



République Algérienne Démocratique & Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour – Djelfa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



N° d'Ordre :

Étude de la formation de la phase CuInSe_2 élaborée par électrodéposition

Mémoire présenté par

Zenzan Mohamed

Pour l'obtention du grade de

Master

En : Physique des Matériaux

Soutenu le : devant la commission d'examen :

Dr Djamal Rahou	Président	Université de Djelfa	_____
Dr Omar Meglali	Encadreur	Université de M'sila	_____
Dr Assia Bouraiou	Co-encadreur	Université de Djelfa	_____
Dr Ahmed Gueddim	Examineur	Université de Djelfa	_____
Dr Abdelkrim Naas	Examineur	Université de Djelfa	_____

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des sciences et informatique des matériaux (MSIL) de l'Université de Djelfa.

Je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la volonté de mener à bien mon travail, ma famille de m'avoir soutenue, supporté pendant mon cursus universitaire.

Je voudrais ici exprimer toute ma gratitude à Dr. Omar Meglali, qui mérite tous mon respect, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet.

Je souhaite ainsi, remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'examiner et de juger mon travail: Dr. A. GUEDDIM, Dr. A. NAAS et Dr. L. GACEM.

Merci

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents et tous mes amis, en particulier : Abdellaoui Mohamed, Abdellaoui Omar, Saad Ben Ahmed et takia Zenzan et le vieux : Elbahi.

Zenzan Mohamed &

Table des matières

Introduction générale.....	1
Référence de l'introduction générale.....	3

Chapitre I

Généralités sur les énergies renouvelables & Les propriétés de CuInSe_2

Partie 1

Généralités sur les énergies renouvelables

I.1.1 Introduction.....	5
I. 1.2 Histoire de l'énergie photovoltaïque.....	5
I. 1.2.1 Evénements notables dans l'histoire du photovoltaïques.....	5
I. 1.3 Les applications de l'énergie photovoltaïque.....	6
I. 1.3.1 Générateurs autonomes.....	6
I.1.3.2 Les centrales photovoltaïques.....	6
I. 1.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	7
I.1.5 Génération d'une paire électron-trou.....	7
I.1.6 Les paramètres physiques d'une cellule solaire.....	11
I. 1.6. 1 La caractéristique courant tension $I(V)$ d'une cellule solaire.....	11
a. Tension de circuit ouvert V_{co}	12
b. Courant du court circuit I_{cc}	12
c. La puissance caractéristique d'une cellule P	12
d. Puissance max P_{max}	13
e. Puissance crête P_m	13
f. Le facteur de forme FF.....	13
g. Le rendement η	13
I. 1.6.2 La réponse spectrale.....	14
I. 1.7 Les différents types des cellules solaires.....	14
I. 1.7. 1 Cellules monocristallines.....	14
I. 1.7.2 Cellules polycristallines.....	15

I. 1.7.3 Les cellules à couches minces.....	15
a. La filière du silicium amorphe.....	15
b. La filière tellurure de cadmium/sulfure de cadmium (CdTe/CdS).....	16
c. La filière chalcopirite à base de Cu ^{III} VI ₂	16
I. 1.7. 4 Les cellules organiques.....	17

Partie 2

Les propriétés de CuInSe₂

I. 2.1 Introduction.....	18
I. 2.2 Les avantages de CuInSe ₂	18
I. 2.3 Les caractéristiques de CuInSe ₂	19
I. 2.3.1 Structure cristalline.....	19
I. 2.3.2 Propriétés optiques du CuInSe ₂	20
I. 2.3.2 Propriétés électriques de CuInSe ₂	21
I. 3 Conclusion.....	22
Références du chapitre I.....	23

Chapitre II

Procédure expérimentale et techniques de caractérisations

II.1 Introduction.....	26
II.2 Les techniques de dépôt les plus sollicités pour le dépôt des couches minces CuInSe ₂	26
II. 2.1 Dépôt physique en phase vapeur PVD.....	26
II. 2.2 Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	27
II. 3 Principe de l'électrodéposition.....	27
II. 4 Procédure expérimentale.....	31
II. 4.1 Préparation des substrats.....	31

II. 4.2 Dispositif expérimental.....	32
II. 4.3 Conditions expérimentales.....	33
II. 5 Les techniques de caractérisation.....	33
II. 5.1 Mesure de l'épaisseur.....	33
II. 5.2 Caractérisation structurale par la diffraction de rayons X.....	33
II. 5.2.2 Principes de mesure.....	34
II. 5.2.3 Les paramètres de maille.....	36
II. 5.2.4 Le taux de texturation $R_I(hkl)$	37
II. 5.2.5 Détermination de la taille de grains.....	37
II. 5.3 La spectroscopie UV- visible.....	37
II. 5.3.1 Mesure du gap optique.....	38
II. 5.4 La spectroscopie Raman.....	39
II. 5.5 Mesure de la résistivité électrique.....	40
II.6 Conclusion.....	42
Références du chapitre II	43

Chapitre III

Résultats et discussion

III. 1 Introduction.....	46
III. 2 Calcul d'épaisseur de la couche déposée.....	46
III. 3 Caractérisation structurale de la couche avant traitement thermique.....	46
III. 4 Caractérisation structurale in situ de la couche élaborée.....	46
III. 5 Caractérisation optique.....	53
III. 6 Caractérisation par la spectroscopie Raman.....	54
III. 7 Caractérisation électrique.....	54
III. 8 Conclusion.....	56
Références du chapitre III.....	57
Conclusion générale.....	58

Introduction générale

La forte consommation d'énergie dans le monde, l'épuisement des sources conventionnelles et les problèmes liés à la pollution de l'environnement ont forcé l'humanité à trouver des nouvelles sources énergétique.

Une des solutions les plus prometteuses pour soulever ces problèmes est le photovoltaïque. L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité par l'intermédiaire des matériaux semiconducteurs.

Actuellement plus que 99 % des cellules solaires dans le marché mondiale sont à la base de silicium, mais vue les inconvénients de la cellule solaire à base de ce semiconducteur notamment sa faible stabilité, sa faible résistance aux irradiations, sa faible durée de vie et le coût d'extraction du silicium qui est très élevé, le coût du watt d'électricité produite par les cellules à base de ce matériau n'est pas encore concurrentiel à celui produit par les méthodes conventionnelles [1, 2].

Une des solutions proposées pour la diminution du coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque est de réduire la quantité de la matière entrant dans la fabrication de la cellule solaire. Dans cette optique des efforts ont été employés pour développer la filière des cellules solaire en couches minces. Le ternaire CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite est un nouveau matériau fortement recommandé pour la fabrication des cellules solaires à base de couches minces [3, 4].

Les cellules solaires à base de ce matériau atteint des rendements très élevée 19 %, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée [1, 2]. Ce matériau peut être aussi déposé par les différentes techniques de dépôt des couches minces et sur les différents types de substrats [5, 6].

Dans notre travail, une couche mince de CuInSe_2 a été déposée sur un substrat d'ITO par la technique d'électrodéposition. La solution de départ est constituée de 10 mM de chlorure de cuivre (CuAl_2), 20 mM de chlorure d'indium (InCl_3) et 20 mM d'oxyde de sélénium (SeO_2) dilués dans l'eau désionisée.

Afin d'étudier les mécanismes de formation de la phase CuInSe_2 , la couche déposée subie à une série de caractérisation par la diffraction des rayons X in situ, la spectroscopie optique, la spectroscopie Ramman et l'effet Hall.

Le manuscrit de ce mémoire se présente en trois chapitres:

Le premier chapitre est organisé en deux parties. La première partie sera consacré aux généralités sur le photovoltaïque, la description des différents types de cellules solaires photovoltaïques ainsi que la détermination des paramètres physiques de la cellule solaire.

La seconde partie portera sur la présentation d'une synthèse bibliographique du ternaire CuInSe_2 en tant que semiconducteur prometteur pour les applications photovoltaïques, avec une brève description de leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Le deuxième chapitre est consacré pour la présentation de la procédure expérimentale suivie pour la préparation et l'élaboration de la couche CuInSe_2 (préparation des substrats, préparation des solutions de départ, l'élaboration). Nous présentons ensuite le principe des techniques expérimentales de caractérisation utilisées le long de ce travail à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-Visible, la sonde à quatre pointes et la technique de Hall ainsi que les modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des résultats obtenus.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus.

On termine ce mémoire par une conclusion générale, qui met en relief les principaux résultats obtenus, ainsi que nos perspectives pour l'avenir.

Références

- [1] M. Kemell, Academic Dissertation, Univ. Helsinki, Finland (2003).
- [2] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. 7 (1999) 311-316.
- [3] J.H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, Thin Solid Films 301 (1997) 115-121.
- [4] A.M. Fernandez, P.J. Sebastian, M.E. Calixto, S.A. Gamboa, O. Solorza, Thin Solid Films 298 (1997) 92-97.
- [5] K.G. Deepa, R. Jayakrishnan, K.P. Vi-Jayakumar, C.S. Kartha, V. Ganesan, Sol. Energy 83 (2009) 964-968.
- [6] K.R. Murali, C. Vinothini, K. Srinivasan, Mater. Sci. Semic. Proc. 15 (2012) 194-198.

Chapitre I

*Généralités sur les énergies
renouvelables & Les propriétés de
CuInSe₂*

Partie 1

Généralités sur les énergies renouvelables

I.1.1 Introduction

La recherche de source d'énergies renouvelables et non-polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI^{ème} siècle, étant donné l'épuisement progressif des réserves des énergies fossiles et les problèmes environnement. Aux croissants liés à l'utilisation de ces énergies et l'augmentation des couts d'exploitation, les nouvelles sources d'énergies renouvelables représentent donc un intérêt au plan politique, économique ou environnemental. Ces sources sont inépuisables et sont également peu ou pas polluantes. On distingue plusieurs types d'énergies renouvelables à savoir: l'énergie géothermique, l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse et l'énergie solaire. Ces types d'énergie proviennent directement ou indirectement du soleil.

I. 1.2 Histoire de l'énergie photovoltaïque

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par Antoine Becquerel en 1839 [1], mais il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène physique.

L'énergie photovoltaïque s'est développée dans les années cinquante pour l'équipement de vaisseaux spatiaux et le premier a été lancé dans l'espace en 1958, c'était le seul procédé non nucléaire d'alimentation des satellites en énergie. Il faut savoir par exemple que les images satellites reçues par notre téléviseur ne nous parviennent que grâce à l'énergie photovoltaïque.

I. 1.2.1 Evénements notables dans l'histoire du photovoltaïques

1839: Découverte de l'effet photovoltaïque par Alexandre Edmond Becquerel. Il avait Observé que certains matériaux faisaient des étincelles lorsqu'ils étaient exposés à la lumière. Il démontra qu'il s'agissait d'une conversion directe de la lumière en électricité [1].

1873: Découverte de la photoconductivité du sélénium par Willoughby Smith.

1954: Trois chercheurs américains, Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller, mettent

au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites [2].

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 [3].

1973: La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université de Delaware [4].

1983: La première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie [3].

1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne [3].

Notons que, pendant les années soixante dix et quatre vingt, des efforts ont été employés pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres [3].

I. 1.3 Les applications de l'énergie photovoltaïque

En dehors des applications spatiales à l'origine du développement des techniques photovoltaïques et des applications en électronique (alimentation de calculettes, de montres, etc), on trouve deux grandes familles d'application à savoir :

I. 1.3.1 Générateurs autonomes

Pour l'alimentation de sites isolés du réseau de distribution d'électricité (habitat, relais hertzien, pompage, balisage en mer, électrification rurale des pays du sud, etc).

I. 1.3.2 Les centrales photovoltaïques

Il est possible d'utiliser un générateur photovoltaïque de façon non autonome, en le connectant au réseau public de distribution d'électricité. Nous aurons alors une petite centrale de production d'électricité dont l'énergie sera soit consommée sur place par le propriétaire, soit revendue sur le réseau. En cas de production excédentaire, le générateur photovoltaïque alimente le réseau et inversement, le réseau alimente la distribution en cas de déficit ou hors production solaire. L'ensemble est entièrement automatisé et géré par un ou plusieurs onduleurs.

Le système est donc beaucoup plus simple. Il n'y a plus de batterie, il n'y a plus d'armoire de régulation complexe. Ces centrales peuvent être installées sur des maisons d'habitation individuelles, des bâtiments publics ou privés. Elles peuvent remplacer la toiture ou être installées en façade.

I. 1.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule solaire est un composant semiconducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste à l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération de porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction. La cellule solaire est une jonction $p-n$ dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire. L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semiconducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière (voir **Figure I.1**) [2].

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant [5]:

1. Les photons incidents heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposé en cellules ou en couche mince;
2. Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière;
3. Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectés les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante.

I. 1.5 Génération d'une paire électron-trou

Chaque photon incident de la lumière du soleil, ou de toute autre corps lumineux, crée dans le réseau cristallin du semiconducteur une paire électron-trou. Le fait de chauffer le matériau permet de donner une énergie suffisante à une fraction d'électrons de la bande de valence pour quitter l'état lié et atteindre la bande de conduction. Le départ d'un électron correspond à la création d'un trou d'où création d'une paire électron-trou (voir le cas du silicium qui est reporté sur la **Figure I.2**).

La lumière du soleil se compose de photons contenant une énergie correspondant aux différentes longueurs d'onde du spectre solaire. Quand un photon heurte une cellule photovoltaïque, son énergie peut être transférée à un électron dans le matériau

semiconducteur de la cellule. Avec cette énergie supplémentaire, l'électron peut alors s'échapper de sa position normale dans l'atome créant ainsi un trou, qui deviendra une partie d'un courant dans un circuit électrique. C'est ce qu'on appelle la paire électron-trou.

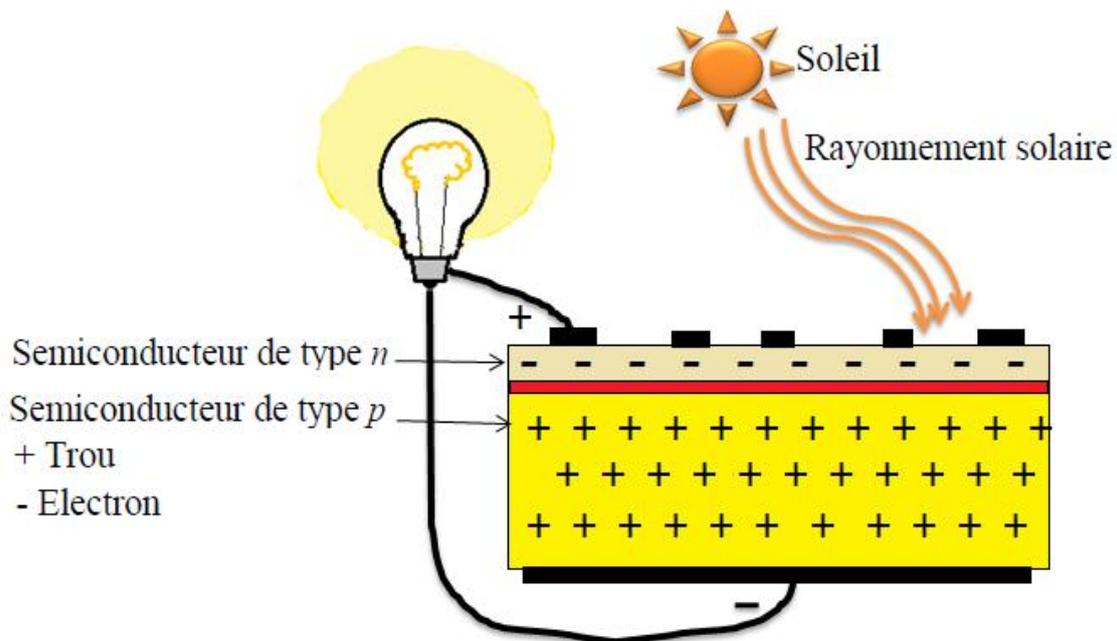


Figure I. 1: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Le champ électrique interne a tendance à séparer les porteurs de charge créés en envoyant les électrons dans la région n et les trous dans la région p . Cette séparation des porteurs de charge se traduit par l'apparition d'un champ électrique opposé au champ interne, et donc à une diminution de la hauteur de la barrière de potentiel d'une valeur $q \times V_{ph}$ (**Figure I.3**).

L'effet photoélectrique est donc le même que celui produit par une polarisation directe ($V_a > 0$). Par conséquent, il apparaît une différence de potentiel V_{ph} entre la zone p et la zone n (le potentiel du côté n est plus petit que celui du côté p). Si le flux des photons augmente, le nombre de porteurs de charge augmente ainsi que le potentiel V_{ph} .

L'effet photoélectrique est l'apparition d'une différence de potentielle aux bornes d'une jonction sous éclairage. Donc on peut dire que la conversion d'énergie photovoltaïque dans les piles solaires se compose de deux étapes essentielles. D'abord, l'absorption de la lumière produit d'une paire d'électron-trou. L'électron et le trou sont alors séparés par la structure du dispositif – électrons à la borne négative et aux trous à la borne positive - de ce fait développant le courant électrique. Ce processus est illustré sur la **Figure I. 4**.

elle transmet la majeure partie de la lumière incidente dans la couche de l'émetteur où la majeure partie de la puissance est développée. Le fonctionnement de cette pile solaire de jonction $p-n$ est semblable à celui de la pile solaire de silicium cristallin dans la **Figure I. 4(b)** mais la différence substantielle réside dans l'épaisseur.

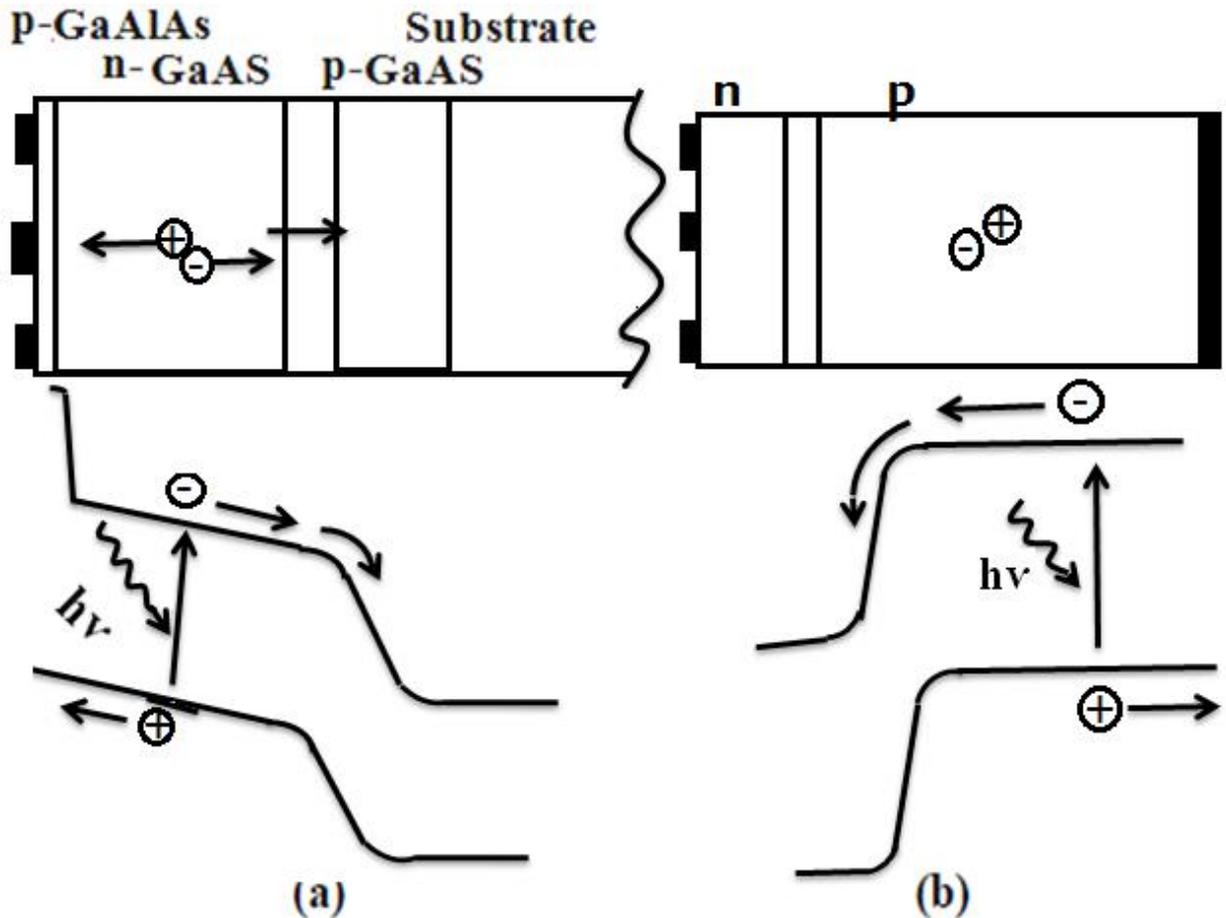


Figure I. 4: (a): Une cellule solaire typique d'arséniure de gallium, (b): La structure d'une cellule solaire de silicium cristalline.

Pour la cellule solaire de silicium cristallin (**Figure I. 4(b)**), la partie base de la cellule est constituée par un semiconducteur de type p épais où la majeure partie de la lumière incidente est absorbée et la plupart de puissance est développée. Après absorption de la lumière, les porteurs minoritaires (électrons) se diffusent à la jonction où ils sont balayés par le champ électrique intégré fort. Le courant électrique est collecté par des contacts en métal à l'avant et à l'arrière de la cellule.

I. 1.6 Les paramètres physiques d'une cellule solaire

I. 1.6. 1 La caractéristique courant tension I(V) d'une cellule solaire

L'enregistrement de la courbe courant tension I(V) d'une cellule solaire représente la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule pour une illumination donnée (voir **Figure I. 5**), cette mesure s'effectue sous un simulateur solaire dont le spectre d'illumination s'approche le plus précisément possible du spectre AM1.5 et sous des conditions ambiantes de fonctionnement: une température et une vitesse d'air ambiant données. Chaque caractéristique courant tension d'une cellule correspond à des conditions spécifiques de fonctionnement. Dans le laboratoire, les conditions de test standard (En angl. : standard testing condition STC) sont les suivantes:

- a. La répartition du rayonnement solaire est de type AM1.5, correspondant au rayonnement solaire parvenant au sol après avoir traversé une atmosphère de masse 1 à 45°.
- b. Le rayonnement incident est normale sur la surface de la cellule.
- c. La température de la cellule est égale à +25 °C.
- d. La vitesse de l'air circulant autour de la cellule est environ 2 ms^{-1} .

La caractéristique typique d'une cellule solaire est représentée sur la **Figure 1.5**. Une cellule photovoltaïque idéale présenterait, pour un éclairement, une température et une vitesse de circulation de l'air ambiant donnés, une courbe en forme de marche: le courant restant constant jusqu'à la tension de circuit ouvert, puis la tension demeurant constante jusqu'à un courant nul, le courant passe brusquement du courant court circuit I_{cc} à 0.

A partir de la caractéristique courant tension de la cellule photovoltaïque on peut déterminer ses paramètres physiques à savoir: la tension de circuit ouvert, le courant du court-circuit, la puissance caractéristique, la puissance maximale, la puissance crête, le facteur de forme, et le rendement. Des brèves définitions de ces paramètres, ainsi que leurs déterminations de la caractéristique sont données ci-après.

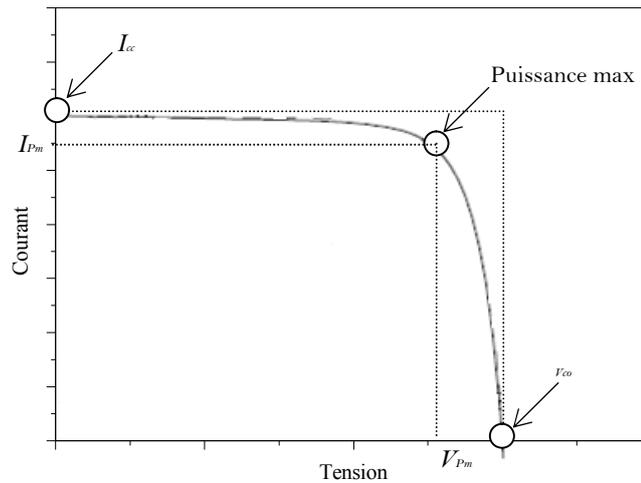


Figure I. 5: La caractéristique typique d'une cellule solaire pour une illumination donnée.

a. Tension de circuit ouvert V_{co}

La valeur V_{co} correspond à la tension en circuit ouvert; c'est-à-dire $I=0$. Elle est fonction des caractéristiques de la jonction électronique et des matériaux. Pour une cellule donnée, elle ne varie presque pas avec l'intensité lumineuse. On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.

b. Courant du court circuit I_{cc}

La valeur de I_{cc} correspond à l'intensité du courant de court circuit; c'est-à-dire $V=0$. Il est directement proportionnel à l'énergie rayonnante reçue, à la température ambiante, à la vitesse de circulation de l'air ambiant et à la surface de la cellule. On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule.

c. La puissance caractéristique d'une cellule P

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes; éclairage, température, vitesse de circulation de l'air ambiant, etc., la puissance électrique $P(W)$ disponible aux bornes d'une cellule photovoltaïque est égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue V .

$$P = V \times I \quad (\text{I. 1})$$

P: puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt;

V: tension mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Volt;

I: intensité mesurée de courant aux bornes de la cellule photovoltaïque en Ampère.

d. Puissance max P_{\max}

La puissance maximale P_{\max} d'une cellule, correspond au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité de courant est maximal. Dans le cas d'une cellule idéale, la puissance maximale correspondrait à la tension de circuit ouvert V_{co} multipliée par le courant de court circuit I_{cc} :

$$P_{maxid\acute{e}ale} = V_{co} \times I_{cc} \quad (I. 2)$$

$P_{maxid\acute{e}ale}$: puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt;

V_{co} : tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Volt;

I_{cc} : intensité de court-circuit mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Ampère.

e. Puissance crête P_m

La puissance crête d'une photopile, aussi nommée puissance catalogue, notée P_m (Watt crête) ou W_p (Watt peak), représente la puissance électrique maximale délivrée dans les conditions standard.

f. Le facteur de forme FF

Le facteur de forme FF (En angl.: File Factor) correspond au rapport $\frac{P_m}{V_{co} \times I_{cc}}$ [7, 8].

$$FF = \frac{V_{pm} \times I_{pm}}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (I. 3)$$

g. Le rendement η

Le rendement de la cellule η correspond à la division de la densité de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque ($P_m = V_{pm} \times I_{pm}$) par l'intensité de l'illumination incidente qui est normalisée à 100 mW cm^{-2} pour un spectre de AM1.5 [9]

$$\eta = \frac{V_{pm} \times I_{pm}}{P_m} = \frac{I_{cc} \times V_{co} \times FF}{P_{in}} \quad (I. 4)$$

Le rendement de panneaux solaires dépend du lieu géographique, la couverture nuageuse, le jour dans l'année, etc.

I. 1.6.2 La réponse spectrale

On appelle réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque l'efficacité avec laquelle elle transforme l'énergie d'un rayonnement d'une certaine longueur d'onde en énergie électrique. Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau constituant la cellule photovoltaïque.

Ainsi, lorsqu'une cellule photovoltaïque est soumise au rayonnement solaire, seule une partie du rayonnement solaire sera transformée en électricité. Le rayonnement solaire est réparti sur une plage de longueurs d'onde débutant en deçà de l'ultraviolet; longueurs d'onde inférieures à $0.4 \mu\text{m}$; et s'étendant au delà de l'infrarouge; longueurs d'onde supérieures à $0.7 \mu\text{m}$. L'œil n'est sensible qu'aux longueurs d'onde comprises entre ces deux valeurs. Comme l'œil la cellule n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire; celle comprise entre 0.35 et $1.1 \mu\text{m}$, partie du rayonnement solaire essentiellement visible, et une partie du rayonnement ultraviolet (de 0.35 à $0.4 \mu\text{m}$) et du rayonnement infrarouge (de 0.7 à $1.1 \mu\text{m}$), cette sélection des longueurs d'onde s'explique par le fait que le photon doit avoir suffisamment d'énergie pour arracher un électron.

I. 1.7 Les différents types des cellules solaires

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. 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 semiconducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal semiconducteur. Dans le marché industriel, ils existent quatre principaux types de cellules solaires à savoir: cellules monocristallines, cellules polycristallines, cellules à couches minces et cellules organiques.

I. 1.7. 1 Cellules monocristallines

La cellule photovoltaïque monocristalline est la cellule de la première génération. Cette cellule est composée d'un seul cristal divisé en deux couches. Les matériaux de base pour de telles cellules sont d'énormes cristaux de silicium spécialement produits à cet effet. Ces

cristaux sont coupés en plaques ultrafines, dopées et connectées. Les cellules monocristallines permettent d'obtenir de hauts rendements, de l'ordre de 18 % [7]. Notons que le rendement théorique maximal pour des cellules à base de silicium est de 40 %, ce qui est dû au fait qu'une part du rayonnement solaire, celui situé dans le rouge et l'infrarouge, ne contient pas assez d'énergie pour provoquer un effet photovoltaïque. Ces cellules souffrent néanmoins de deux inconvénients: d'une part leur prix élevé, d'autre part une durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée. Cette durée d'amortissement est le temps durant lequel une cellule solaire doit produire de l'énergie pour rembourser l'énergie qui a été nécessaire à sa production. Cette durée peut aller jusqu'à sept ans pour les cellules monocristallines, cellules qui sont néanmoins tout à fait appropriées pour des applications nécessitant de bonnes performances, tels que les véhicules électro-solaires.

I. 1.7.2 Cellules polycristallines

Ressemblent aux cellules monocristallines, mais elles sont composées d'un agglomérat de cristaux. Elles aussi proviennent du sciage de blocs de cristaux, mais ces blocs sont coulés. Les difficultés liées à la maîtrise de la croissance de grands cristaux sont ainsi évitées. Le rendement des cellules polycristallines est de l'ordre de 10 à 15 %, mais cela est compensé par un coût moindre. La production de telles cellules nécessite moins d'énergie.

I. 1.7.3 Les cellules à couches minces

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

- a. La filière du silicium amorphe (a-Si);
- b. La filière Tellure de Cadmium CdTe;
- c. La filière chalcopyrite basée sur le CuIIVI_2 .

a. La filière du silicium amorphe

Ces cellules sont composées d'un support en verre ou en matière synthétique sur lequel est déposée une fine couche de silicium [10], 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 réalisées [11]. Ce type de cellules trouve ses applications principales dans de petits appareils tels les calculettes, les montres, etc.

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 une des premières étudiée. En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe date de 1972. Malgré des rendements excédant les 15 %, des problèmes non négligeables se posent, à savoir:

- i.* La difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables,
- ii.* Les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux,
- iii.* La diffusion du sodium du verre ne semble pas profiter au CdTe et, au contraire, na paraît avoir un effet négatif sur la durée de vie des porteurs minoritaires dans les cellules de CdTe,
- iv.* La sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau,
- v.* L'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du cadmium qui est toxique et polluant.

c. La filière chalcopirite à base de CuIIIIV₂

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. S. Wagner et coll avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n CuInSe₂/CdS à partir d'un monocristal CuInSe₂, dont la conductivité est de type *p*, sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 nm d'épaisseur avait été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers la fenêtre CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (70 %) uniformes entre 0.55 et 1.25 μm. Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5 %. Les composés ternaires chalcopirites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement CuGaSe₂, CuInS₂, Cu(In, Al)Se₂ et Cu(In, Ga)Se₂. Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1.5-2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire.

Le matériau le plus prometteur semble être le CuInSe₂, une efficacité de 18.8 % est obtenue par les cellules solaires à base de ce matériau [12].

Cependant, sa faible bande interdite (1.04 eV) limite la tension de circuit ouvert et donc le rendement de la photopile. Et afin de dépasser ce problème, des travaux portent aujourd'hui

sur l'introduction des atomes de Ga qui se substitue partiellement à In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite.

I. 1.7. 4 Les cellules organiques

Comme leur nom l'indique, les cellules organiques; autrement dit, les cellules plastiques, sont composées de semiconducteurs organiques. Ce type de cellule est apparue dans les années 90, elles constituent une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, et elles bénéficient en effet du faible coût des semiconducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Son record de rendement de conversion dépasse les 10 % [7].

Partie 2

Les propriétés de CuInSe_2

I. 2.1 Introduction

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 (noté aussi CISE) sous sa structure chalcopyrite est un semiconducteur qui attire l'attention dans les applications photovoltaïques à cause de ses caractéristiques, notamment son coefficient d'absorption qui est très élevé dans la gamme du spectre solaire et ses propriétés électrique et optique qui sont variables en fonction des conditions de préparation et des techniques d'élaboration.

Actuellement, des cellules solaires en couches minces d'efficacité de rendement de conversion en excès de 20 % ont été fabriquées en utilisant l'alliage de CuInSe_2 comme les matériau absorbeurs Cu(In,Ga)Se_2 et CuIn(Se,S)_2 [13].

I. 2.2 Les avantages de CuInSe_2

Le CuInSe_2 est un semiconducteur prometteur pour les applications photovoltaïques car il présente les avantages suivants:

- i.* Son gap est à transition directe et avec une bande interdite d'environ 1.04 eV à la température ambiante, cette énergie est optimale pour une conversion maximale de la lumière solaire [14, 15].
- ii.* On peut fabriquer par ce matériau des structures de types homojonction et hétérojonction [16].
- iii.* Son coefficient d'absorption est très élevé (de l'ordre de $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [17].
- iv.* La possibilité de conversion de type de conduction (*n* ou *p*) de ce semiconducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers [18].
- v.* Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatible avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches de la cellule solaire, à savoir CdS, et ZnO.

I. 2.3 Les caractéristiques de CuInSe_2

I. 2.3.1 Structure cristalline

Le CuInSe_2 appartient à la famille I-III-VI₂ de semiconducteurs, il se cristallise sous deux formes allotropique à savoir la structure sphalérite et la chalcopyrite [19]. La première structure appartient au système cubique à faces centrées. La structure chalcopyrite appartient au système tétragonale (**Figure I.6**), elle est formée par la superposition suivant l'axe c de deux cellules cubiques. La maille élémentaire primitive de cette structure est constituée de huit atomes (deux atomes de Cu, deux atomes de In et quatre atomes de Se).

Et comme les forces de liaisons entre l'atome de Se et l'atome de Cu et celles de Se et d'In sont d'efférentes, la structure tétraédrique devienne stressée et la valeur de c subi un changement relative par rapport à la valeur de a , cette distorsion peut être estimée par le rapport $(2 - \frac{c}{a})$. Les paramètres a et c de la structure chalcopyrite de CuInSe_2 sont respectivement égales à 5.784 Å et 11.614 Å.

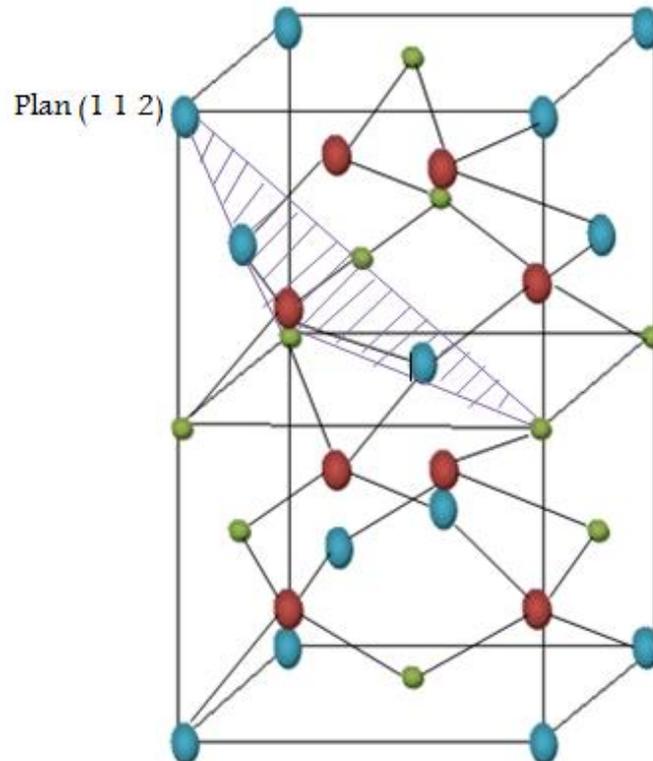


Figure I. 6: Structure chalcopyrite de CuInSe_2 , ● : Cu, ● : In, ● : Se

I. 2.3.2 Propriétés optiques du CuInSe₂

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière 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. Le CuInSe₂ se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS, etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus grand que 10^5 cm^{-1} dans le domaine de visible et le proche infrarouge (voir **Figure. I.7**).

Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semiconducteur typique est comme suit :

$$\alpha = \frac{A(E - E_g)^{\frac{1}{2}}}{E} \quad (\text{I. 5})$$

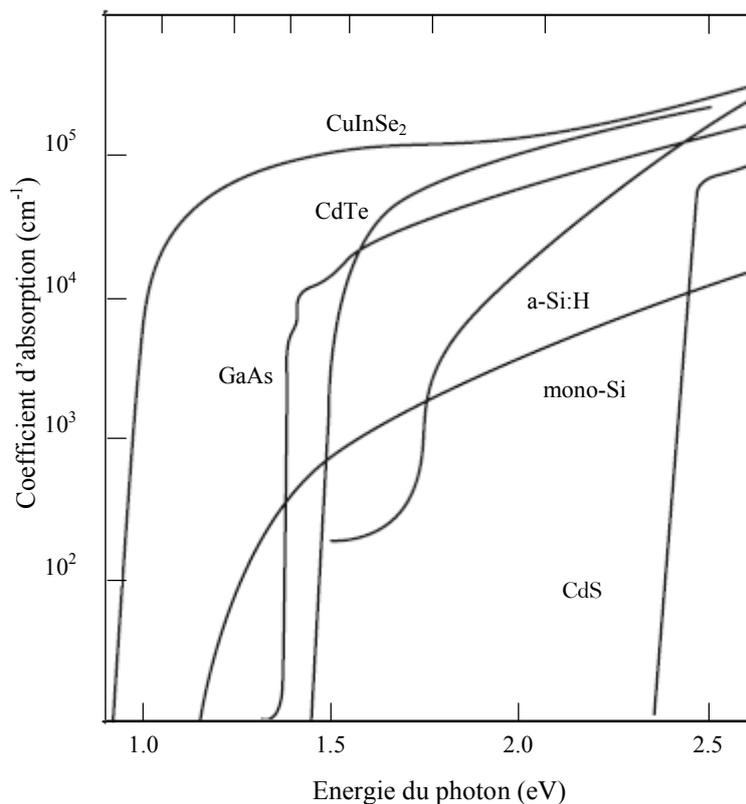


Figure I.7: Coefficient d'absorption des matériaux (CuInSe₂, CdTe, GaAs, a-Si : H, mono-Si et CdS) pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [20].

avec A , une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E est l'énergie d'irradiation.

I. 2.3.2 Propriétés électriques de CuInSe_2

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du CuInSe_2 notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau. Comme nous avons cité auparavant, on peut réaliser avec ce semiconducteur des homojonctions et des hétérojonctions, autrement dit, ce matériau peut présenter une conductivité de type n ou p et ceci par excès au manque de sélénium. D'autre part, le CuInSe_2 présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stœchiométrie.

Des recherches ont montré qu'en agissant sur le rapport $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ et $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right)$ on peut changer le type de conduction dans ce semiconducteur [21]. Le **Tableau I.1** rassemble les évolutions de type de conduction dans CuInSe_2 en fonction des rapports $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ et $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right)$.

Tableau I.1: Type de conduction dans CuInSe_2 en fonction des rapports $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ et $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right)$

[21, 22]

$\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right) > 1$		$\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right) < 1$	
$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right) > 1$	$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right) < 1$	$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right) > 1$	$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right) < 1$
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 type n avec une résistivité faible

I. 3 Conclusion

Ce chapitre a été organisé en deux parties. La première partie a été consacrée pour la présentation des généralités sur l'énergie photovoltaïque. Ensuite, nous avons expliqué le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ainsi que la présentation des différents types des cellules solaires photovoltaïques et la détermination des paramètres physiques de la cellule solaire.

Dans la seconde partie nous avons présenté une synthèse bibliographique du ternaire CuInSe_2 en tant que semiconducteur prometteur pour les applications photovoltaïques, avec une brève description de leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Références

- [1] E. Becquerel, C.R. Acad. Sci. 9 (1839) 561.
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, J. Appl. Phys., 25 (1954) 676.
- [3] A. Bouraiou, *''Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition''*, Thèse Doct., Univ. Mentouri, Constantine (2009).
- [4] D.M. Trung, *''Elaboration de cellules solaires photovoltaïque à base de polymères conjugués, études des systèmes reticulables''*, Thèse Doct., Univ. Bordeaux 1 (2009).
- [5] A. Labouret, M. Viloz, *''Energie solaire photovoltaïque''*, Dunod 3^{ème} édition 2006.
- [6] T. Markvart, L. Castaner, *''Solar cells material manufacture and operation''*, Partie II, 1^{ère} Edition (2005).
- [7] F. Abdo, *''Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques''*, Thèse Doct., Institut des Nanotechnologies de Lyon (2007).
- [8] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 30 (2005) 1-31.
- [9] S.M. Zze, *''Physics of semiconductor devices''*, Ed. 2, John Wiley and Sons (1981).
- [10] P. Pernet, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne (2000).
- [11] B.V. Roedern, Proc. of the NCPV and Solar Program Review Meeting (2003) 552.
- [12] M. A. Contreras, B. Egaas, 353 (1991) 737.
- [13] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Prog. Photovolt. Res. Appl. 19 (2011) 894.
- [14] W. Horig, H. Neumann, V. Savelev, V. Lagzdonis, B. Schuhmann, G. Kiihn, Cryst. Res. Technol. 24 (1989) 823-827.
- [15] J.I. Pankove, *''Optical processin semiconductors''*, Dover, NewYork (1971).
- [16] O. Tesson, M. Morsli, A. Bonnet, V. Jousseume, L. Cattin, G. Massé, Optical Materials, 9 (1998) 511.
- [17] A. Aschour, A. A. S. Akl, A. A. Ramadan, K. Abd El-Hady, Thin Solid Films, 467 (2004) 300.
- [18] A. N. Y. Samaan, R. Vaidhyathan, R. Noufi, R. D. Tomlinson, Solar cells, 16 (1986) 181.
- [19] J. Parkes, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire, Solid State Electron, 16 (1973) 773.
- [20] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 29 (1984) 1882-1906.
- [21] M. Klenk, M.C. Lux-Steiner, *''Chalcopyrite based solar cells, in thin film solar cells''*

fabrication, characterization and applications'', J. Poortmans and V. Arkhipov, Ed. Wiley Chichester (2006) p. 237-275.

[22] R. Noufi, R. Axton, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 668-670.

Chapitre II

Procédure expérimentale et techniques de caractérisations

II.1 Introduction

Les composés CuInSe_2 sous leurs structures chalcopyrites sont des semiconducteurs prometteurs pour le développement à coût bas et haut rendement des cellules solaires en couches minces [1, 2]. Des études ont prouvé que le rendement des cellules solaires à base de ce matériau peut atteindre 19 % [3, 4]. Le dépôt de la couche absorbante est une partie importante pour la fabrication de photopiles en couches minces à base de CuInSe_2 .

Différentes techniques de préparation des échantillons CuInSe_2 (CIS) sous forme de couches minces peuvent être utilisées, parmi ces méthodes la technique d'électrodéposition chimique. L'électrodéposition est une technique de dépôt en phase liquide, elle présente plusieurs avantages, notamment: 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. D'autre part, les efficacités des cellules solaires à base des couches minces élaborées par cette technique sont relativement inférieures par rapport 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 [5].

Dans cette optique, le but de notre travail est d'élaborer des couches CuInSe_2 par la technique d'électrodéposition à deux électrodes.

II. 2 Les techniques de dépôt les plus sollicités pour le dépôt des couches minces CuInSe_2

Plusieurs techniques de dépôt sont mises au point pour la préparation et l'amélioration des propriétés du chalcopyrite CuInSe_2 en couches minces. Les techniques de dépôt des couches minces, notamment CuInSe_2 , peuvent être classées en deux voies principales; le mode en phase vapeur physique (PVD) et le mode en phase vapeur chimique (CVD).

II. 2.1 Dépôt physique en phase vapeur PVD

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur consistent à utiliser la vapeur du matériau que nous voulons déposer sur un substrat. On peut distinguer trois techniques PVD à savoir:

- a. Le dépôt par évaporation sous vide;
- b. Le dépôt par pulvérisation;

c. Le dépôt ionique.

II. 2.2 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le mode CVD n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. Les couches minces élaborées par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur sont obtenues par les réactions chimiques entre les précurseurs gazeux en phase vapeur et le substrat. Les principales techniques de ce mode sont les suivantes:

- a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- b. Sol gel
- c. Dépôt par spray pyrolyse
- d. Dépôt par bain chimique CBD
- e. Electrodeposition (ED)

Et comme notre travail porte sur l'élaboration par la technique d'électrodeposition, cette dernière sera présentée avec plus de détail.

II. 3 Principe de l'électrodeposition

Les principes théoriques des phénomènes d'électrodeposition ont été mis en évidence en 1897 par Nernst.

L'électrodeposition d'un métal repose sur la réduction des cations métalliques M^{+z} , présents dans la solution électrolytique, suivant la réaction de réduction [6]:



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 autocatalytique.
- c. D'une source extérieure de courant: le dépôt est dit électrolytique.

Dans notre travail nous allons utiliser le dépôt électrolytique (le cas c) 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.

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.1**.

Les équations de réduction et d'oxydation qui se produisent respectivement au niveau de la cathode et de l'anode s'écrivent comme suit:



et



Le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal M à déposer dans l'électrolyte est déterminé par la relation de Nernst:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{+z}} \quad (\text{II. 3})$$

avec:

E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode;

$a_{M^{+z}}$: l'activité de l'ion M^{+z} ;

z : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction;

F : la constante de Faraday;

T : la température;

R : la constante des gaz parfait.

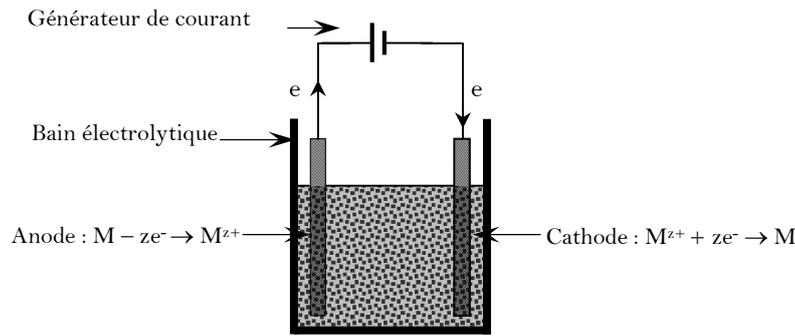


Figure II.1: Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M.

Lorsqu'une électrode est plongée dans une solution qui contient des ions M^{z+} et des atomes M, et sans application d'un courant extérieur, cette électrode prend un potentiel d'équilibre de Nernst noté V_m , et elle est portée à un potentiel $V(i)$ lorsqu'un courant I est appliqué. Le courant de dépôt I traversant l'électrode est donné par l'équation de Butler-Volmer [7]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{a_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{a_c z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{II. 4})$$

avec

I_0 : courant de réduction qui est égale à celui de l'oxydation à l'équilibre;

η : surtension, elle est égale à $V(i) - V_m$;

a_a et a_c : sont les coefficients de transfert anodique et cathodique;

z : valence de l'ion;

F : constante de Faraday;

R : constante des gaz parfait;

T : température.

Dans le cas du dépôt électrolytique, les deux électrodes (cathode et anode) sont à considérer, et lors de l'application d'un courant I , la cathode et l'anode se fixent, respectivement aux potentiels V_c et V_a de telle sorte que les courants cathodique I_c et anodique I_a sont égaux en valeurs absolues.

La quantité d'électricité Q_n nécessaire pour déposer n moles de métal est donnée par l'expression suivante:

$$Q_n = nzF \quad (\text{II. 5})$$

D'autre part, elle est exprimée en fonction de l'intensité de courant I traversant la cathode pendant un temps t :

$$Q_n = It \quad (\text{II. 6})$$

A partir de ces dernières équations, on peut exprimer la masse m du matériau déposé par la deuxième loi de Faraday :

$$m = nM = \frac{M It}{zF} \quad (\text{II. 7})$$

M est la masse molaire du métal déposé

La vitesse du dépôt électrolytique est proportionnelle au courant appliqué, elle est donnée par la formule suivante:

$$v = \frac{m}{t} = \frac{M I}{zF} \quad (\text{II. 8})$$

L'épaisseur théorique du matériau déposé est donnée également par la relation suivante :

$$d = \frac{M It}{\rho z F A} = \frac{M j t}{\rho z F} \quad (\text{II. 9})$$

avec

d : épaisseur du matériau déposé en cm;

ρ : masse volumique du matériau déposé en g cm^{-3} ;

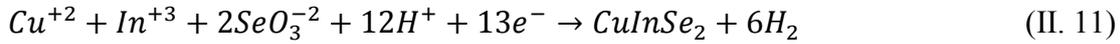
A : surface de la cathode en cm^2 ;

j : densité de courant appliquée en A cm^{-2} .

Pour le film de CuInSe_2 l'épaisseur de la couche est calculée à partir de la formule suivante:

$$d = \frac{1}{n_e F A} \left(\frac{ItM}{\rho} \right) \quad (\text{II. 10})$$

avec n_e est le nombre des électrons transférés, il est égal à 13 pour CuInSe_2 ; suivant la réaction de dépôt citée ci-dessous [8]:



$F = 96500 \text{ C}$ est la constante de Faraday, A est la surface de l'électrode, I est le courant appliqué, t est le temps de dépôt, M et ρ sont respectivement la masse molaire et la densité du matériau déposé. Notons que la masse molaire de CuInSe_2 est égale à $336.28 \text{ g mol}^{-1}$ et sa densité est égale à 5.77 g cm^{-3} [8].

II. 4 Procédure expérimentale

II. 4.1 Préparation des substrats

Il est bien connue que lors de la réalisation des couches minces, la présence des polluants (métaux lourds, poussière, etc.) à la surface du substrat empêche les réactions chimiques, ou la diffusion des atomes et peut entraîner la formation de porosités dans les films déposés, ainsi qu'une mauvaise adhérence de la couche sur le substrat. Pour éviter tout cela et pour obtenir des couches homogènes, la préparation des substrats devient une nécessité. Notre choix de substrat est porté sur l'oxyde de l'indium dopé à l'étain l'ITO car, c'est un bon conducteur, il présente une transmission optique élevée (environ 80 % dans le visible) combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge, son adhérence au verre et sa dureté sont très élevées [9]. Le substrat utilisé pour déposer nos couches est de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposé sur du verre de 1 mm d'épaisseur.

La procédure de nettoyage du substrat d'ITO est la suivante :

- a. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant;
- b. Immersion dans un bain savonneux sous ultrason pendant 10 minutes;
- c. Rinçage dans l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min;
- d. Rinçage dans l'eau distillée ;
- e. Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés

dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.

f. Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

II. 4.2 Dispositif expérimental

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.2**).



Figure II.2 : Photographie du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces de CuInSe_2

On a utilisé une couche de $1 \mu\text{m}$ 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. 4.3 Conditions expérimentales

Notre couche a été déposée en utilisant un électrolyte constitué de 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), ces composés ont été dilués dans l'eau désionisée. La couche a été déposée sur un substrat d'ITO sous une différence de potentiel de -7 V.

II. 5 Les techniques de caractérisation

Dans ce qui suit, nous allons rappeler brièvement le principe des équipements utilisés pour les caractérisations structurale, optique et électrique de échantillon; à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-visible et les mesures de la résistivité électrique. Nous décrivons également les modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des résultats de caractérisation obtenus.

II. 5.1 Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur de la couche est indispensable pour la détermination des propriétés physiques à savoir l'absorption optique et la résistivité électrique. Dans notre travail l'épaisseur du film élaboré est estimé par la méthode théorique cité auparavant.

II. 5.2 Caractérisation structurale par la diffraction de rayons X

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique d'un motif atomique dans l'espace. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants nommés plans réticulaires $\{hkl\}$ (**Figure II. 3**). Les distances interréticulaires dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées en utilisant la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II. 12})$$

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (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.

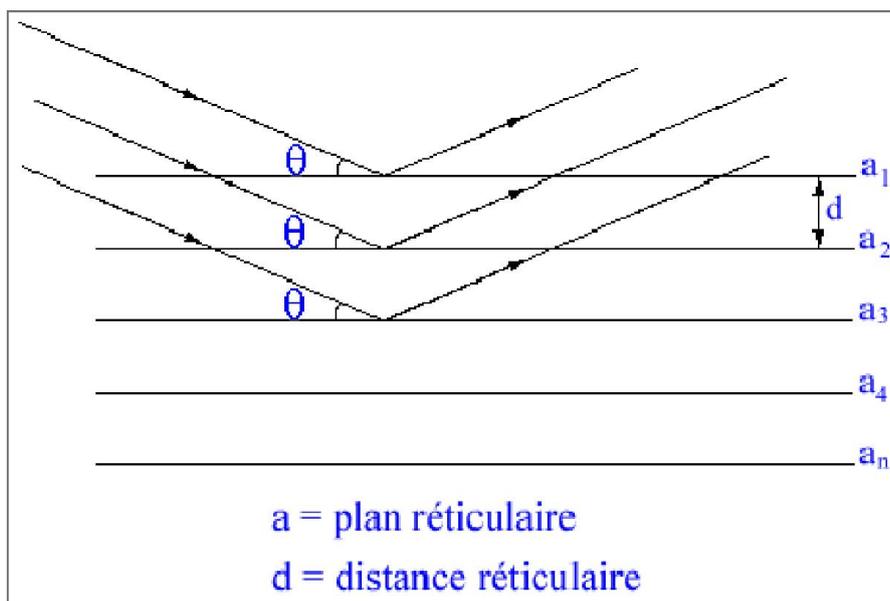


Figure II.3 : Schéma de diffraction de rayons X

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance inter réticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

II. 5.2.2 Principes de mesure

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour l'analyse structurale des couches minces, elle consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à détecter leur intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Ces derniers interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. Un détecteur de rayons X reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité en fonction de l'angle de déviation 2θ qui doit être envoyée à un ordinateur qui traite les données.

Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions.

Il existe deux types de configuration dans les diffractomètre à rayons X : configuration θ - θ et la configuration dite θ - 2θ .

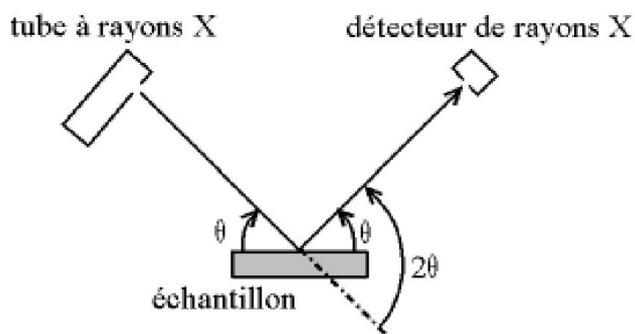


Figure II. 4 : Configuration θ - 2θ du diffractomètre à rayons X

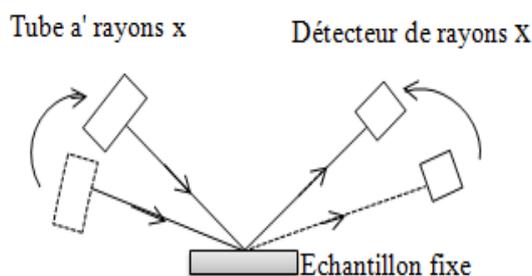


Figure II. 5 : Configuration θ - θ du diffractomètre à rayons X

Le tube à rayons X est la partie la plus lourde, donc on garde le tube fixe et on fait bouger l'échantillon et le détecteur. On obtient alors le montage θ - 2θ (voir **Figure II. 4**); le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau.

Dans la configuration dite θ - θ (voir **Figure II. 5**), l'échantillon est horizontale et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage θ - θ .

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X'Pert, utilisant la géométrie θ - θ (**Figure II. 5**).

Dans ce diffractomètre, les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.5406\AA , avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 40 mA. Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les fiches JCPDS (joint Committee on Powder Diffraction Standards card). Les spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde de l'indium (In_2O_3), de la poudre de CuInSe_2 stoechiométrique sous sa structure chalcopyrite, selon les cartes JCPDS: 76-0152 et 40-1487 [10, 11].

II. 5.2.3 Les paramètres de maille

La distance inter réticulaire d_{hkl} est donnée d'après la loi de Bragg par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{II.13})$$

D'autre part, pour la structure de CuInSe_2 qui est tétragonale, *i.e.* $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ et $a=b \neq c$, la distance inter réticulaire d_{hkl} est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.14})$$

La résolution de ces deux équations pour deux plans (hkl) nous permet la détermination des paramètres a et c .

Sous sa structure chalcopyrite, la phase CuInSe_2 présente ses deux raies les plus intenses situées à 2θ égale à 26.58° et 44.23° et qui correspondent aux plans (112) et (220) respectivement. Dans ce cas, les paramètres de maille sont donnés par les équations suivantes :

$$a = b = \sqrt{8} d_{220} \quad (\text{II. 15})$$

$$c = \sqrt{\frac{4}{\left(\frac{1}{d_{112}^2} - \frac{2}{a^2}\right)}} \quad (\text{II. 16})$$

II. 5.2.4 Le taux de 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 [12] :

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (\text{II. 17})$$

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

II. 5.2.5 Détermination de la taille de grains

Deux méthodes ont été utilisées pour l'approche quantitative de la taille des grains. La première est l'application de la formule de sherrer. Celle-ci basée sur la mesure de la largeur du domaine de diffraction des rayons X via la mesure de largeur angulaire $\Delta(2\theta)$. La dimension moyenne des cristallites, étant donnée par [13]:

$$C_s = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 18})$$

C_s : Taille moyenne des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

β : Elargissement réel de la raie de diffraction.

K : Constante ($K=0,9$ quand β est pris à mis hauteur de la raie de diffraction).

β : est calculé suivant la formule: $\beta^2 = B^2 - b^2$

B : l'élargissement expérimental.

b : l'élargissement instrumental

II. 5.3 La spectroscopie UV- visible

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ est défini de la manière suivante [14]:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(E)x} \quad (\text{II. 19})$$

avec $I(x)$ est l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction x et I_0 l'intensité lumineuse incidente.

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-3101 PC qui travaille dans le domaine de longueur d'onde variant de 300 à 1800 nm. Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Notons que nous allons estimer le gap optique E_g de la couche élaborée à partir du spectre de transmittance optique.

II. 5.3.1 Mesure du gap optique

Dans un semiconducteur la détermination du type de transition direct ou indirect ainsi que l'évaluation de la largeur de la bande interdite peuvent être effectuée par la méthode d'absorption 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 semiconducteur, il est donné par la formule suivante [15]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{II. 20})$$

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

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \quad (\text{II. 21})$$

Avec n_R est l'indice de réfraction. À 300 K°, il est égal à 2.8 pour le CuInSe₂ [16].

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et de la largeur de la bande interdite E_g , il est donné par la formule suivante [17] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II. 22})$$

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 transitions indirectes $n = 2$, dans ce type de semiconducteurs la variation de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $(h\nu)$ est une droite dont le point de son intersection avec l'axe des énergies $(h\nu)$ détermine l'énergie de gap.

Pour les semiconducteurs de transition direct $n = \frac{1}{2}$, dans ce cas il suffit de tracer la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, l'intersection de l'extrapolation de la droite avec l'axe des énergies c'est l'énergie de gap.

Notre laboratoire est doté d'un spectrophotomètre UV-visible de type 3101PC-SHIMADZU mode que nous avons utilisé le long de ce travail. C'est un spectrophotomètre à double faisceau et qui fonctionne à température ambiante. Le premier faisceau est réservé à la référence (le substrat de l'ITO déposé sur le verre), tandis que le second est réservé aux échantillons à caractériser déposé sur le substrat d'ITO qui à son tour recouvre une plaquette de verre). Le spectre enregistré représente la variation relative de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde, cette dernière peut varier de l'ultraviolet $\lambda = 200 \text{ nm}$ au proche de l'infrarouge $\lambda = 4000 \text{ nm}$. L'équipement est piloté par un PC et le traitement des données s'effectue par un logiciel nommé UVPC.

II. 5.4 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations et les rotations moléculaires par l'excitation du matériau. Elle est utilisée pour la détermination de la structure moléculaire ainsi que pour l'identification des phases des systèmes amorphes et cristallins; elle est complémentaire à la diffraction des rayons X. C'est une technique non destructive, non intrusive, ne nécessite aucune préparation de l'échantillon et elle concerne tous les états physiques de l'échantillon (solide, liquide, gaz). Son principe est basé sur l'irradiation de l'échantillon par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser et l'analyse des radiations réémises par l'échantillon qui sont collectés par des détecteurs adéquats. Les deux processus d'interaction photon incident-échantillon sont les suivants (**Figure II. 6**):

1. La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie ($E = h\nu_0$) c'est la diffusion de Rayleigh.
2. Un nombre très limité des photons (approximativement un photon sur un million, soit 0.0001 %) émis par la source monochromatique peut interagir avec l'échantillon à caractériser (diffusion inélastique) [18]. Dans ce processus, l'échantillon absorbe ou cède une quantité d'énergie ΔE aux photons incidents, respectivement produisant des radiations Stokes ($E < h\nu_0$) ou anti-Stokes ($E > h\nu_0$) [19]. Cette variation d'énergie observée sur le photon; est nommée effet Raman, elle nous donne des informations sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. L'intensité des raies Raman atteint 0.01 % de celle de la source excitatrice.

Notons que dans notre travail, l'intérêt de cette technique est de compléter les insuffisances de la diffraction des rayons X, notamment la détection des phases amorphes ainsi que les clusters et les agrégats qui peuvent être présents dans les films.

Les mesures ont été effectuées au niveau de notre laboratoire par un spectromètre Raman de type Renishaw Invia Raman Microscope. L'excitation a été réalisée par un laser vert de 530 nm.

II. 5.5 Mesure de la résistivité électrique

La résistivité ρ est une caractéristique électrique importante d'un matériau semiconducteur. En effet, sa valeur peut donner des informations sur la concentration des porteurs de charges ou de leurs mobilités.

Dans notre travail, la caractérisation électrique est basée sur les mesures de la résistivité ρ par la méthode des quatre pointes. La mesure de ρ s'effectue à l'aide de quatre pointes équidistantes en tungstène. L'écart s entre les quatre pointes étant de 1 mm (voir **Figure II. 7**). Un courant électrique d'intensité I est créé entre les pointes extérieures (a et d). La valeur de la tension V est mesurée entre les pointes centrales (b et c) (**Figure II. 7**) [20]. La relation qui relie la résistivité à la tension et au courant, dépend de la géométrie de l'échantillon à analyser. On distingue deux cas:

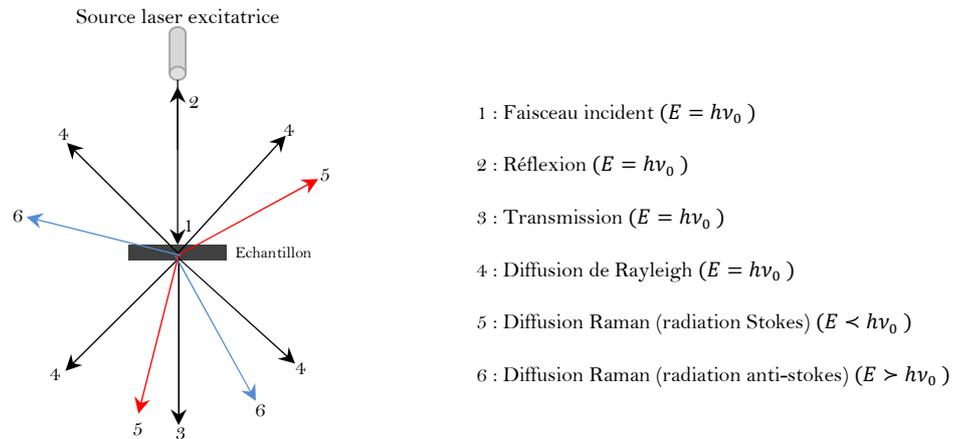


Figure II. 6: Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.

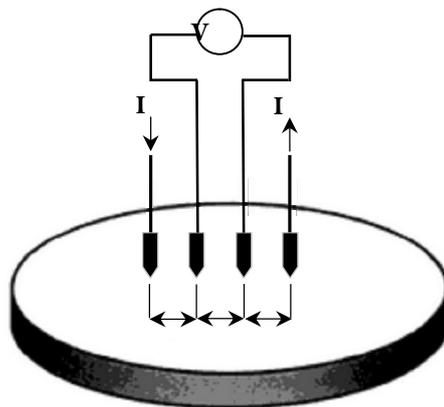


Figure II. 7: Schéma synoptique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes.

1. Pour une couche épaisse ($d \succ s$), les lignes de courant équipotentielles sont des demi-sphères et l'on considère que la surface du matériau est plane et infinie par rapport aux pointes. La résistivité du matériau dans ce cas est donnée par la relation suivante:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \tag{II. 23}$$

2. Pour une couche mince ($d \prec s$) les lignes de courant équipotentielles sont perpendiculaires à la surface. La résistivité électrique de l'échantillon dans ce cas est donnée par la formule suivante :

$$\rho = \left(\frac{\pi d}{\ln 2}\right) \left(\frac{V}{I}\right) \quad (\text{II. 24})$$

Notons que les épaisseurs de nos échantillons sont inférieures à la distance entre les pointes $d < 1 \text{ mm}$, donc nous allons appliquer l'équation (II.18) pour mesurer la résistivité électrique des films. Les mesures sont effectuées sous obscurité et à température ambiante.

II. 6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la procédure expérimentale suivie durant notre travail pour élaborer des couches minces du ternaire CuInSe_2 par la méthode d'électrodéposition. Par la suite, un intérêt particulier a été accordé à la description des principes des différentes techniques de caractérisation structurale, optique et électrique, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour exploiter les résultats expérimentaux.

Références

- [1] J.H. Schon, E. Bucher, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 57 (1999) 229-237.
- [2] O. Tesson, M. Morsli, A. Bonnet, V. Jousseau, L. Cattin, G. Massé, Optic. Mater. 9 (1998) 511-515.
- [3] M. Kemell, Academic Dissertation, Université de Helsinki, Finland, (2003).
- [4] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl., 7 (1999) 311.
- [5] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 29 (1984) 1882-1906.
- [6] C. Boulord, "Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement", Thèse Doct., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2011).
- [7] M. Paunovic, M. Schlesinger, "Fundamentals of electrochemical deposition", Ed. 2, John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [8] R.C. Weast, Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Boca Raton, FL (1980).
- [9] K. Daoudi, Thèse Doct., Univ. Claude Bernard-Lyon 1, France (2003) ;
- [10] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0154 for In_2O_3 .
- [11] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 40-1487 for CuInSe_2 .
- [12] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films 496 (2006) 364-370.
- [13] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, Reading, MA (1972) p. 102.
- [14] A. Shah, "Matériaux électronique amorphe", Vol. I et II, Polycopie EPFL/ Uni-NE, Neuchâtel (1993).
- [15] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, Thin Solid Films 361(2000)353.
- [16] M. Ortega-Lopez, A. Morales-Acevedo, Thin Solid Films 330 (1998) 96-101.
- [17] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, J. Phys. D: Appl. Phys. 19(1986) 1299-1309.
- [18] A. Fouchet, "Croissance et caractérisation de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé", Thèse Doct., Univ. CAEN/ Basse-Normandie (2006) p. 58.
- [19] C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature 121 (1928) 501-502.

[20] B. G. Yacobi, ''*Semiconductor materials: an introduction to basic principles*'', Kluwer Academic-Plenum Publishers, New York (2003) p. 17.

Chapitre III

Résultats et discussion

III. 1 Introduction

Le but de cette partie est de déterminer la température de formation de la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite. A cet effet, nous avons utilisé la technique d'électrodéposition pour élaborer une couche mince de CuInSe_2 sur un substrat de l'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 désionisée. Le dépôt est effectué à température ambiante, sous une tension de -7 V et sans aucune agitation mécanique.

III. 2 Calcul d'épaisseur de la couche déposée

Comme nous avons annoncé antérieurement (§ III.2.1.1), l'épaisseur de la couche est calculée théoriquement par l'Eq. (III. 1). Les valeurs de l'épaisseur ainsi que le taux de croissance de la couche élaborée sont respectivement égales à $0.9 \mu\text{m}$ et $10^{-3} \mu\text{m s}^{-1}$.

III. 3 Caractérisation structurale de la couche avant traitement thermique

Sur la **Figure III.1** nous avons reporté le spectre de diffraction des rayons X de la couche déposée sur le substrat de l'ITO avant aucun traitement thermique.

Ce spectre montre des pics situés à $2\theta \approx 21.26, 30.22, 35.26, 37.66, 45.33, 50.5$ et 60.3° . Ces pics correspondent aux raies les plus intenses de la phase In_2O_3 et qui correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants: (211), (222), (400), (411), (431), (440) et (622). Ceci indique que, avant le recuit thermique, la couche élaborée est amorphe.

III. 4 Caractérisation structurale in situ de la couche élaborée

Les diagrammes de diffraction X in situ à différentes températures (de 25 à 350 °C) de la couche Cu-In-Se déposée sur l'ITO sont reportés sur les **Figures III. (2-6)**.

Rappelons que l'identification des phases des échantillons élaborés se fait en comparant les spectres expérimentaux aux données de référence qui constituent le fichier JCPDS [1].

Dans l'ensemble des spectres de diffraction on observe des pics situés à $2\theta \approx 21.26^\circ, 30.22^\circ, 35.26^\circ, 37.66^\circ, 50.5^\circ$ et 60.3° . Notons que ces pics sont indiqués par le symbole • sur les **Figures III. (2-6)**. Toutes ces raies sont caractéristiques de la phase ITO (du substrat) et ils sont en accord avec le fichier standard JCPDS N°:88-0773[2]. Ceci confirme que la température d'échauffement n'a aucun effet sur les propriétés structurales de l'ITO.

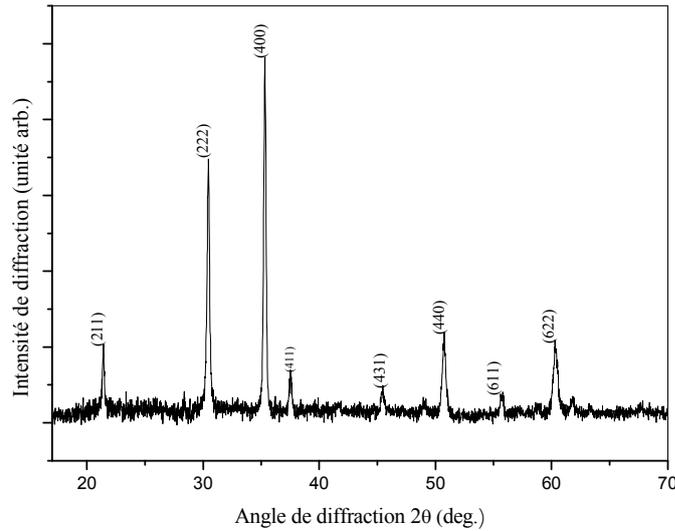
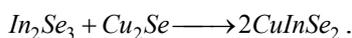


Figure III.1 : Spectre de diffraction des rayons X de la couche Cu-In-Se déposée sur le substrat de l'ITO avant le recuit thermique.

Pour des températures de diffraction comprises entre 50 et 175 °C, les spectres de diffraction présentent un pic supplémentaire situés à $2\theta \approx 29.28^\circ$ (**Figure III.6**). Ce pic est attribué à la phase secondaire In_2Se_3 et il correspond au plan réticulaire (015) [3]. La phase secondaire In_2Se_3 a disparu complètement du spectre du film déposé pour des températures supérieures à 175 °C.

Pour des températures supérieures à 150 °C, les spectres de diffraction des rayons X, et en plus des pics caractéristiques du substrat de l'ITO et de la phase secondaire In_2Se_3 , montrent de nouvelles raies situées à $2\theta \approx 26.61^\circ$, 44.13° et 52.5° . Ces derniers pics correspondent aux pics les plus intenses donnés dans le fichier JCPDS, N° 40-1487 [1] pour la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite, et qui correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants: (112), (204)/(220) et (116)/(312).

Les variations des intensités des deux phases CuInSe_2 et In_2Se_3 sont opposées, ce qui indique que le mécanisme de formation de la phase chalcopyrite CuInSe_2 dépend de la présence de la phase In_2Se_3 . Parmi les mécanismes de formation de CuInSe_2 , la réaction entre la phase Cu-Se et la phase In_2Se_3 selon l'équation chimique suivante [4]:



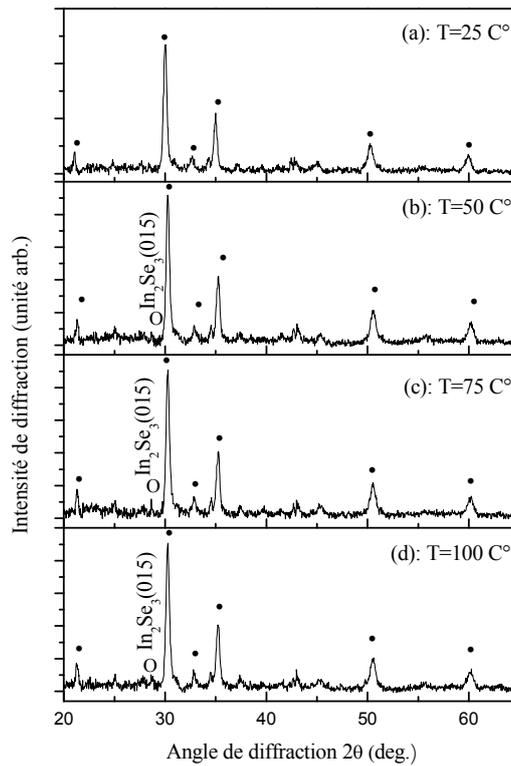


Figure III. 2: Digrammes de diffraction des rayons X in situ de la couche CuInSe_2 ; (a): 25, (b): 50, (c): 75 et (d): 100 °C.

Le symbole • représente la phase ITO.

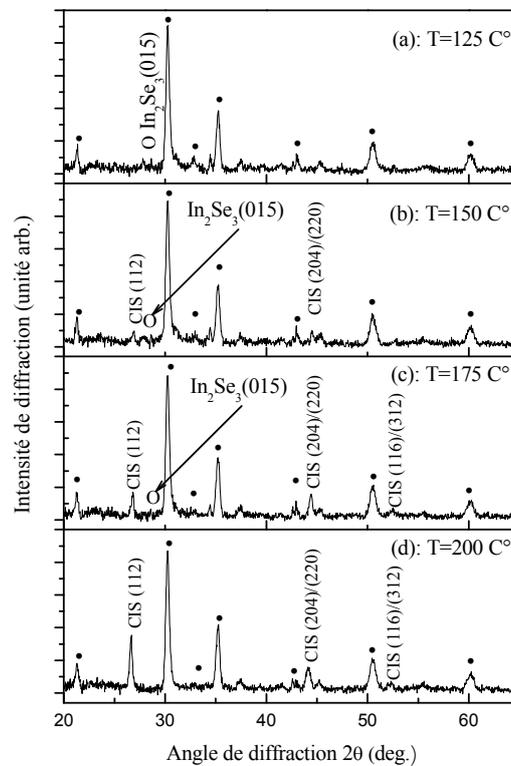


Figure III. 3: Digrammes de diffraction des rayons X in situ de la couche CuInSe_2 ; (a): 125, (b): 150, (c): 175 et (d): 200 °C.

Le symbole • représente la phase ITO.

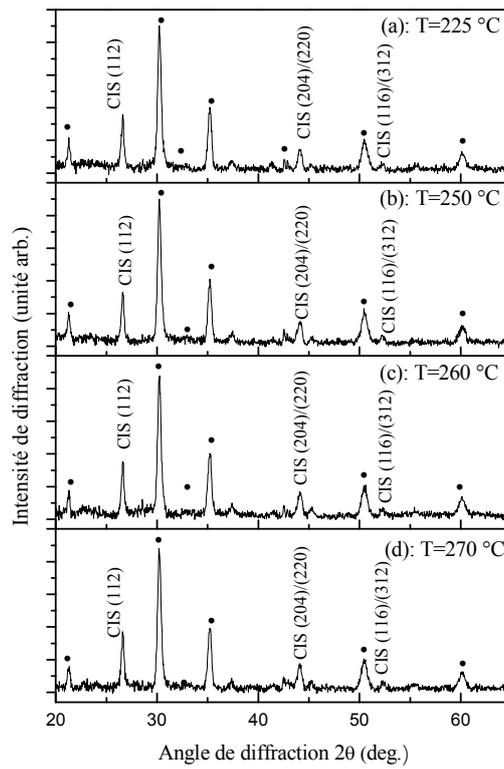


Figure III. 4: Digrammes de diffraction des rayons X in situ de la couche CuInSe_2 ; (a): 225, (b): 250, (c): 260 et (d): 270 °C.

Le symbole • représente la phase ITO.

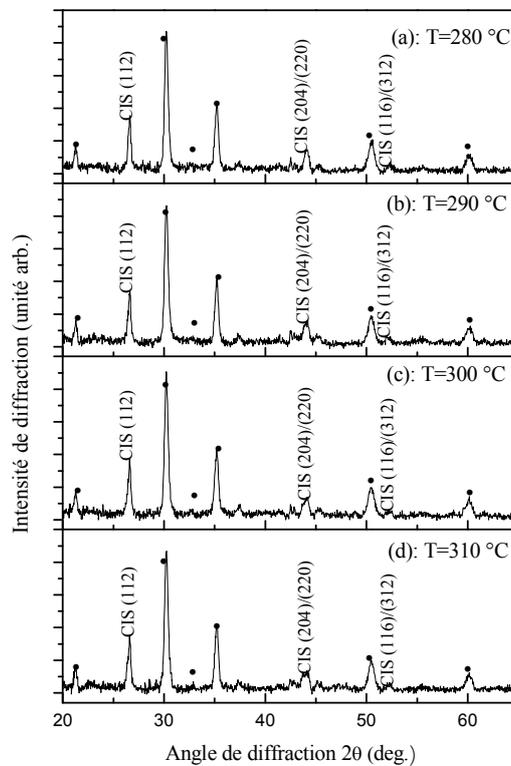


Figure III. 5: Digrammes de diffraction des rayons X in situ de la couche CuInSe_2 ; (a): 280, (b): 290, (c): 300 et (d): 310 °C.

Le symbole • représente la phase ITO.

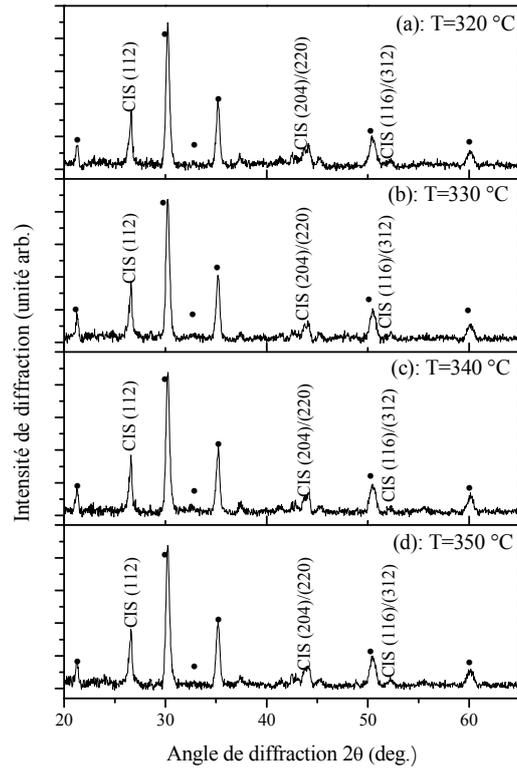


Figure III. 6: Digrammes de diffraction des rayons X in situ de la couche CuInSe_2 ; (a): 320, (b): 330, (c): 340 et (d): 350 °C.

Le symbole • représente la phase ITO.

Tableau III.1 : Variation en fonction de la température de diffraction des distances réticulaires d_{112} et d_{220} , des paramètres cristallins a et c , du volume V_m de la maille, du coefficient stœchiométrie η , de la taille des cristallites et le degré d'orientation préférentiel $R_{(112)}$

T(°C)	d_{112} (Å)	d_{220} (Å)	a (Å)	c (Å)	$V_m(\text{nm}^3)$	η	$G(\text{Å})$	$R_{(112)}$
150	3.31	2.03	5.75	11.47	0.37	1.99	291.28	0.46
175	3.32	2.03	5.76	11.49	0.38	1.99	316.05	0.48
200	3.34	2.05	5.80	11.57	0.38	1.99	294.16	0.62
225	3.34	2.05	5.80	11.58	0.39	1.99	304.65	0.68
250	3.34	2.05	5.80	11.57	0.39	1.99	294.14	0.68
260	3.34	2.05	5.80	11.59	0.39	1.99	304.65	0.69
270	3.34	2.05	5.80	11.57	0.39	1.99	315.93	0.68
280	3.35	2.05	5.80	11.57	0.39	1.99	304.64	0.63
290	3.35	2.05	5.81	11.56	0.39	1.98	266.56	0.67
300	3.35	2.05	5.81	11.56	0.39	1.98	250.88	0.68
310	3.35	2.05	5.82	11.54	0.39	1.98	243.70	0.72
320	3.35	2.06	5.83	11.50	0.39	1.97	275.15	0.73
330	3.35	2.06	5.82	11.52	0.39	1.97	258.47	0.64
340	3.35	2.05	5.82	11.53	0.39	1.97	284.32	0.54
350	3.35	2.05	5.82	11.54	0.39	1.98	258.47	0.52

Le degré d'orientation préférentiel des films obtenus est estimé à partir des spectres DRX comme le rapport de l'intensité du pic le plus intense (112) et la somme des intensités de tout les pics de la phase CuInSe₂ [5]. Les résultats de calcul sont reportés dans le **Tableau III.1**. Les valeurs obtenues sont supérieures à la valeur de 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 de la couche déposée.

Nous avons aussi calculé les distances interréticulaires qui correspondent aux plans (112) et (200) respectivement d_{112} et d_{200} et les résultats sont récapitulés dans le **Tableau III.1**.

Sur la **Figure III. 7** nous avons représenté les variations de d_{112} en fonction de la température de diffraction in situ. Pour des températures inférieures à 220 °C, nous constatons que d_{112} augmente linéairement et elle est presque stable pour des températures supérieures à 220 °C. Cette augmentation est due au déplacement de la position du pic (112) vers les angles les moins élevées.

Les valeurs de d_{112} sont comprises entre 3.31 et 3.35 Å, elles sont en bonne concordance avec celles de la carte JCPDS, N. 40-1487 [1] ($d_{112}= 3.3510$ Å) et aussi celles publiées dans la littérature [6].

L'intensité du pic correspond au plan (112) en fonction de la température de diffraction est présentée sur la **Figure III. 8**. Remarquant de cette figure que l'intensité de cette raie augmente linéairement avec la température, et elle est presque stable pour une température supérieure à 200 °C. Ce qui traduit que dans cette région de température le film a une meilleure qualité cristalline.

Sur la **Figure III. 9**, nous avons reporté l'évolution du paramètre de maille a en fonction de la température de diffraction. Nous constatons que le paramètre a est une fonction croissante de la température, pour une température qui passe de 150 à 350 °C, le paramètre a varie de 5.75 à 5.83 Å. Le paramètre c est comprise entre 11.47 et 11.59 Å. Les paramètres de maille calculés montrent un excellent accord avec ceux du fichier standard JCPDS N°: 40-1487 et les résultats publiés dans littérature [1, 7].

Afin d'estimer la déviation par rapport à la tétragonale idéale, nous avons calculé, à partir des paramètres cristallins, le coefficient stœchiométrie $\eta = \left(\frac{c}{a}\right)$. Les résultats sont reportés dans le **Tableau III. 1**. Le coefficient stœchiométrie de notre film est égal à 1.99. Notons que pour une structure tétragonale idéale ce rapport est égal à 2.

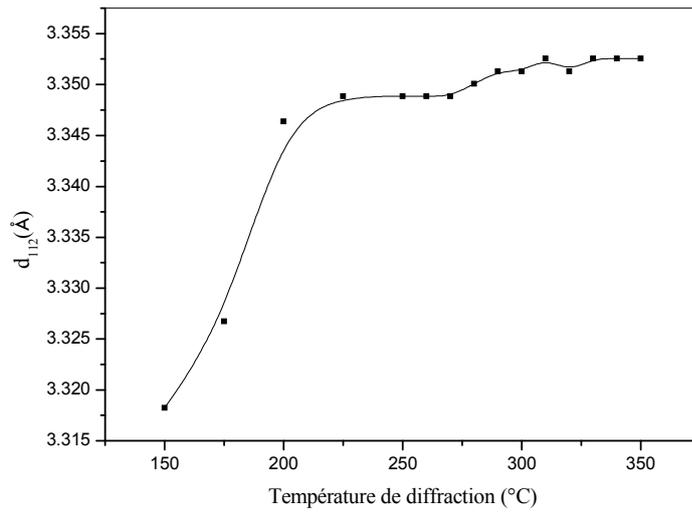


Figure III. 7: Variation de la distance réticulaire d_{112} en fonction de la température de diffraction

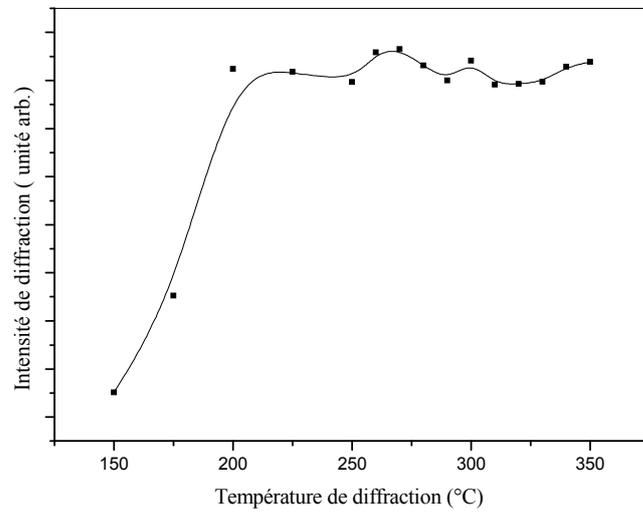


Figure III. 8: Variation de l'intensité du pic (112) en fonction de la température de diffraction in situ

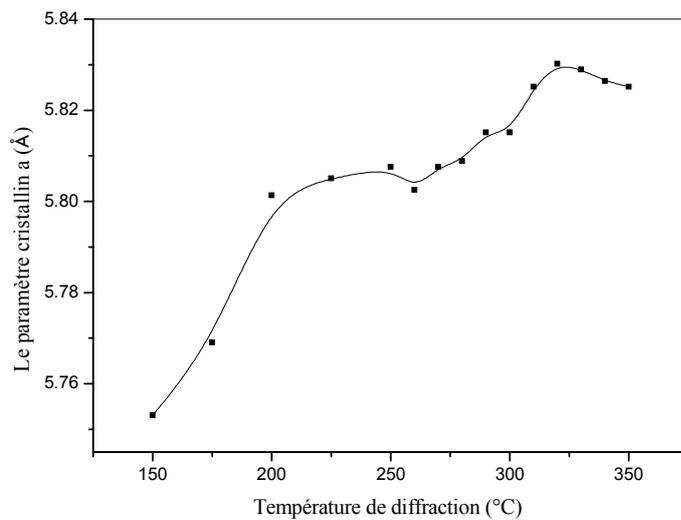


Figure III. 9: L'évolution du paramètre cristallin a de la phase CuInSe_2 en fonction de la température de diffraction.

Aussi les valeurs du volume de maille sont reportées dans le **Tableau III. 1**.

La taille moyenne des cristallites G_s est estimée théoriquement par la formule de Scherrer [8]. Les résultats obtenus sont reportés en fonction de la température de diffraction dans le **Tableau III. 1**. Les valeurs sont comprises entre 243 et 316 Å.

III. 5 Caractérisation optique

Sur la **Figure III.10**, nous avons représenté la courbe de transmission optique en fonction de la longueur d'onde d'irradiation pour le film élaboré. Nous constatons une décroissance rapide de la transmission au voisinage de la bande d'absorbance. Cette décroissance correspond au gap du CuInSe_2 . Tous les photons d'énergie supérieure au gap sont absorbés au lieu d'être transmis. En ce qui concerne les énergies inférieures au gap la transmission totale est à 78 % jusqu'à environ 1200 nm.

Rappelons que le CuInSe_2 est un semi-conducteur à gap direct [9, 10]. Donc on peut estimer son gap optique E_g par la présentation de l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation $(h\nu)$. Nous obtenons une droite, l'intersection de l'extrapolation de cette droite avec l'axe des abscisses permet de déterminer E_g . La courbe qui présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ est illustrée sur la **Figure III. 11**.

L'augmentation du carré du coefficient d'absorption observé pour des énergies d'irradiation supérieures à 0.9 eV, correspond au gap optique de la couche élaborée, c'est-à-dire aux transitions électronique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

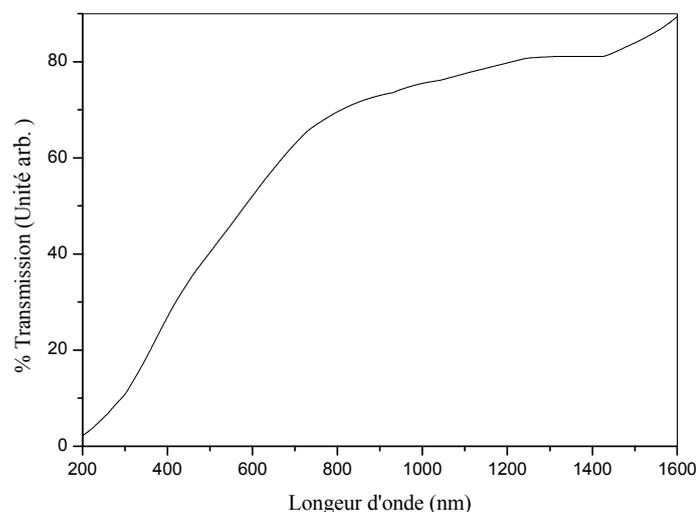


Figure III. 10: Transmission optique en fonction de la longueur d'onde de la couche CuInSe_2 .

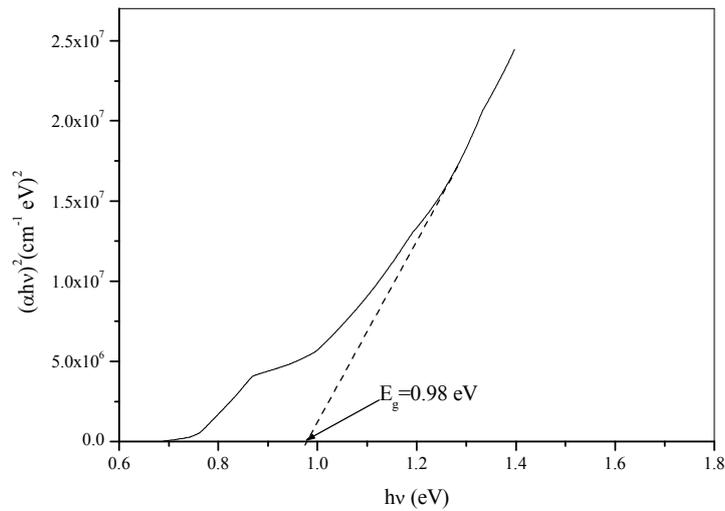


Figure III.11: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ de la couche CuInSe_2 .

L'énergie de gap estimée est de l'ordre de 0.98 eV. Cette valeur est relativement faible, ce qui confirme le réarrangement des atomes dans le réseau cristallin et la disparition de quelques défauts.

D'autre part, 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 [9, 10].

III. 6 Caractérisation par la spectroscopie Raman

Le spectre de Raman du film est représenté sur la **Figure III.12**. Nous remarquons que le spectre Raman présente la raie la plus intense située à environ 176 cm^{-1} , qui est la raie caractéristique des ternaires I-III-VI₂ sous leur structure chalcopyrite. Ce pic est assigné au mode A_1 qui résulte du mouvement de l'atome de sélénium au moment où les atomes de cuivre et de l'indium sont au repos [16-18].

Une autre raie située à 254 cm^{-1} est observée sur le spectre. Ce mode est attribué à une phase secondaire. Notons qu'aucune phase secondaire n'était pas observée dans le spectre de la diffraction des rayons X.

III. 7 Caractérisation électrique

La caractérisation électrique de nos films est basée sur les mesures de la résistivité électrique, la mobilité et la densité des porteurs de charges.

Pour cela nous avons utilisé la méthode des quatre pointes ainsi que l'effet Hall. Les résultats des mesures sont reportés dans le **Tableau III. 2**.

Nous notons que le film élaboré est de conduction de type n et il présente une faible résistivité électrique et une densité des électrons très élevée ($2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), ce qui indique que la résistivité électrique de notre film est contrôlée par la densité des porteurs de charge plutôt que de leurs mobilité.

La faible valeur de la résistivité électrique provient probablement de la formation des phases secondaires avec la phase dominantes CuInSe_2 .

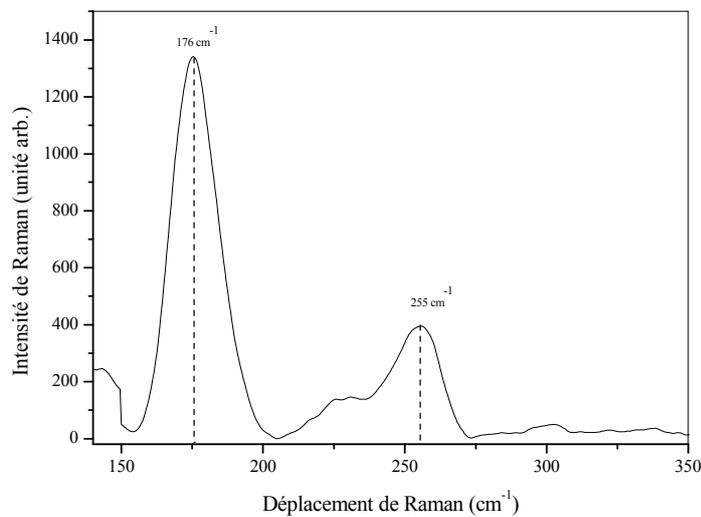


Figure III.12: Spectre de Raman de la couche CuInSe_2 élaboré.

Tableau III. 2: La mobilité, la densité des porteurs de charge et la résistivité électrique du film élaboré

Mobilité ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Densité de porteurs de charge (cm^{-3})	Type de conduction	Résistivité ($\Omega \text{ cm}$)
12.3	2.98×10^{20}	n	1.69×10^{-3}

Les valeurs obtenues sont en bonne concordance avec celles reportées dans la littérature. Raffaele et al. [13] ont estimé une densité de porteurs de charge d'une valeur qui varie entre $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et Gremenok et al. [14] ont reporté des valeurs de résistivité qui varient entre 0.1 et 0.01 $\Omega \text{ cm}$.

III. 8 Conclusion

Dans ce travail, nous avons estimé la température de formation de la phase CuInSe₂ ainsi que les mécanismes probables pour sa formation.

Notons que, avant le recuit thermique le film déposé est amorphe et puis pour des températures de diffraction in situ inférieures à 150 °C, les spectres de diffraction présentent uniquement les phases ITO, In₂Se₃ et Cu₂Se. Les raies caractéristiques de la phase CuInSe₂ commencent à apparaître pour des températures supérieures ou égales à 150 °C. L'intensité de ces raies augmente avec la température de diffraction d'une part, d'autre part, cette augmentation est accompagnée par la disparition des phases In₂Se₃ et Cu₂Se, ce qui indique que parmi les mécanismes de formation de la phase CuInSe₂ l'association des deux phases In₂Se₃ et Cu₂Se selon la réaction $In_2Se_3 + Cu_2Se \rightarrow 2CuInSe_2$. Le paramètre de maille a ainsi que la distance réticulaire d_{112} augmentent aussi avec la température de diffraction. La DRX montre l'orientation préférentielle suivant l'axe [112] du film. Le gap optique et la résistivité électrique du film sont respectivement égales à 0.98 eV et $1.699 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

Les propriétés structurales, optiques et électriques du film sont adéquates pour la préparation de la couche absorbante qui constitue la cellule solaire à base des couches minces.

Références

- [1] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 40-1487 for CuInSe₂.
- [2] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0152 for In₂O₃.
- [3] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 72-1469 for In₂Se₃.
- [4] J.F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lussion, K. Fezzaa, F. Boisivon, J. Vedel, D. Lincot, J. Appl. Phys. 79 (1996) 7293-7302.
- [5] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films 496 (2006) 364-370.
- [7] M. Fahoum, F. Chraïbi, M. Aggour, A. Ennaoui, Ann. Chim. Sci. Mat., 23 (1998) 373-376.
- [8] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA (1972) p. 102.
- [9] W. Hörig, H. Neumann, H.J. Höbler, G. Kühn, Phys. Status Solidi B 80 (1977) K21.
- [10] A. Ashour, Mater Sci: Mater Electron 17 (2006) 625-629.
- [11] E.P. Zaretskaya, V.F. Gremenok, V. Riede, W. Schmitz, K. Bente, V.B. Zalesski, O.V. Ermakov, J. Phys. Chemis. Solids 64 (2003) 1989-1993.
- [12] K.G. Deepa, K.P. Vijayakumar, C. Sudhakartha, Mater. Sci. Semicond. Process. 15 (2012) 120-124.
- [13] R.P. Raffaele, H. Forsell, T. Potdevin, R. Friedfeld, J.G. Mantovani, S.G. Bailey, S.M. Hubbard, E.M. Gordon, A.F. Hepp, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 57 (1999) 167-178.
- [14] V.F. Gremenok, I.A. Victorov, I.V. Bodnar, A.E. Hill, R.D. Pilkington, R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev, Mater. Lett. 35 (1998) 130-134.

Conclusion générale

L'un des principaux obstacles rencontrés pour que le photovoltaïque devienne plus populaire est le coût du Watt produit par le photovoltaïque qui n'est pas encore concurrentiel à celui de l'électricité produite par les méthodes conventionnelles.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par électrodéposition d'une couche mince de CuInSe_2 ainsi que l'étude de son mécanisme de formation. 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. Le dépôt a été effectué à température ambiante, sans aucune agitation mécanique et la cellule électrolytique a été laissée ouverte.

Après l'élaboration, le film a subi une série de caractérisation structurale par la diffraction des rayons X in situ, optique par le spectrophotomètre UV visible et Ramman et électrique par la quatre pointes et l'effet Hall.

Notons que, avant le recuit thermique le film déposé est amorphe et puis pour des températures de diffraction in situ inférieures à $150\text{ }^\circ\text{C}$, les spectres de diffraction présentent uniquement les phases ITO et In_2Se_3 . Les raies caractéristiques de la phase CuInSe_2 commencent à apparaître pour des températures supérieures ou égales à $150\text{ }^\circ\text{C}$. L'intensité de ces raies augmente avec la température de diffraction d'une part, d'autre part, cette augmentation est accompagnée par la disparition des phases In_2Se_3 et Cu_2Se , ce qui indique que parmi les mécanismes de formation de la phase CuInSe_2 l'association des deux phases In_2Se_3 et Cu_2Se selon la réaction $\text{In}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightarrow 2\text{CuInSe}_2$. Le paramètre de maille a ainsi que la distance réticulaire d_{112} augmentent aussi avec la température de diffraction. La DRX montre l'orientation préférentielle suivant l'axe $[112]$ du film. Les valeurs de la taille moyenne des cristallites sont comprises entre 243 et 316 Å. La structure chalcopyrite du film est aussi confirmée par la spectroscopie Raman. Les films élaborés possèdent une conduction électrique de type n .

Le gap optique et la résistivité électrique du film sont respectivement égales à 0.98 eV et $1.699 \times 10^{-3}\ \Omega\ \text{cm}$.

L'objectifs assigné à ce travail a été atteint, et nous avons obtenus une couche mince semiconductrice de CuInSe_2 de type n avec des propriétés, structurale, électrique et optique convenable pour la fabrication des couches absorbantes des cellules solaire en couches minces.

Contribution to the study of the formation of CuInSe₂ prepared by electrodeposition

Abstract

The ternary CuInSe₂ under its chalcopyrite structure is highly recommended for the fabrication of thin films solar cells. The synthesis of this material using electrodeposition method and determining the formation mechanism of this semiconductor was the overall goal of this work.

In our work, CuInSe₂ thin film is deposited into ITO substrate by the electrodeposition technique. The starting solution is constituted of 10 mM of CuAl₂, 20 mM of InCl₃ and 20 mM of SeO₂ diluted in deionized water.

Before the heat treatment the CuInSe₂ film is amorphous.

The characteristics peaks of CuInSe₂ are appeared for the diffraction temperature higher than 150 °C. The intensity of these lines increases with the temperature diffraction; on the other hand, this increase is accompanied by the disappearance of In₂Se₃ and Cu₂Se phases, indicating that one of the formation mechanisms of the CuInSe₂ phase, combining between the In₂Se₃ and Cu₂Se phases.

The XRD investigation proved that, the elaborated film exhibits the [112] direction as the preferred orientation. The optical band gap and the electrical resistivity of the film are respectively equals to 0.98 eV and $1.699 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

The results derived from this work suggest that the elaborated CuInSe₂ can be used as absorber layer in thin films solar cells applications

Keywords: Solar cell, Thin films, Electrodeposition, CuInSe₂.

المساهمة في دراسة آلية تشكيل الطور CuInSe_2 المرسب بواسطة طريقة التحليل الكهربائي

ملخص

من بين أنصاف النواقل الثلاثية الأكثر استجابة لمعايير التطبيقات الكهروضوئية CuInSe_2 في بنيتها البلورية على شكل الكالكوبيريت. مجهودات جبارة بدلت من أجل تطوير تقنيات جديدة لصناعة هذا النوع من أنصاف النواقل على شكل شرائح رقيقة. الهدف من هذه المذكرة هو ترسيب هذه الشرائح على شرائح ITO بواسطة طريقة التحليل الكهربائي ذو قطبين، وتحديد آلية تشكيلها.

من أجل تحضير المحاليل الكيميائية، قمنا باستعمال 10 mM من ثاني كلور النحاس، 20 mM من كلور الأندسيوم و 20 mM من ثاني أكسيد السيلينيوم مذابة في الماء المقطر. تحضير الشريحة كان في درجة حرارة الغرفة، بدون أي رج ميكانيكي، والخلية تبقى مفتوحة طوال مرحلة التحضير.

قبل المعالجة الحرارية، الشريحة المنجزة لا تملك بنية بلورية معينة.

الطور CuInSe_2 يبدأ في الظهور في درجات حرارة أكبر من أو تساوي 150°C . شدة هذه الخيوط تتزايد مع تزايد درجة حرارة حيود الأشعة X من جهة ومن جهة أخرى هذا التزايد يكون مرفق بغياب الأطوار In_2Se_3 و Cu_2Se وهذا ما يؤكد انه من بين ميكانيزمات تشكل الطور CuInSe_2 اتحاد الطورين In_2Se_3 و Cu_2Se . حيود الأشعة X تؤكد كذلك أن الاتجاه [1 1 2] يمثل الاتجاه المفضل لنمو البلورة.

عرض الطاقة E_g والمقاومية الكهربائية للشريحة المنجزة يساوي على التوالي 0.98 eV و $1.6910^{-3} \Omega\text{cm}$ في الأخير يمكن اعتبار ان الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية ملائمة لصناعة الخلايا الكهروضوئية.

الكلمات الدالة: الخلية الضوئية- الشرائح الرقيقة - طريقة التحليل الكهربائي- CuInSe_2

Contribution à l'étude de la formation de la phase CuInSe₂ élaborée par électrodéposition

Résumé

Le ternaire CuInSe₂ sous sa structure chalcopyrite est un nouveau matériau semiconducteur fortement recommandés pour la fabrication des cellules solaires à base de couches minces. La synthèse par la méthode d'électrodéposition et la détermination du mécanisme de formation de ce semiconducteur été l'objectif de ce mémoire.

Dans notre travail, une couche mince de CuInSe₂ a été déposée sur un substrat d'ITO par la technique d'électrodéposition. La solution de départ est constituée de 10 mM de CuAl₂, 20 mM de InCl₃ et 20 mM de SeO₂ dilués dans l'eau désionisée.

Avant les traitements thermiques la couche est amorphe.

Les rais caractéristiques de la phase CuInSe₂ commencent à apparaître pour des températures supérieures ou égales à 150 °C. L'intensité de ces raies augmente avec la température de diffraction d'une part, d'autre part, cette augmentation est accompagnée par la disparition des phases In₂Se₃ et Cu₂Se, ce qui indique que parmi les mécanismes de formation de la phase CuInSe₂ l'association des deux phases In₂Se₃ et Cu₂Se. La DRX montre l'orientation préférentielle suivant l'axe [112] du film. Le gap optique et la résistivité électrique du film sont respectivement égales à 0.98 eV et $1.699 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

Les propriétés structurales, optiques et électriques du film sont adéquates pour les applications photovoltaïques.

Mots clés: Cellule solaire, Couches minces, Electrodeposition, CuInSe₂.