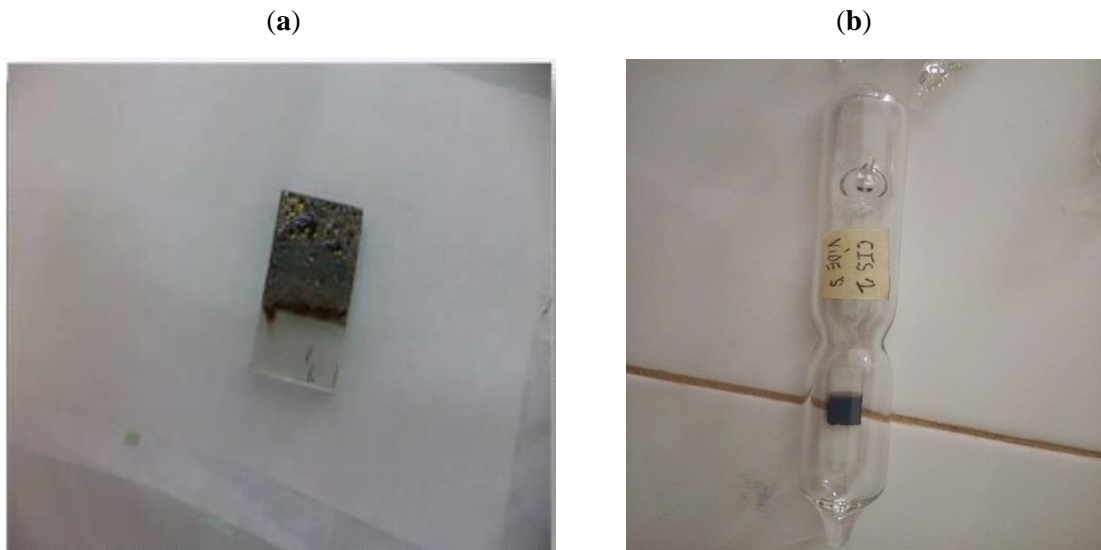


Figure II.11: Photographies, (a) : d'un échantillon élaboré sans recuit et (b) : Echantillon placé dans une capsule en verre à une pression de 10 mbar sous un mélange gazeux d'argon et de néon.

II.5. Techniques de caractérisations :

II.5.1. Caractérisation structurale :

II.5.1.1. Diffraction de rayon X :

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon de CuInSe₂[13] .

II.5.1.1.1. principe :

Lorsqu' un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive lorsque la différence de marche (AB+BC)) (voir **Figure II.12**) est égale à un multiple entier n de la longueur d'onde λ du rayonnement incident. Ceci définit la loi de Bragg [14] .

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(\text{II} .13)$$

Où :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indices (hkl);

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ;

n : Ordre de la diffraction ;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

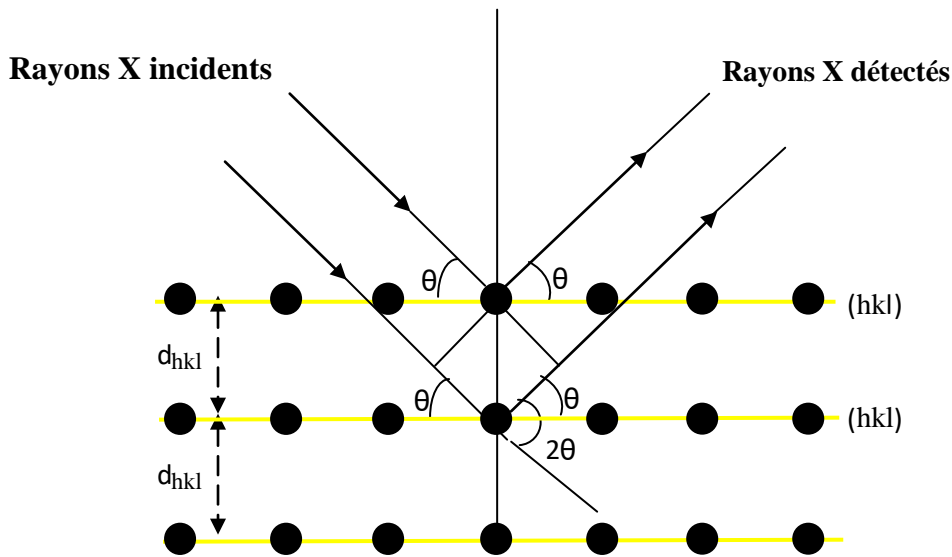


Figure II.12 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires [15].

II.5.1.1.2. Exploitation des spectres DRX :

a) La distance interarticulaire (d_{hkl}) :

La distance interréticulaire d_{hkl} est calculée à partir de la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \dots \dots \dots \text{(II .14)}$$

b) Les paramètres de maille (a,b,c) :

pour la structure de CuInSe₂ qui est tétragonale, i.e $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ et $a = b \neq c$. La distance interarticulaire d_{hkl} est donnée par la formule suivante[5] :

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots \text{(II .15)}$$

La résolution de ces deux équations pour deux plans (hkl) nous permet la détermination de **a** et **c**. Sous sa structure chalcopyrite, la phase CuInSe₂ présente les deux raies les plus intenses à 2θ , égale à 26.613° et 44.107°, ces pics correspondent aux plans réticulaires (112) et (220) respectivement (carte JCPDS N° : 40-1487). Dans ce cas, les paramètres de maille sont donnés par les deux équations suivantes :

$$a=b = \sqrt{8} d_{220} \dots \dots \dots \text{(II .16)}$$

et

$$c = \sqrt{\frac{4}{\frac{1}{d_{112}^2} - \frac{1}{a^2}}} \dots \dots \dots \text{(II .17)}$$

c) Le taux texturation $R_{I(hkl)}$:

Pour mesurer le taux de texturation de la couche élaborée, nous définirons la variable $R_{I(hkl)}$ comme rapport d'intensité de la raie (hkl) la plus intense et la somme des intensités de toutes les raies du spectre DRX [16] :

$$R_{I(hkl)} = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \dots \dots \dots (II . 18)$$

avec $I_{(hkl)}$ est l'intensité du pic qui correspond au plan (hkl)

d) La taille moyenne des cristallites :

L'équation de Scherrer dans la diffraction des rayons X et cristallographie est une formule qui permet le calcul de la taille des particules sous-micrométriques, ou cristallites. Elle est donnée par la formule suivante [17] :

$$C_s = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots (II . 19)$$

Avec :

k: Facteur de forme égale à 0.9 lorsque la largeur est à mi-hauteur ;

θ: Angle de diffraction du pic ;

λ: Longueur d'onde de la radiation X utilisée;

β : Est la largeur à mi-hauteur de la raie (112) corrigée, elle est en Rad. et estimée comme suit :

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \dots \dots \dots (II . 20)$$

β_{exp} : Représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diagramme expérimentale de diffraction;

β_{inst} : Représente l'élargissement instrumentale, elle est plus faible que celle induite par l'échantillon. Dans notre cas ce facteur est évalué à l'aide d'un monocristal de silicium.

En utilisant la taille des cristallites C_s , la densité des dislocations δ ainsi que les microdéformations ξ sont évalués respectivement par les équations suivantes :

$$\delta = \frac{1}{C_s^2} \dots \dots \dots (\text{II .18})$$

et

$$\xi = \left(\frac{1}{4}\right) \beta \cos \theta \dots \dots \dots (\text{II .19})$$

II.5.2.Caractérisation optique :

La spectroscopie est une méthode optique qui permet de déterminer les différents paramètres optiques comme l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, gap d'énergie, etc. à partir de la détection des rayonnements transmis, absorbés ou réfléchis [17].

Le principe de mesure dans le spectrophotomètre UV-visible à double faisceaux est basé sur deux étapes principales (voir Figure II.13) [18] .

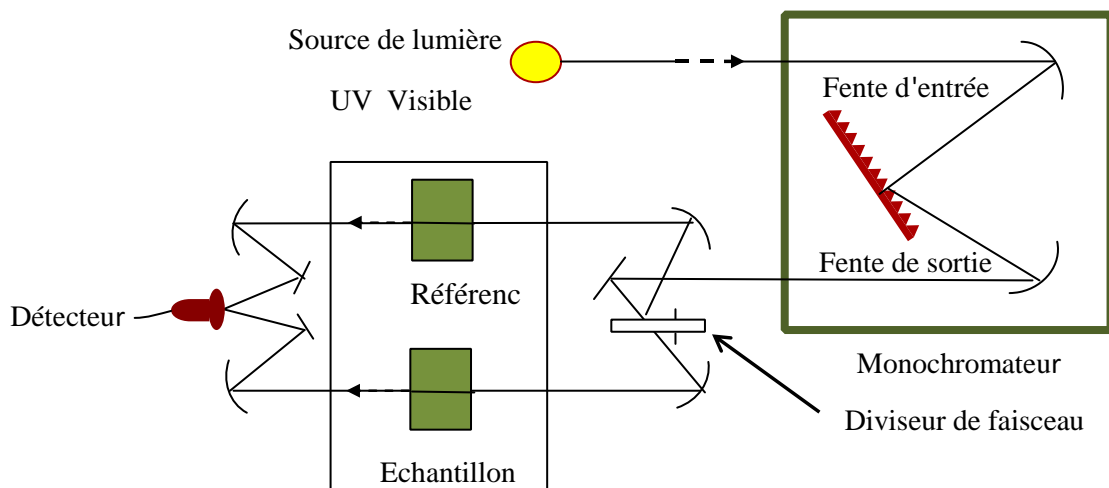


Figure II.13 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceaux.

L'absorption de la lumière par un matériau reflète les bandes d'énergies de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre ses différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé entre le faisceau lumineux incident et le milieu absorbeur (matériau). Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ est défini de la manière suivante [19] :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \dots\dots\dots(\text{II} .20)$$

Avec :

I(x): Est l'intensité transmise ;

I₀: Est l'intensité de la lumière incidente ;

α : Le coefficient d'absorption ;

x: Est la distance traversée par la lumière (épaisseur de l'échantillon en cm) ;

II.5.2.1. Mesure du gap optique :

Le coefficient d'absorption optique α est une fonction de l'épaisseur d, de la transmittance T et du coefficient de réflexion R du semi-conducteur, il est donné par la formule suivante [5].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^4} + R^2 \right)^{1/2} \right] \dots\dots\dots(\text{II} .21)$$

Le coefficient de réflexion est donné par l'équation suivante :

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \dots\dots\dots(\text{II} .22)$$

avec n_R est l'indice de réfraction. À 300 K°, il est égal à 2.8 pour le CuInSe₂

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents (hv) et de la largeur de la bande interdite E_g, il est donné par la formule suivante [5]

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^n \dots\dots\dots(\text{II} .23)$$

A est une constante qui dépend également de l'indice de réfraction du matériau, de la masse réduite et de la vitesse de la lumière dans le vide. L'exposant n dépend du type de transition :

- Pour les semi-conducteurs à gap indirecte, $n = 2$, dans ce type de semi-conducteurs la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ au voisinage du gap est une droite dont le point de son intersection avec l'axe des énergies $h\nu$ détermine l'énergie de gap.
- Pour les semi-conducteurs à gap direct, $n = 1/2$, dans ce cas il suffit de tracer la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ au voisinage du gap, l'intersection de l'extrapolation de la droite avec l'axe des énergies c'est l'énergie de gap.

II.6. Conclusion :

Dans la première partie de ce chapitre nous avons présenté, en bref, les principes des techniques de dépôt les plus sollicitées pour l'élaboration des matériaux chalcopyrites, et comme notre travail porte sur l'élaboration par la technique d'électrodéposition, cette dernière a été présentée avec plus de détail. Dans la deuxième partie, nous avons présenté la procédure expérimentale suivie pour élaborer les couches CuInSe₂ ainsi que la description des différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale morphologique, optique et électrique des couches élaborées.

Référence chapitre II

- [1] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [2] Abdelkader, H.. Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique. thèse .magister, Univ. mentouri-constantine. (2007) .
- [3] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films 1983, 102-105.
- [4] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat.
- [5] Bouraoui, A.. Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par Électrodéposition. thèse doctorat, univ mentouri - constantine. (2009).

- [6] Fouzia, B. Effets du dopage sur les propriétés Effets du dopage sur les propriétés Effets du dopage sur les propriétés. thèse .magister, Univ. Mentouri - Constantine. (2012).
- [7] K. Badeker Ann. Phys. (Leipzig),vol. 22, p. 749, 1907.
- [8] B. Khireddine. Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂. oran: Univ.mohammed boudiaf. (2015).
- [9] Yassine, H. Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Cu(In,Ga)Se₂. thèse magister, Univ Ferhat Abbas –Setif 1(2014).
- [10] Aissaoui, O.. Caractérisation cristallochimique et propriétés optoélectroniques des matériaux chalcopyrites à base de cuivre. thèse magister, Univ.baadji mokhtar.annaba. (2006).
- [11] Meglali, O' Etude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico chimiques des couches minces CuXY₂ (X :Al, In ; Y :Se, Te''). thèse.doctorat.Univ.costantine 1. (2014).
- [12] C. Boulord, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement», Thèse Doct., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2011).
- [13] S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse,(2008) .
- [14] Lilie, B. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de. thèse.magister, Univ. mentouri-constantine. (2006).
- [15] Derbal.S Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn. Thèse Magister, Univ. Ferhat Abbas- Setif. (2014).
- [16] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films 496 (2006) 364 -370.
- [17] F. Hadjersi, « Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit », Mémoire de Magister, Univ. Ferhat Abbas - Sétif, (2011).
- [18] Hani Khallaf, Isaiah O. Oladeji, Guangyu Chai, Lee Chow, Thin Solid Films 516 (2008).
- [19] M. A. Contreras, B. Egaas, K .Ramanathan, F Hasoon, R. Noufi, Thin Solid Films353_361(2000).

Chapitre III

Résultats & Discussion

III.1. Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre les résultats expérimentaux de notre travail qui concerne l'élaboration et la caractérisation de couches minces CuInSe_2 , en déterminant la température de recuit optimale pour la formation de la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite. Les échantillons sont déposés par la technique d'électrodéposition sur des substrats de l'oxyde de l'indium dopé à l'étain (ITO).

La solution électrolytique de départ contient 10 mM de chlorure de cuivre (CuCl_2), 20 mM de chlorure d'indium (InCl_3) et 20 mM de dioxyde de sélénium (SeO_2) dilués dans l'eau d'ionise. Le dépôt est effectué à température ambiante, et sans aucune agitation mécanique.

Afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches élaborées, chaque échantillon est placé dans une capsule en verre sous une pression de 10 mbar d'un mélange gazeux d'argon et de néon. Après l'encapsulation les échantillons ont subi un recuit thermique dans un four tubulaire à une température de 100, 200, 250 et 350 °C durant 30 min. Ces quatre échantillons sont nommés respectivement CIS(100), CIS(200), CIS(250) et CIS(300).

Dans ce qui suit on va présenter l'étude de l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des films élaborés.

III.2. Caractérisation structurale :

III.2.1. Avant le traitement thermique :

Sur la **Figure III.1 (a,b)**, nous avons présenté les diagrammes de diffraction des rayons X du substrat d'ITO vierge (avant dépôt) (**Figure III.1 (a)**) et après dépôt mais sans traitement thermique (**Figure III.1 (b)**). Ces deux spectres montrent des pics situés à $2\theta \approx 21.60^\circ$, 30.62° , 35.55° , 37.73° , 45.55° , 51.01° et 60.64° . Ces pics correspondent aux raies les plus intenses de la phase In_2O_3 et correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants (211), (222), (400), (431), (431), (440), (622) [1].

Le spectre du film déposé et non recuit représenté sur la **Figure III.1 (b)** présente cinq nouveaux pics situés à $2\theta \approx 25.09^\circ$, 27.84° , 28.59° , 32.95° et 43.04° . Les quatre

premières raies correspondent aux plans (101), (009), (104) et (107) de la phase In_2Se_3 [2]. Le pic situé à $2\theta \approx 43.04^\circ$ est attribué au plan (220) de la phase Cu_2Se [3]. Avant le traitement thermique, nous constatons la présence des phases In_2Se_3 et Cu_2Se et l'absence de la phase CuInSe_2 .

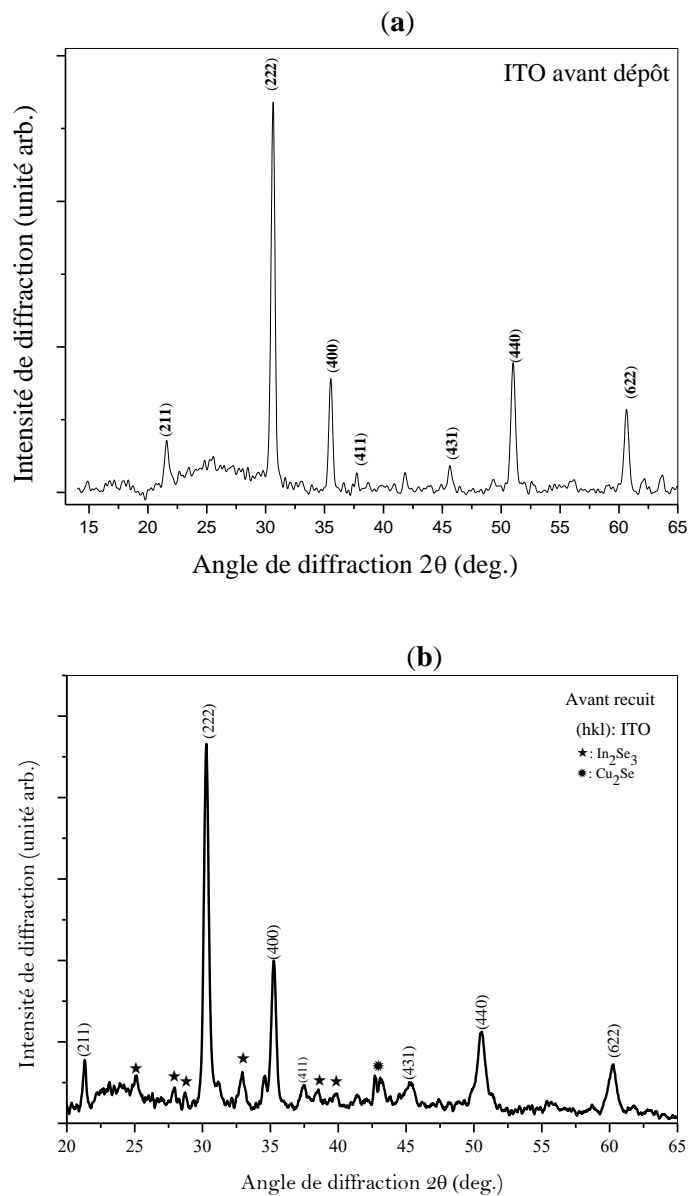


Figure III.1: Digramme de diffraction des rayons X; (a): du substrat avant dépôt et (b): du substrat après dépôt et avant le traitement thermique.

III.2.2. Après le traitement thermique :

Sur les **Figures III. 2 (a et b)** et **III. 3 (c et d)** nous avons reporté, respectivement, les spectres de diffraction des rayons X des couches électro-déposées en fonction de la température de recuit, **(a)** : 100, **(b)** : 200, **(c)** : 250 et **(d)** : 350 °C.

Nous remarquons que les films élaborés sont de nature polycristalline. Tous les spectres présentent les rais caractéristique du substrat d'ITO, ce qui indique que le substrat n'a pas changé de structure sous l'effet de la température de recuit.

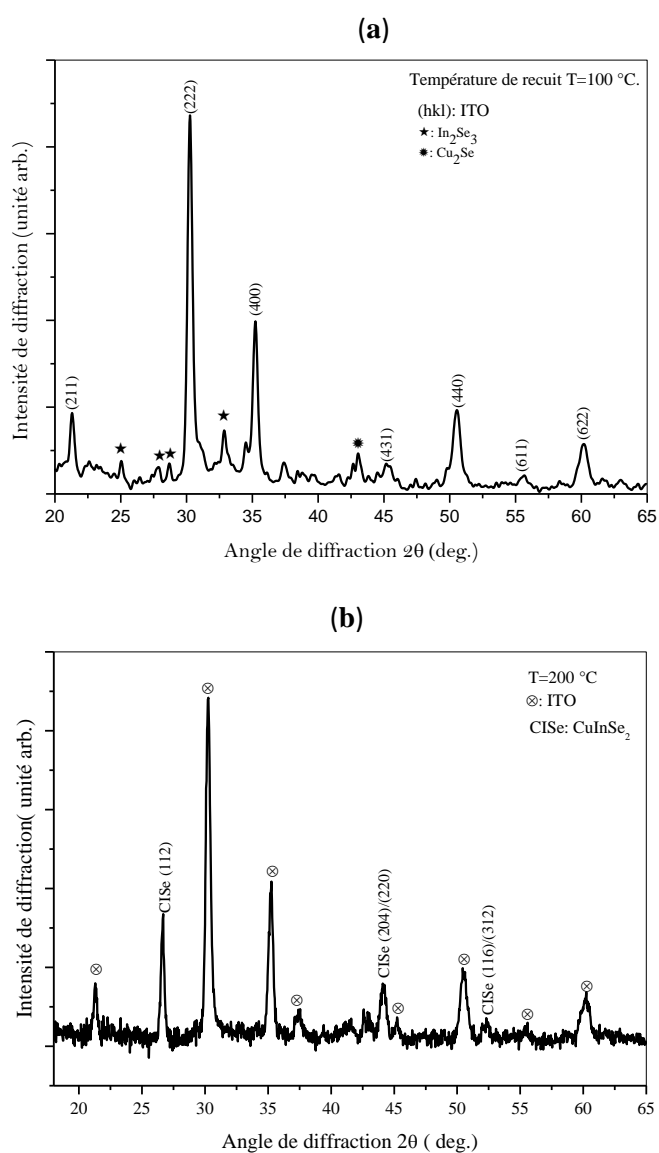


Figure III.2: Spectres de diffraction des rayons X des couches CuInSe₂ en fonction de la température de recuit; **(a)**: 100 et **(b)**: 200 °C. Les symboles: ⊗ et CISE représentent respectivement les phases ITO et CuInSe₂.

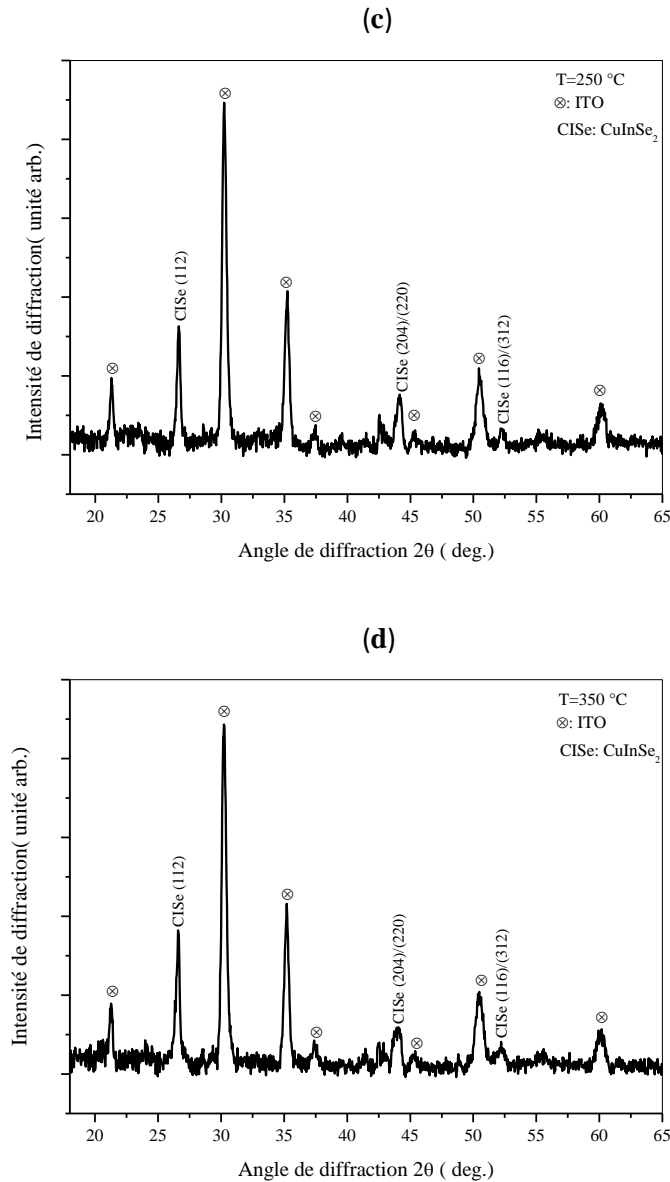


Figure III.3: Spectres de diffraction des rayons X des couches CuInSe_2 en fonction de la température de recuit; **(c)**: 250 et **(b)**: 350 °C. Les symboles: \otimes et CISE représentent respectivement les phases ITO et CuInSe_2 .

En plus des rais caractéristiques de la phase ITO nous constatons que le spectre du film qui a subit un recuit à 100°C (CIS(100)) présente des pics situés à $2\theta \approx 25.09^\circ$, 27.84° , 28.59° , 32.95° et 43.04° . Comme nous avons indiqué ci-dessus, ces pics sont assignés aux phases In_2Se_3 et Cu_2Se .

Après le traitement thermique, les spectres de diffraction des films recuits à $T=200$, 250 et 350 °C montrent des pics situés à $2\theta \approx 26.86^\circ$, 44.37° , 52.59° . Ces derniers pics correspondent aux pics les plus intenses de la phase tétragonale du CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite (JCPDS #40-1487) [4]. Ils correspondent respectivement aux

plans réticulaires suivants: (112), (220)/(204), (116)/(312). D'autre part, le pic qui correspond au plan (112) est le plus intense pour tous les spectres. Nous constatons donc que pour des températures de recuits supérieurs ou égales à 200 °C, les films élaborés présentent que la phase principale CuInSe₂ et que les phases In₂Se₃ et Cu₂Se sont complètement disparues. Ce qui confirme que la phase CuInSe₂ croît au détriment des phases secondaires In₂Se₃ et Cu₂Se. Autrement dit que le mécanisme de formation de la phase CuInSe₂ dépend de la l'interaction entre In₂Se₃ et Cu₂Se selon la réaction chimique suivante : $In_2Se_3 + Cu_2Se \longrightarrow 2CuInSe_2$.

En utilisant ces spectres et les Eqs. (II.14), (II.16), (II.17) et (II.18) nous avons calculé les distances inter-réticulaires d_{hkl} des trois pics les plus intenses (112), (220)/(204), et (116)/(312), les paramètres de maille **a** et **c**, le coefficient stœchiométrique η , le taux de texturation **R**₁₁₂. Les résultats de calcul sont répertoriés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Variation en fonction de la température du recuit des distances réticulaires d_{112} , d_{220} et d_{116} , des paramètres cristallins **a** et **c**, du coefficient stœchiométrie η et du taux de texturation **R**₁₁₂

L'échantillon	2θ (°)	(hkl)	d_{hkl} (Å)	a calculé (Å)	c calculé (Å)	$\eta(c/a)$	R ₍₁₁₂₎
CIS (200) (T=200 C°)	26.62	112	3.346	5.78	11.63	2.011	0.54
	44.12	204	2.051				
	52.21	116	1.751				
CIS (250) (T=250 C°)	26.60	112	3.350	5.79	11.65	2.012	0.57
	44.09	204	2.053				
	52.23	116	1.750				
CIS (350) (T=350 C°)	26.57	112	3.530	5.80	11.67	2.009	0.64
	43.93	204	2.060				
	52.13	116	1.753				
La carte JCPDS (40-1487)	26.57	112	3.351	5.78	11.619	2.009	0.30
	44.23	204	2.051				
	52.38	116	1.750				

La variation de la température de recuit entre l'ambiante et 350 °C, provoque donc des changements importants de la structure cristallographique des échantillons. Pour des températures de recuits inférieures ou égales à 100 °C, les couches minces réalisées présentent deux phases binaires In_2Se_3 et Cu_2Se , une augmentation de température de à 200 °C suffit pour initier une cristallisation significative de la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite.

• Paramètres de maille

Les variations des paramètres de maille **a** et **c** en fonction de la température de recuit sont représentées sur la (**Figure III.4**). Les valeurs obtenues sont en bonne concordance avec celles reportées dans le fichier JCPDS N° : 40-1487 ($a = b = 5.782 \text{ \AA}$ et $c = 11.619 \text{ \AA}$). Des valeurs similaires ont été obtenues par **S. Agilan et al.** [3]. De cette figure, nous constatons que les paramètres a et c ont la même allure, ils augmentent linéairement avec l'augmentation de la température de recuit pour atteindre leurs valeur maximales 5.809 et 11.672 Å respectivement pour une température de 350 C°.

Sur la **Figure III.5**, nous avons reporté les variations du volume de la maille ($V = a^2c$) en fonction de la température de recuit. Les valeurs obtenues sont pochent de celle reportée dans la carte JCPDS ($V = 388.44 \text{ \AA}^3$) d'une part et que le volume de la maille augmente aussi linéairement avec la température de recuit d'autre part.

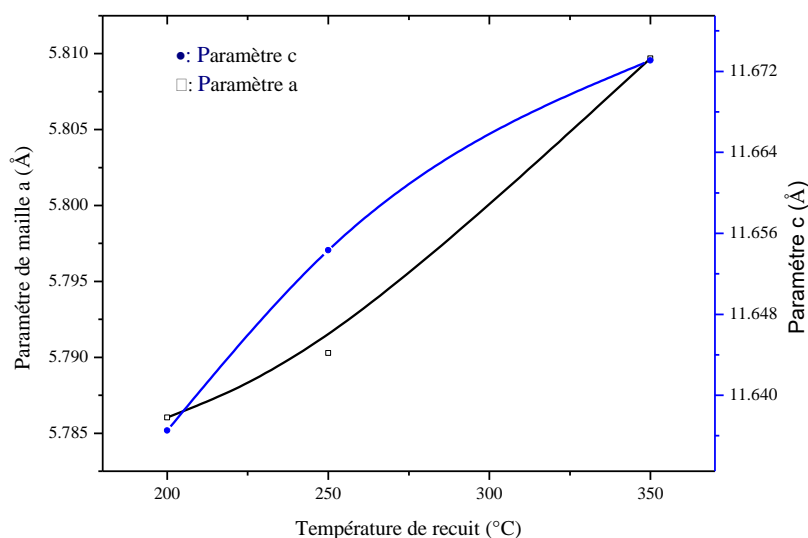


Figure III.4: Variation des paramètres cristallins a et c en fonction de la température de recuit des couches élaborées.

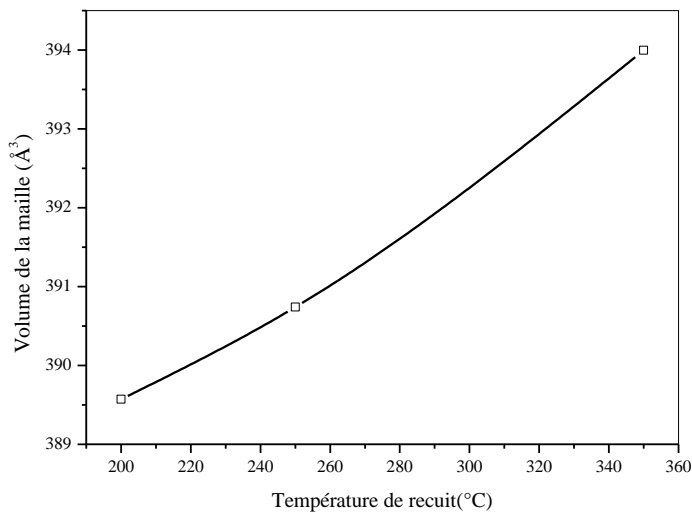


Figure III.5: Variation du volume de la maille en fonction de la température de recuit des couches élaborées.

Sur la **Figure III.6**, nous avons représenté la variation du coefficient stœchiométrie en fonction de la température de recuit. Le coefficient stœchiométrie $\eta = \left(\frac{c}{a}\right)$ traduit la déviation par rapport à la tétragonale idéale. Pour une structure tétragonale idéale ce rapport est égal à 2.009.

Les paramètres cristallins du CuInSe_2 ont été reporté par, Pal et al., $a=b=5.762 \text{ \AA}$ et $c=11.523 \text{ \AA}$ et $c/a=2$. **Fearheily et al.** ont montré également qu'au voisinage de la structure stœchiométrique $a=b=5.814 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c=11.63 \pm 0.04 \text{ \AA}$ et $c/a=2.000 \pm 0.008$. Ils expliquent que les faibles valeurs de a et de c sont dues à la génération des lacunes dans les sites des cations et des anions [5]. Il a été constaté également que le film avec les meilleures propriétés électriques est celui qui présente la plus petite distorsion de la tétragonale i.e. $(c/a) = 2$, probablement due à la faible densité des défauts.

Pour nos films, le coefficient stœchiométrie vari légèrement avec la température de recuit; et la structure du film recuit à 350 °C (CIS(350)) est la plus proche de la structure idéale.

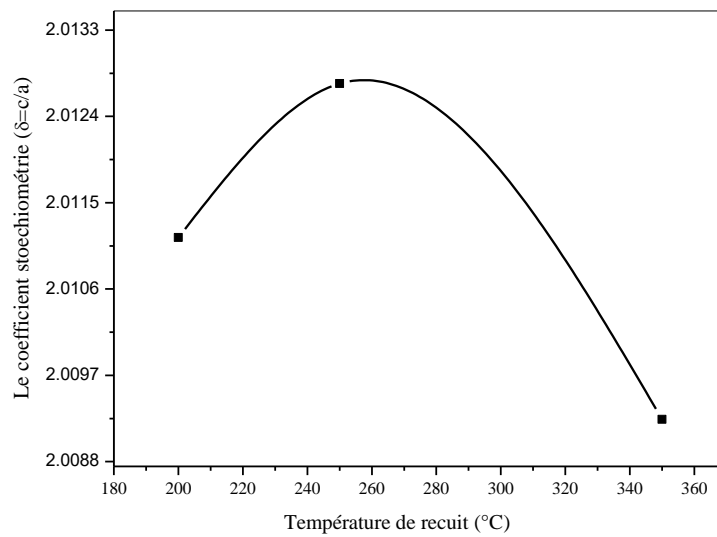


Figure III.6 : Variation du coefficient stœchiométrie en fonction de la température de recuit des couches élaborées.

• Taille des cristallites :

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur β (FWHM) et la formule de Scherrer (II.19) on a calculé la taille moyenne des cristallites C_s . Les valeurs obtenues sont illustrées dans le **Tableau III.2** et représenté sur la **Figure III.7**.

Tableau III.2 : Position du pic (112), β_{Exp} expérimentale, β_{Inst} instrumentale, β_{Ech} échantillon et la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit.

Echantillon	2θ (deg.)	β_{Exp} (deg.)	β_{Inst} (deg.)	β_{Ech} (deg.)	$C_s(\text{Å})$
CIS(200)	26.62	0.10460	0.1045	0.0046	304.89
CIS(250)	26.60	0.10464	0.1045	0.0054	104.14
CIS(350)	26.57	0.10462	0.1045	0.0050	118.98

La taille des cristallites est maximale pour le film CIS(200) puis elle diminue pour atteindre une valeur minimale pour le film CIS(250). L'augmentation de la taille des cristallites pour le film CIS(350) est due la réduction des défauts de structure et des contraintes internes, et le réarrangement des atomes dans le réseau cristallin de ce film.

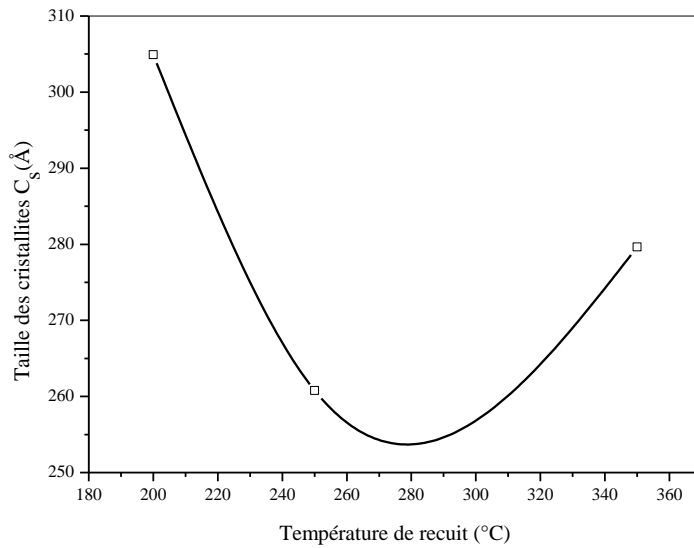


Figure III.7 : Variation de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit.

• **Distance interréticulaire :**

Pour calculer la distance interréticulaire d_{112} qui sépare la famille des plans (112), on applique la loi de Bragg (Eq. (II .14)). La **Figure III.8** présente la variation de d_{112} en fonction de la température de recuit. Les valeurs obtenues sont en bonne

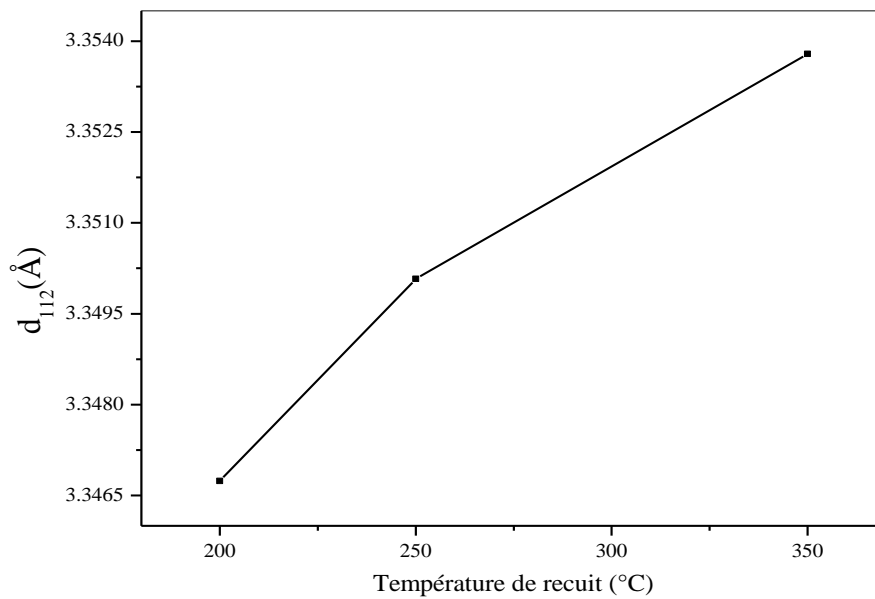


Figure III.8 : Variation de la distance interréticulaire d_{112} de la phase CuInSe_2 en fonction de la température de recuit.

concordance avec celle donnée dans la carte JCPDS pour CuInSe_2 ($d_{112}= 3.3510 \text{ \AA}$) [2].

Nous notons également que la distance interréticulaire d_{112} des films élaborés augmente linéairement avec la température de recuit, ceci est dû au décalage de la position du pic (112) vers les angles les plus faibles (voir **Figure III.9**).

Les contraintes, sont les forces internes à la matière. Ces forces vont faire varier les distances interréticulaires (**Figure III.10**), et donc décaler la position des pics de diffraction lorsqu'ils induisent des déformations de la maille cristalline. La mesure du décalage des pics, peut déduire l'état de contrainte de l'échantillon.

La variation de l'intensité du pic correspondant au plan (112) en fonction de température de recuit est présentée sur la **Figure III.11**. Remarquons de cette figure que l'intensité du pic (112) diminue en fonction de la température de recuit, et elle est maximale pour le film recuit à $T= 350 \text{ }^\circ\text{C}$.

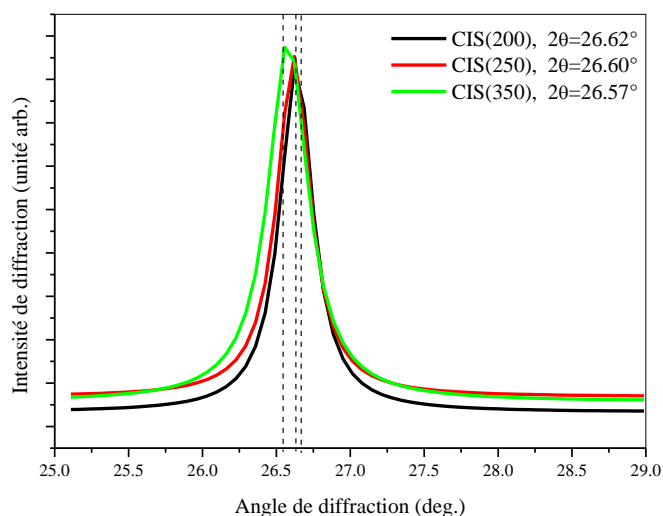


Figure III. 9 : Position du pic (112) de la phase CuInSe_2 des films recuits à différentes températures

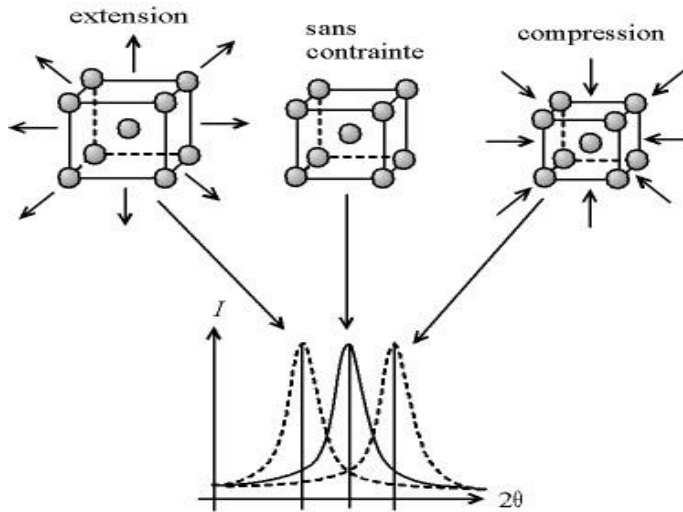


Figure III.10 : Ecart sur la position du pic de diffraction dû à une contrainte.

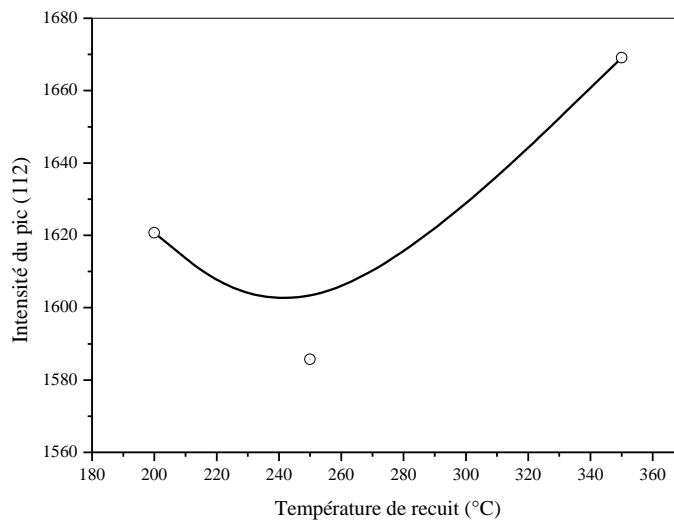


Figure III. 11 : Variation de la l'intensité du pic (112) de la phase CuInSe_2 en fonction de la température de recuit.

• **Taux de texturation :**

La variation du taux d'orientation préférentiel en fonction de la température de recuit pour les différents films est représentée sur la **Figure III.12**. Nous remarquons que le taux augmente avec la température de recuit, et il est maximale pour le film CIS(350). Pour une température qui passe de 200 à 350 °C, le taux d'orientation préférentiel $R_{(112)}$ passe de 0.54 à 0.64. Toutes ces valeurs sont supérieures à la valeur de référence

(R_{112} (référence)=0.3), ce qui indique que l'axe [112] ne correspond pas seulement au pic le plus intense, mais c'est également l'axe d'orientation préférentiel de croissance des couches élaborées.

Cette orientation de croissance est la plus convenable pour les applications photovoltaïques [7].

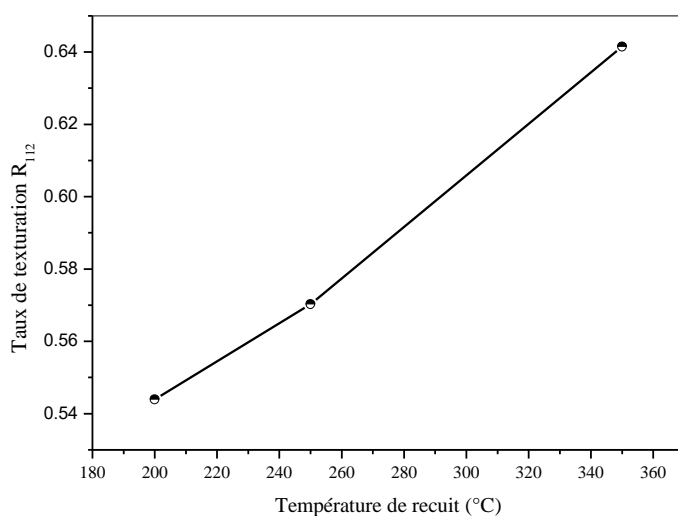


Figure III.12 : Variation du taux de texturation R_{112} des films en fonction de la température de recuit

La caractérisation par la diffraction des rayons X nous a permis de constater que le film recuit à 350 °C (CIS(350)) présente uniquement la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite et avec des propriétés cristallines adéquates pour les applications photovoltaïques.

III. 2.2 Caractérisation optique :

Sur la **Figure III.13**, nous avons représenté la variation de la transmission optique T en fonction de la longueur d'onde d'irradiation pour le film CIS(350). Notre choix a été porté sur cet échantillon car il présente les meilleures propriétés

structurales. Nous constatons une décroissance rapide de la transmission au voisinage de la bande d'absorbance, cette décroissance correspond au gap optique du CuInSe_2 . Les énergies inférieures au gap notamment pour des longueurs d'ondes supérieures à 1000 nm, la transmission totale est de l'ordre de 70 %.

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, le CuInSe_2 est un semi-conducteur à gap direct, donc on peut estimer son gap à partir de l'extrapolation de la courbe qui présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (**Figure III.14**). L'intersection de cette extrapolation avec l'axe $(h\nu)$ détermine l'énergie de gap.

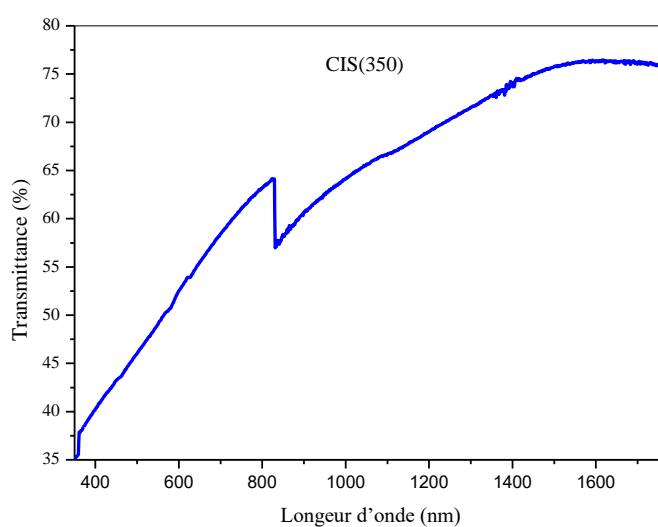


Figure III.13: Transmission optique T en fonction de la longueur d'onde du film CuInSe_2 déposé sur l'ITO et recuit à 350°C durant 30 min.

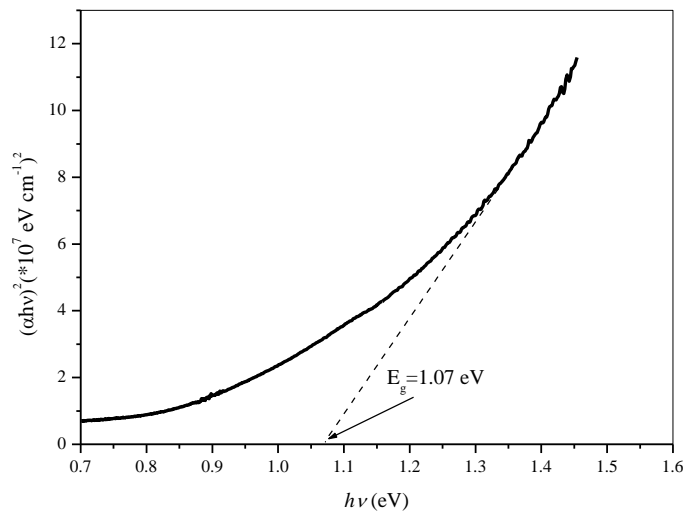


Figure III.14 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation ($h\nu$) du film CuInSe₂ déposé sur l'ITO et recuit à 350°C durant 30 min.

L'énergie de gap de la couche CIS(350) est de l'ordre de 1.07 eV. Notons que cette valeur est optimale pour l'absorption des photons du spectre solaire, et elle est en bonne concordance avec les valeurs reportées dans la littérature.

III. 3. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de caractérisation des couches minces de CuInSe₂ déposées sur des substrats d'ITO par la technique d'électrodéposition et recuites sous des température de recuit différentes (de 100 °C à 350 °C).

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que les échantillons qui ont subit un recuit sous une pression de 10 mbar d'un mélange gazeux d'argon et de néon et à des température supérieures ou égales à 200 °C présentent uniquement la phase CuInSe₂ sous sa structure chalcopyrite avec [112] comme axe d'orientation préférentielle. Les valeurs des paramètres de maille de ces couches sont en bonne concordance avec celles reportées dans le fichier JCPDS et dans la bibliographie. Les films recuits à des températures inférieures ou égales à 100 °C, présentent deux phases In₂Se₃ et Cu₂Se. La réaction chimique entre ces deux dernières phases conduit à la formation de la phase CuInSe₂.

L'énergie de gap du film recuit à 350 °C est égale 1.07 eV.

Références du chapitre III

- [1] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0152 for In_2O_3 .
- [2] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 40-1487 for CuInSe_2 .
- [3] S.Agilan, D.Mangalaraj,sa.K.Narayandass.G. Mohan Rao,Physica. Physica B 365 93–101(2005).
- [4] R. Pal, K. K. Chattopadhyay, S. Chaudhuri, A. K. Pal, Thin Solid Films 247 (1994) 8-14(1994).
- [5] M.L. Fearheiley, K.J. Bachmann, Y.H. Shing, S.A. Vasquez, C.R. Herrington, J. Elec. Mater. 14 (1985) 677-683.
- [6] M. Fahoum, F. Chraibi, M. Aggour, A. Ennaoui, Ann. Chim. Sci. Mat., 23 - 373(1998).
- [7] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films, 496 - 364(2006) .
- [8] O. Meglali, N. Attaf, A. Bouraiou, M .s aida, S. lakehaL. Vol. 37 : One-Step Electrodeposition Process of CuInSe_2 : Deposition Time Effect . Indian Academy of Sciences. October 2014. p. 1535–1542.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'une des solutions proposées pour la diminution du coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque est de réduire la quantité de matériaux semi-conducteurs entrant dans la fabrication de la cellule solaire. Afin de répondre à cette exigence, le semi-conducteur ternaire CuInSe_2 est proposé. Ce ternaire dans sa structure chalcopyrite, se révèle être un semi-conducteur dont ses caractéristiques sont les mieux adaptées à la conversion photovoltaïque que celles du silicium cristallin, notamment sous forme de couches minces.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par électrodéposition des couches minces de CuInSe_2 . Les films ont été déposés sur des substrats d'oxyde d'indium (ITO). Pour la préparation des solutions de départ, nous avons utilisé le chlorure de cuivre CuCl_2 , le chlorure d'indium InCl_3 et le dioxyde de sélénium SeO_2 dissous dans l'eau désionisée. Ces échantillons ont été déposés à température ambiante, à une tension de -7V pendant 20 minutes.

Afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés des échantillons, les films élaborés sont placés dans des capsules en verre à une pression de 10 mbar sous un mélange gazeux d'argon et de néon. Après l'encapsulation, les échantillons ont subi un recuit thermique à une température de 100, 200, 250 et 350 °C durant 30 min.

L'influence de la température de recuit sur les propriétés des couches élaborées a été examinée par la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV-visible.

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que les échantillons qui ont subi un recuit sous une pression de 10 mbar d'un mélange gazeux d'argon et de néon et à des températures supérieures ou égales à 200 °C présentent uniquement la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite avec [112] comme axe d'orientation préférentielle. Les paramètres de maille a et c de ces films varient respectivement de 5.78 à 5.80 Å et de 11.63 à 11.73 Å. Ces valeurs sont en bonne concordance avec celles reportées dans le fichier JCPDS et celles de la bibliographie. L'énergie de gap du film recuit à 350 °C est égale 1.07 eV.

Les films recuits à des températures inférieures ou égales à 100 °C, présentent deux phases secondaires In_2Se_3 et Cu_2Se . La réaction chimique entre ces deux dernières phases conduit à la formation de la phase CuInSe_2 .

Le film recuit à 350 °C présente des propriétés structurales et optiques convenables pour la fabrication des cellules solaires en couches minces.

Résumé :

La synthèse par la méthode d'électrodéposition et l'étude de l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des couches élaborées ont été l'objectif principal de ce mémoire.

Les solutions ont été obtenues par la dissolution du chlorure de cuivre CuCl_2 , le chlorure d'indium InCl_3 , et le dioxyde de sélénium SeO_2 dans l'eau désionisée. Les films élaborés sont placés dans des capsules en verre à une pression de 10 mbar d'un mélange gazeux d'argon et de néon. Après l'encapsulation, les échantillons ont subi un recuit thermique à une température qui varie de 100 à 350 °C durant 30 min.

Les films recuits à des températures supérieures ou égales à 200 °C présentent uniquement la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite avec [112] comme axe d'orientation préférentielle. L'énergie de gap du film recuit à 350 °C est égale 1.07 eV.

Le film recuit à 350 °C présente des propriétés structurales et optiques convenables pour la fabrication des cellules solaires en couches minces.

Les mots clés : Couches minces, électrodéposition, CuInSe_2 , photovoltaïque.

Abstract:

Preparation by the electrodeposition method and the study of the influence of the annealing temperature on the structural and optical properties of CuInSe_2 thin films were the main objective of this work.

The electrolytic solutions were obtained by dissolving of the copper chloride CuCl_2 , the indium chloride InCl_3 , and the selenium dioxide SeO_2 in deionized water. The films are placed in glass capsules at a pressure of 10 mbar of an argon and neon gaseous mixture. After encapsulation, the samples have been subjected to thermal annealing at a temperature which varies from 100 to 350 °C. C during 30 min.

Films annealed at temperatures greater than or equal to 200 °C exhibit only the CuInSe_2 phase under its chalcopyrite structure with [112] as the preferred orientation axis. The gap energy of the annealed film at 350 °C is equal to 1.07 eV.

The annealed film at 350 °C has structural and optical properties suitable for the manufacture of thin-film solar cells.

Key words: Thin films, Electrodeposition, CuInSe_2 , Photovoltaic

ملخص:

الطاقة الضوئية هي التحويل المباشر لضوء الشمس الى كهرباء من خلال أشباه الموصلات.

ويقترح الخلايا الشمسية في شكل طبقات رقيقة، وهو حل للحد من تكلفة الكهرباء التي تنتجها الخلايا الضوئية.

تم الحصول على المحاليل عن طريق إذابة كلور النحاس CuCl_2 ، كلور الأنديموم InCl_3 ، وثاني أكسيد السيلينيوم SeO_2

في الماء منزوع الأيونات وتمت الدراسة بواسطة طريقة التحليل الكهربائي. حيث أظهرت لنا دراسة حيود الأشعة أن الرقائق المحضرة بنية كالكوبيريت، وتؤكد أيضا أن الإتجاه [112] المفضل لنمو البلورة ويعتبر التوجه المفضل للتطبيقات الكهروضوئية

وفي الأخير إن عرض الطاقة هي دالة متزايدة بدلالة درجة حرارة التلدين من رتبة 1.07 إلكترون فولت في درجة حرارة تلدين 350

الخصائص البنيوية والضوئية للرقائق المنجزة في درجة 350 هي ملائمة لصناعة الخلايا كهروضوئي.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، التحليل الكهربائي، الكهروضوئي