



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

*Republique Algérienne Démocratique Et 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 :

## Elaboration Et Caractérisation des Couches Minces CuInSe<sub>2</sub> par Electrodeposition (Effet De Recuit)

*Mémoire présenté par :*

YOUNSI Ahmed Memdouh

*Pour l'obtention du grade de*

**Magister**

*En : Physique des matériaux*

Soutenu publiquement le : 07 /01/2015 devant le jury d'examen composé de :

Dr. A. Gueddim	Président	Université Ziane Achour-Djelfa
Dr. A. Bouraiou	Encadreuse	Université Ziane Achour-Djelfa
Pr. M.S. Aida	Examineur	Université Constantine1-Constantine
Dr. A. Naas	Examineur	Université Ziane Achour-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. Assia Bouraiou, qui mérite tous mon respect, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein du MSIL, sous sa direction et dans son équipe.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur A. Gueddim, Maître de conférences à l'université Ziane Achour, pour avoir accepté de présider le jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur M.S. Aida, Professeur à l'université Constantine 1 et Monsieur A. Naas, Maître de conférences à l'université Ziane Achour de Djelfa pour avoir accepté de rapporter ce travail.*

*Une partie importante de ce travail a été effectuée au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université Constantine1. Je remercie vivement toute l'équipe de ce laboratoire pour leurs gentillesse et leurs disponibilités.*

*Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères.*

Merci

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	I
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Généralité sur l'Energie Photovoltaïque**

I.1 Introduction.....	1
I.2 Spectre solaire.....	2
I.3 L'énergie Photovoltaïque.....	3
I.3.1 Quelques dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque.....	4
I.3.2 La conversion photovoltaïque.....	5
I.4 Technologies des Cellules Solaires.....	8
I.4.1 Cellules solaires à base de silicium.....	9
I.4.2 Filière chalcogénures polycristallins.....	11
I.5 Différents Composants d'une Cellule à Base de Couches Minces.....	13
I.5.1 Un substrat.....	13
I.5.2 Un contact ohmique face avant et arrière.....	13
I.5.3 La couche absorbant.....	14
I.5.4 La couche tampon.....	14
I.5.5 La couche oxide transparent conducteur (OTC).....	16
I.6 Conclusion .....	16
Références Bibliographiques.....	17

## **Chapitre II : Propriétés et Techniques d'Elaboration des Couches CuInSe<sub>2</sub>**

II.1 Introduction.....	19
II.2 Propriétés structurales.....	19
II.3 Propriétés électriques du CuInSe <sub>2</sub> .....	21
II.4 Propriétés optiques.....	22
II.5 Les techniques d'élaboration de l'absorbeur CuInSe <sub>2</sub> .....	25
II.5.1 Évaporation thermique multi-sources sous vide.....	26
II.5.2 Pulvérisation cathodique.....	26
II.5.3 Epitaxie par jet moléculaire.....	26
II.5.4 Sélénisation thermique de précurseurs métallique sous vide.....	26

II.5.5 Pulvérisation chimique réactive.....	27
II.5.6 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	27
II.5.7 Dépôt par spray pyrolyse.....	27
II.5.8 Électrodéposition.....	28
II.6 Les avantages du CuInSe <sub>2</sub> sous sa structure chalcopyrite.....	31
II.7 Conclusion.....	32
Références Bibliographiques.....	33

### **Chapitre III : Procédure Expérimentale et Techniques de Caractérisation**

III.1 Introduction .....	37
III.2 Procédure expérimentale.....	37
III.2.1 Présentation de la technique : électrodéposition des couches photovoltaïques CuInSe <sub>2</sub> .....	37
III.2.2 Choix et Nettoyage des substrats.....	40
III.2.3 Dispositif expérimental.....	41
III.2.4 Conditions expérimentales.....	41
III.2.5 Traitement thermique.....	41
III.3 Techniques de caractérisation des couches minces CuInSe <sub>2</sub> .....	42
III.3.1 Diffractométrie des rayons X.....	42
III.3.2 Spectroscopie Raman.....	46
III.3.3 Mesure de l'épaisseur des films.....	47
III.3.4 La spectroscopie UV-visible .....	48
III.3.5 Mesures électriques.....	49
III.4 Conclusion.....	50
Références Bibliographiques.....	51

### **Chapitre IV : Résultats et Discussion**

IV.1 Introduction.....	52
IV.2 Caractérisations des films.....	52
IV.2.1 Caractérisation structurale.....	52
IV.2.3 Caractérisations optiques.....	60
IV.2.4 Caractérisation électrique.....	65
IV.3 Conclusion.....	68

Références Bibliographiques.....69

**Conclusion Générale**.....71

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

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

Les chercheurs ont pu développer une forme d'énergie nouvelle dite « *énergie renouvelable* ». Ces énergies renouvelables ont un immense avantage car elles sont d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes. Elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, CO<sub>2</sub>...

Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) qui se produit par des matériaux semi-conducteurs. Malgré les principaux obstacles pour le développement du photovoltaïque dans le court terme (du fait que l'électricité photovoltaïque n'est pas encore au prix compétitif avec celui des méthodes conventionnelles), le photovoltaïque peut jouer un rôle important dans la transition vers un système d'approvisionnement énergétique durable pour le XXI<sup>ème</sup> siècle, et il est susceptible de couvrir une partie importante des besoins d'électricité pour de plusieurs pays.

L'industrie du photovoltaïque doit devenir plus concurrentielle et mettre au point des procédés de fabrication et des systèmes de conversion plus rentables. On a donc besoin de trouver des matériaux de conversion moins chers et possédant de bon rendement.

Parmi les semiconducteurs ternaires les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le diséléniure de cuivre et d'indium « *CuInSe<sub>2</sub>* », sous sa forme chalcopyrite. C'est un matériau semi-conducteur de propriétés remarquables. Sa grande stabilité [1], son gap direct et son coefficient d'absorption élevé, permettent l'utilisation de films minces (1 à 2 micromètres) du matériau, au lieu d'épaisses tranches de silicium massif (200 à 400 micromètres) ; ce qui représente un avantage économique considérable [2,3].

Notre but dans ce mémoire c'est d'élaborer des films CuInSe<sub>2</sub> par la technique d'électrodéposition, en utilisant deux électrodes, puis étudier l'effet de la température de recuit

des couches élaborées sur les propriétés physiques. Le choix de la technique a été dicté par la nécessité de fabriquer des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  avec des faibles coûts et avec des propriétés répondants aux critères photovoltaïques.

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

Le premier chapitre est organisé en deux parties : la première partie est un rappel bibliographique sur l'énergie photovoltaïque, la seconde partie est consacrée à la description des différents types de cellules solaires et leurs applications.

Le deuxième chapitre est une recherche bibliographique sur les couches minces CIS ; leurs méthodes de dépôt, et leurs différentes propriétés. Le chapitre a été terminé par un survol sur la littérature existante sur l'élaboration des couches minces de type CIS.

Dans le troisième chapitre, une description de la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces  $\text{CuInSe}_2$ , en l'occurrence, la technique «*électrodéposition*» ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le dernier chapitre a regroupé les résultats de caractérisation pour chaque échantillon élaboré, et la discussion de l'influence des paramètres expérimentaux sur les diverses propriétés du matériau élaboré.

## **Références Bibliographiques**

- [1] R.H. Bube, Photovoltaic Materials, Vol. 1: Properties of Semiconductor Materials, Imperial College Press, London (1998), p. 195
- [2] T. Lucas, Technologies, 54 (1990), p.52
- [3] M. Cadene, « Energie Solaire Photovoltaïque », vol. I, Ed. Ellipses (1993), p.187.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur l'énergie photovoltaïque**

## I.1. INTRODUCTION

L'utilisation massive des énergies fossiles et fissiles, même si elle a envahi tout le champ de l'activité des hommes d'aujourd'hui, reste un épiphénomène à l'échelle de l'histoire humaine; elle apparait à travers deux petits pics, l'un au cours du XIX<sup>e</sup> siècle avec le charbon et la découverte des machines à vapeur, l'autre au XX<sup>e</sup> siècle avec le pétrole, le gaz et le nucléaire. Mais sur la base des consommations actuelles et des taux de croissance, l'AIE (Agence Internationale de l'Energie) a prédit la date prévisible de l'extinction des ressources stock: pour le gaz et le pétrole les années 2040, 2080 pour le nucléaire classique et 2200 pour le charbon [1].

Or, pour servir les besoins des nations pauvres qui représentent plus des deux tiers de la population (surtout que le monde a connu deux crises pétrolières à la fin des années 70 [2]), le monde à besoin de se forger une nouvelle stratégie énergétique, qui pour respecter l'environnement global, devra être plus performante, plus propre et plus efficace. Les énergies dites renouvelables sont la meilleure solution pour dépasser ces problèmes. La production de ces énergies est basée sur des forces ou des ressources dont les stocks sont illimités.

On distingue plusieurs types d'énergies renouvelables à savoir : l'énergie géothermique provient de la chaleur des profondeurs de la terre. L'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse et l'énergie solaire. L'énergie solaire reçue par la terre représente 10 000 fois la consommation énergétique mondiale actuelle, et elle peut se faire de deux manières :

### *Conversion thermique*

L'énergie solaire est récupérée sous forme de chaleur par des capteurs plans à liquide caloporteur afin de chauffer de l'eau ou de l'air. Les rendements sont de 30 à 60% et les températures atteignent jusqu'à 80°C [3].

### *Conversion photovoltaïque*

Elle convertit directement entre 3% et 41% de cette énergie en courant électrique continu. La conversion de cette énergie solaire en énergie électrique constitue donc une solution

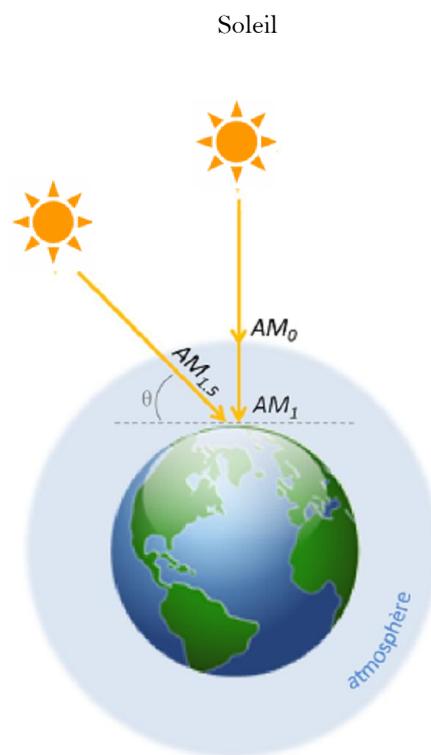
intéressante et pourrait permettre de résoudre en grande partie les problèmes énergétiques de la planète.

## I.2. SPECTRE SOLAIRE

Le spectre solaire c'est sa décomposition en longueurs d'onde ou «couleurs» la lumière solaire est en effet composée de tous sortes de rayonnements de couleurs différents, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (I.1)$$

Où  $h$  est constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $C$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde. Une courbe standard de la répartition spectrale du rayonnement solaire extraterrestre Compilée selon les données recueillies par les satellites, est désignée sous le nom de AM0 [4]. Sa distribution en énergie est répartie comme suit :



**Figure I.1:** Description de l'incidence sur la terre

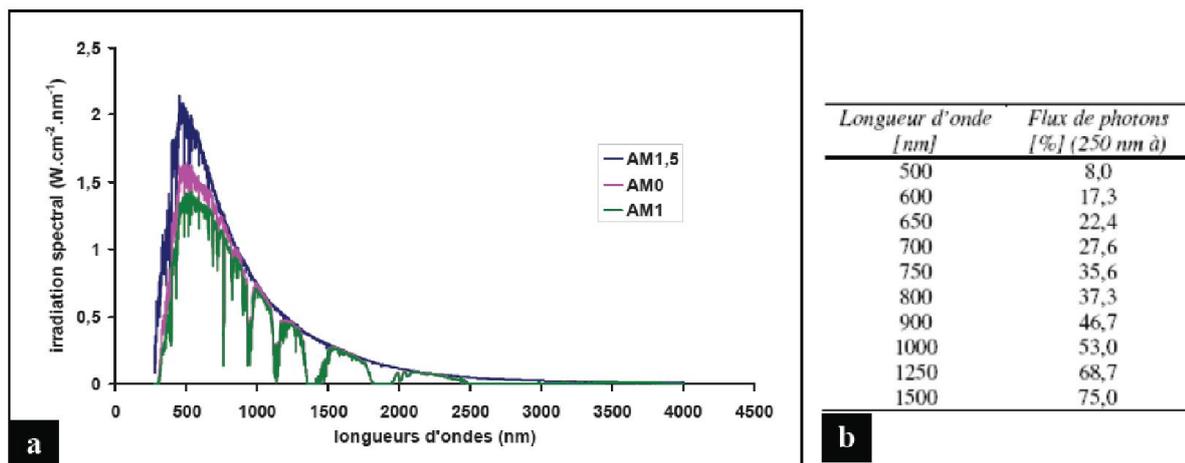
Ultraviolet UV	$0.20 < \lambda < 0.38 \mu\text{m}$	64%
Visible	$0.38 < \lambda < 0.78 \mu\text{m}$	48.0%
Infrarouge IR	$0.78 < \lambda < 10 \mu\text{m}$	45.6%

Il existe également deux autres types d'illumination simulée, décrits dans la bibliographie, les illuminations AM1 et AM0 (**voir figure I.1**), correspondant respectivement à une irradiation sous incidence normale à travers l'atmosphère et sans passer au travers de l'atmosphère [5]. La répartition spectrale du rayonnement solaire est représentée sur la figure ci-dessous (**figure I.2**).

### I.3. L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE

Nous allons maintenant aborder le cœur du phénomène photovoltaïque : provient de la conversion du rayonnement du soleil en énergie électrique. Cette conversion est effectuée par l'intermédiaire des composants électroniques à base des matériaux semi-conducteurs ; dit des cellules solaires ou des cellules photovoltaïques.

Le groupement d'un ensemble des cellules solaires constitue le panneau solaire ou le panneau photovoltaïque [6]. Le mot « photovoltaïque », vient du grecque « photo » qui signifie lumière et de « volta » du nom du physicien italien qui est en 1800 découvrit la pile électrique.



**Figure I.2 :** (a) Représentation du spectre, hors atmosphère AM0 , au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM1, avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM 1.5, (b) Tableau représentant l'intégration du nombre de photons pour une cellule absorbant de 250nm aux différentes longueurs d'onde mentionnées[7].

### I.3.1. Quelques dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque

Tableau I.1 : Evénements notables dans l'histoire du photovoltaïques [8]

1839	Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque
1883	Fritts réalise des cellules solaires de grande surface à base de Se
1954	Des rendements de 6% sont obtenus : Si (Bell Lab, USA) and Cu <sub>2</sub> S/CdS (Air force, USA)
1955	Hoffman electronics (USA) propose des cellules Si à 2% de rendement à 1500\$/W
1958	Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh
1970	Première cellule solaire à hétérostructures GaAs élaborée par Alferov, Andree et al. en URSS
1973	Première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université Delaware, USA ; à base de Cu <sub>2</sub> S
1980	La première cellule à base de Cu <sub>2</sub> S/CdS délivrant un rendement > 10%
1982	Première unité de production de 1 MW (Californie, USA) avec des cellules Arco Si
1985	Les cellules à base de Si donnent un rendement > 20% sous le rayonnement solaire
1994	Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multijonctions à base de GaInP/GaAs (NREL, USA)
1996	Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (EPFL, Switzerland)
1998	Cellules couches minces Cu(InGa)Se <sub>2</sub> atteignent un rendement de 19% (NREL, US)
2002	Le photovoltaïque installé mondial cumulatif atteint 2000 MW
2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6,5 % (UCSB, USA)
2008	Un rendement homologué de 5.9% sur une surface active de 2 cm <sup>2</sup> obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde (Allemagne)
2009	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6.1 % à base de PCDTBT et PC70BM (UCSB, USA)
	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7.4 % à base de PBDTTT-CF et PC <sub>70</sub> BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA)

## I.3.2. Conversion photovoltaïque

### a. Source d'énergie

Toute source lumineuse peut être convertie en électricité, mais le soleil étant la source de lumière la plus intense de notre environnement, pour cela la production photovoltaïque est toujours supérieure sous exposition au soleil. Le soleil est l'étoile la plus proche de la terre ; 150 millions de km, le soleil est principalement composé de 70 % d'hydrogène et de 28 % d'hélium. La fusion thermonucléaire dans son centre libère une énergie énorme sous forme de rayonnements. Le plasma qui le constitue est en majeure partie opaque à la lumière sauf les zones superficielles qui sont transparentes. Le soleil tourne sur lui-même environ 27 jours. Sa masse est  $33 \times 10^4$  fois plus élevée que celle de la terre, et son volume plus d'un million de fois supérieur à celui de notre planète. Sa température à la surface ; la photosphère, est de  $6000 \text{ }^\circ\text{C}$  et monte à 15 millions de degrés au centre, là où se déroulent les réactions de fusion thermonucléaire et où naissent les photons. L'activité solaire est réglée par un cycle d'environ 11 ans d'un maximum au suivant, lié aux variations de son champ magnétique ;  $10^4$  fois plus puissant que celui de la terre.

### b. L'absorption de la lumière

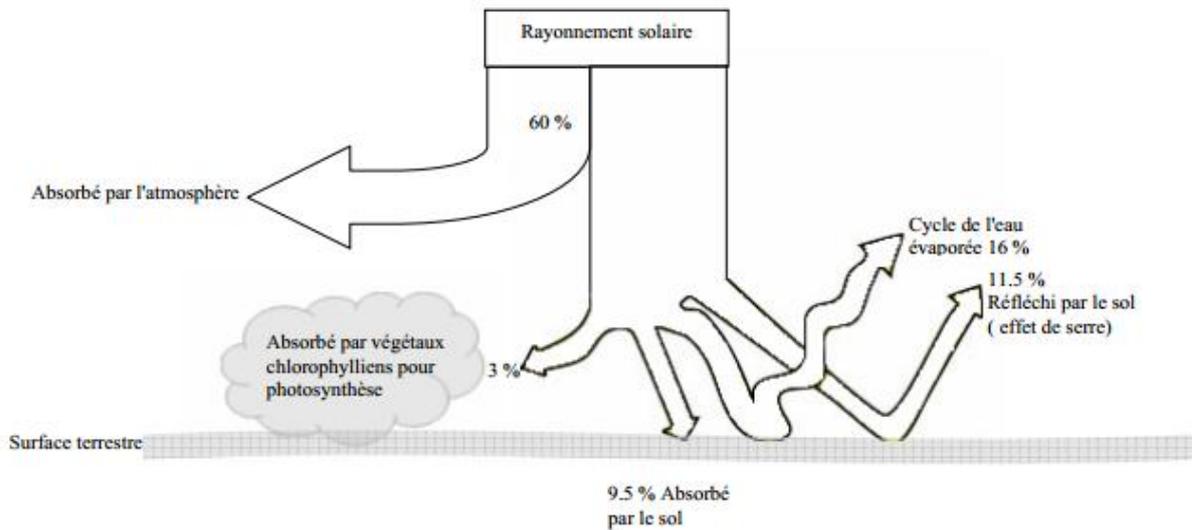
En traversant les différentes couches de notre atmosphère, certaines longueurs d'onde du spectre solaire sont atténuées, ou absorbées par certains composants tels que l'ozone (absorption des UV) ou les vapeurs d'eau (absorption des rayons infrarouges) (voir **figure 1.3**) [6].

Quand un matériau absorbe de la lumière, l'énergie subit une loi exponentielle décroissante, car la part qui reste à absorber diminue au fur et à mesure que l'on pénètre dans la matière.

Si  $E_{inc}$  est l'énergie incidente, l'énergie restant à la profondeur  $d$  s'écrit :

$$E = E_{inc} e^{-ad} \quad (I.2)$$

Donc l'énergie absorbée dans l'épaisseur  $d$  est égale à :



**Figure 1.3 :** Présentation de l'absorption du rayonnement solaire depuis son émission jusqu'à son arrivée à la surface de la terre.

$$E_{abc} = E_{inc} - E_{inc} e^{-ad} = E_{inc} (1 - e^{-ad}) \quad (I.3)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  dépend du matériau (**tableau I.2**) et de la longueur d'onde de l'énergie incidente. Il s'exprime en  $cm^{-1}$ , avec l'épaisseur  $d$  exprimée en  $cm$ .

**Tableau 1.2.** Absorption optique de quelques matériaux photovoltaïques (à la longueur d'onde  $\lambda=0.59\mu m$ ) [4].

matériau	$\alpha [cm^{-1}]$
Silicium cristallin	$4.5 \times 10^3$
Silicium amorphe	$2.4 \times 10^4$
Arséniure de Gallium	$5.4 \times 10^4$

### c. Transfert d'énergie des photons aux charges électriques

Les charges élémentaires qui vont produire le courant électrique sous illumination sont les électrons, contenus dans la matière semi-conductrice. Les photons absorbés vont transférer leur énergie aux électrons périphériques, leur permettant ainsi de se libérer de l'attraction de leur noyau. Ces électrons libérés sont susceptibles de produire un courant électrique si on les attire ensuite vers l'extérieur. En régime permanent, l'électron libéré laisse un trou qui se traduit par une charge positive. Si cet électron est attiré au dehors, c'est l'électron d'un atome voisin qui va venir combler ce trou, laissant à nouveau un trou, lui-même comblé par un électron voisin et ainsi de suite. On génère ainsi une circulation de charges élémentaires, les électrons dans un sens et les trous dans l'autre, ce qui donne un courant électrique. Ce phénomène physique, dit de photoconductivité, est spécifique aux semi-conducteurs car ils comportent des électrons libres ; et aussi disposent de la structure nécessaire à la génération des porteurs de charge ; les paire électron-trou.

L'écart entre les bandes de valence et de conduction, ou *gap*  $E_g$ , représente une caractéristique fondamentale des semiconducteurs. Pour que les photons du spectre solaire puissent être absorbés, l'énergie du photon  $E_{ph}$  doit être supérieure à  $E_g$ . Dans ce cas le semiconducteur génère une paire électron-trou à un niveau supérieur, mais l'excédent est perdu par un processus de désexcitation spontanée qui produit de la chaleur et ramène son énergie à  $E_g$ . Donc quelle que soit son énergie, pourvu qu'elle soit supérieure à  $E_g$ , chaque photon absorbé ne crée qu'une seule paire électron-trou d'énergie  $E_g$ .

Les valeurs des bandes interdites des principaux semiconducteurs utilisés dans la conversion photovoltaïque sont rassemblées dans le **tableau I.3**.

**Tableau I.3** : Largeur de bande interdite [9]

Matériau	Ge	Si	GaAs	CdTe	Cu <sub>2</sub> O	Se	ZnO	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	CuInSe <sub>2</sub>
$E_g$ (eV)	0.7	1.1	1.4	1.6	2.1	2.3	3.2	3.2	3.7	1.02

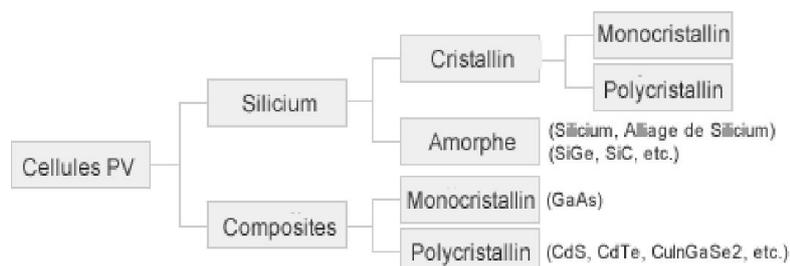
#### d. Collecte des charges

Pour que les charges libérées par l'illumination soient génératrices d'énergie, il faut qu'elles circulent. Il faut donc les «attirer» hors du matériau semi-conducteur dans un circuit électrique. Si non, elles se recombinent: l'électron (chargé négativement), neutralisent le trou (chargé positivement). Autrement dit, les électrons libéré retrouveraient leur état initial à la périphérie de leur atome: cela libérerait de l'énergie thermique (chaleur) mais aucune énergie électrique cette extraction des charges est réalisée au sein d'une jonction créée volontairement dans le semi-conducteur. Le but est d'engendrer un champ électrique à l'intérieur du matériau, qui va entraîner les charges négatives d'un côté et les charges positives de l'autre côté en utilisant le plus souvent une jonction *p-n*. [4].

### I.4. TECHNOLOGIES DES CELLULES SOLAIRES

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque, mais beaucoup sont encore en phase de recherche et développement.

Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont : le silicium mono ou poly-cristallin (plus de 80% de la production mondiale) et le silicium en couche mince à base de silicium amorphe ou CIS (**figure I.4**) [10].



**Figure 1.4** : Différents types de cellules solaires commercialisées

On peut distinguer deux grandes familles de matériaux photovoltaïques: les matériaux solides cristallisés et les couches minces. Ces couches minces sont également solides, mais d'épaisseur nettement plus faible (de l'ordre du micron et en deçà) est déposées sur un support, alors que les photopiles cristallines sont massives est épaisses de 0.15-0.2 mm.

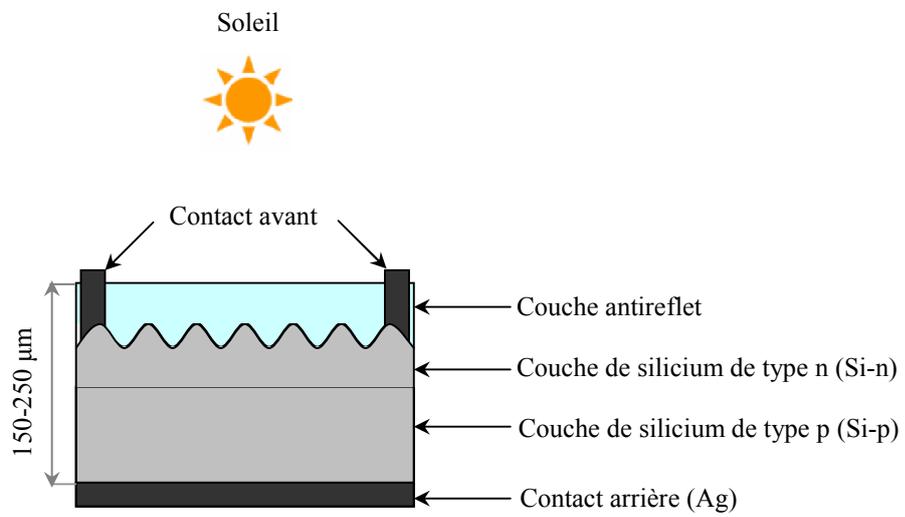
#### **I.4.1. Filière silicium amorphe et monocristallin**

Le matériau le plus répandu dans les photopiles est le silicium, semiconducteur de type IV. Il est dit tétravalent: cela signifie que l'atome de silicium peut se lier avec quatre atomes de même nature. Le silicium solaire est soit cristallin, soit amorphe.

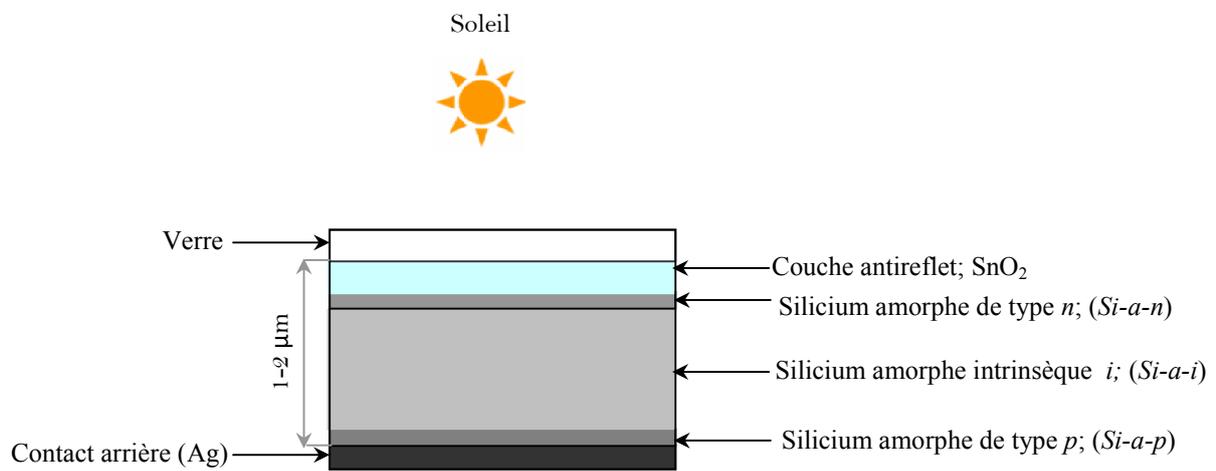
Depuis la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe hydrogéné (a-si:h), en 1975, les scientifiques et les industriels du monde entier ont employé une intense activité dans le domaine des films minces. Cet engouement subi était dû principalement au fait que ces films ont un coefficient d'absorption de la lumière de soleil de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui du silicium cristallin et qu'ils sont souvent produits directement à partir de la phase gazeuse.

Ainsi, un module photovoltaïque en films minces (**figure I.5**) peut-il être réalisé en une couche 400 fois plus mince qu'une cellule photovoltaïque amorphe (**figure I.6**) et avec une surface 40 fois plus grande. Il semble naturel d'en conclure que les coûts devraient être beaucoup plus faibles, la disponibilité des matériaux de base plus grande et le procédé de fabrication des modules plus simple.

D'ailleurs, la démarche naturelle d'un chercheur, qui aujourd'hui reprendrait le travail à zéro pour développer une cellule photovoltaïque, consisterait certainement à partir d'une surface ou de films minces plutôt que d'un cristal fondu transformé en lingot et découpé en plaquettes au prix de trois mises en forme et de la perte de sciage de matériau précieux.



**Figure I.5:** Cellule au silicium cristallin



**Figure I.6:** Cellule solaire au silicium amorphe.

## I.4.2. Filière chalcogénures polycristallins

Les recherches se sont aussi portées vers d'autres matériaux que les siliciums, mieux adaptés à une utilisation en couches minces tout en délivrant de hauts rendements. Deux filières se sont imposées progressivement, l'une base de tellure de cadmium (CdTe), et l'autre sur les alliages Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) appelée filière CIS. Des rendements records de 17.4 % pour CdTe et de près de 20.3 % pour CIS ont été obtenus (**figure I.7**). Ces matériaux sont dotés d'une absorbance optique plus élevée que celle du Silicium cristallin, ce qui permet leur utilisation sous une faible épaisseur (de 1 à 2  $\mu\text{m}$ )[11].

### a. La filière CdTe

Ce matériau est intéressant du fait de son gap optique 1.45 eV et de sa forte absorption qui permet en moins de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'absorber la quasi-totalité du spectre visible. Il est généralement déposé sur du CdS de type *n*, qui sert de couche fenêtre (permet d'entrer la lumière) et barrière de potentiel, pour former une hétérojonction (CdS-CdTe).

Cette filière est en plein développement: d'abord négligeable en 2005, elle a pris une part importante du marché en 2009. L'entreprise qui l'a développée (First Solar 4) est devenue leader mondial. Ces cellules en couches minces atteignent déjà des rendements de 17.4 % en 2012 (**figure I.7**). Mais ce qui risque de freiner le développement de cette technique c'est surtout la toxicité du cadmium [11].

L'intérêt dans cette technologie; et ce qui explique son succès, est que les procédés de dépôts sont extrêmement rapides (de quelques secondes à quelques minutes), ce qui permet d'atteindre des débits de production importants et donc de diminuer les coûts de production (moins de 1 dollar par watt). L'arrivée de cette technologie a marqué une véritable rupture dans la compétitivité du photovoltaïque.

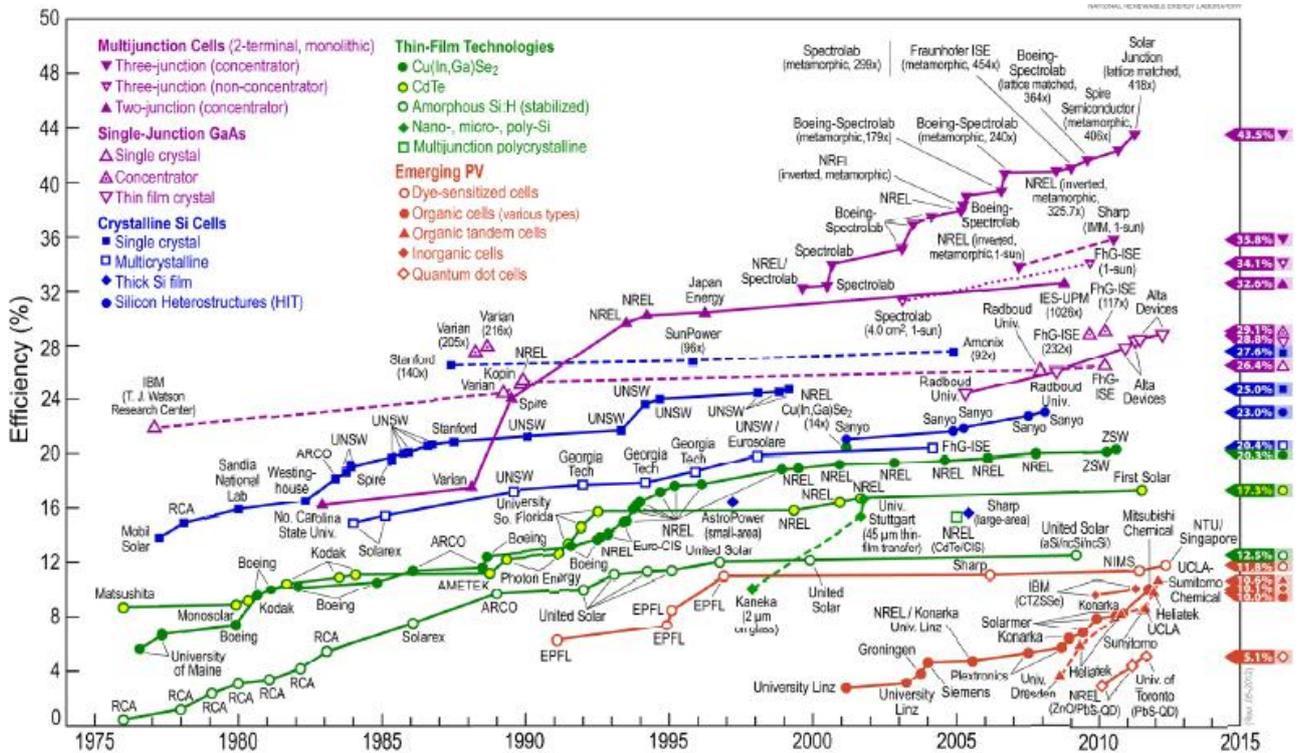


Figure I.7 : Progrès du rendement des différents types de cellules apportés par la recherche et l'industrie [12].

### b. La filière Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Le CuInSe<sub>2</sub> appelée couramment CIS (diséléniure de cuivre et d'indium) est un matériau composé de type I-III-VI de structure chalcopyrite très prometteur, il a d'excellentes propriétés d'absorption mais son gap est un peu faible (1.02 eV)[13]. Pour l'élargir l'indium est allié au gallium est le sélénium à du soufre, d'où le symbole CIGS pour le Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>. Cette filière devrait beaucoup se développer car les cellules basées sur le même système de couches minces atteignent des rendements de plus de 20.3 % (figure I.7), mais cette production encore naissante (1.7 % du marché) est en plein développement. Ces cellules utilisent des matériaux polycristallins, remplis de défauts, de joints de grains, des matériaux auxquels les spécialistes du photovoltaïque n'auraient pas accordé le moindre intérêt quelques années auparavant. Pourtant, par le miracle de la compréhension de la chimie de ces matériaux et de leurs interfaces très complexes, cela fonctionne et même très bien.

Il est intéressant de regarder les progrès apportés par la recherche à la progression des rendements de cette filière depuis son démarrage dans les années 1976 aux États-Unis, à l'Université du Maine. À cette époque, seuls les scientifiques du domaine spatial s'y intéressaient (Boeing en particulier). La **figure I.7** montre que le gain de rendement se fait par sauts de 1 à 2 %, suivis d'un pallier pendant parfois deux à cinq ans: chaque rupture correspond à un changement dans la composition du matériau semi-conducteur, cœur du système (par exemple, on ajoute du gallium), ou un changement du système (procédés de dépôts), lui-même suivi par quelques années de consolidation de la découverte.

Le développement de cette technique s'explique surtout parce qu'elle allie les avantages de la technologie cristalline (rendements élevés) et celle de la technologie couche mince de dépôt de grand surface avec une mise en série intégrée, mais il existe toujours le problème de toxicité dû à l'utilisation de cadmium pour les hétérojonctions  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2/\text{CdS}$ .

## **I.5. DIFFERENTS COMPOSANTS D'UNE CELLULE A BASE DE COUCHES MINCES**

Les couches principales d'une cellule solaire à base de couches minces sont [6] (voir **Figure I.8**):

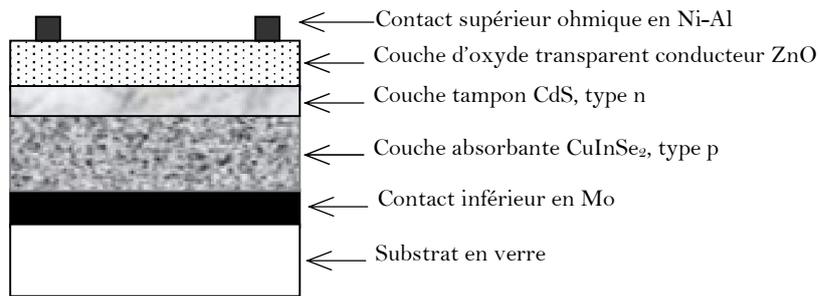
### **I.5.1. Le substrat**

Généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métallique.

### **I.5.2. Le contact face avant et arrière**

Les contacts métalliques à l'émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Les contacts doivent être ohmiques (la caractéristique  $I=f(V)$  du contact doit être linéaire). La résistance des contacts est un paramètre très important. Pour une forte résistance des contacts il a été remarqué une augmentation de la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme et le rendement.

Pour réaliser les contacts plusieurs procédés sont possibles. Dans le cadre des cellules photovoltaïques industrielles en silicium multicristallin, les contacts sont généralement réalisés par sérigraphie.



**Figure I.8 :** Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de  $\text{CuInSe}_2$ .

Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide sont utilisées. Généralement on utilise comme contact avant une grille métallique en Ni-Al, et le Mo ou l'ITO pour le contact arrière.

### I.5.3. Le film absorbant

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1.1-1.7 eV. Sa conductivité doit être de type  $p$ , et de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Les couches absorbantes les plus répandues sont souvent le Si, CdTe,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , etc.

### I.5.4. Le film tampon

Avec une conduction de type  $n$ , souvent en CdS, ZnS,  $\text{CuInSe}_2$  etc.

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante-OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister, mais son rendement sera limité par :

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

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

- a. Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle de la couche absorbante et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV (**figure I.9**);

b. Une conductivité de type  $n$  pour former la jonction avec la couche absorbante qui est de type  $p$ .

Et afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de  $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  ;

c. Morphologiquement elle doit être très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

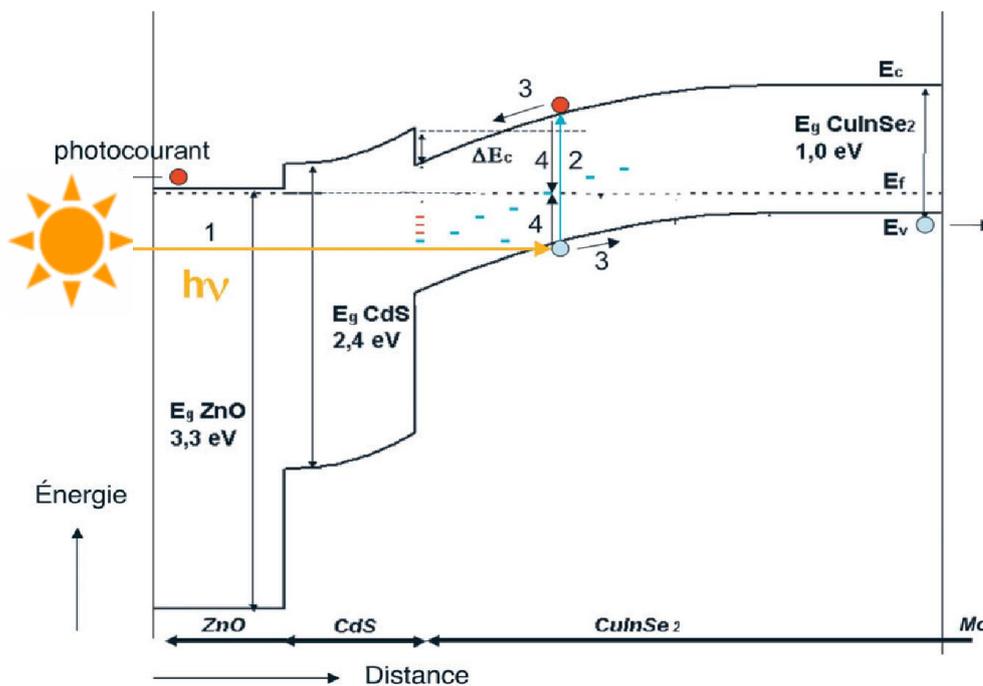


Figure I.9: Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule à base de  $\text{CuInSe}_2$

### **I.5.5. Le film oxyde transparent conducteur**

Une couche fenêtre de CdS est normalement utilisée, le plus souvent déposé par CBD. Les inconvénients associés à cette couche sont: les pertes d'absorption, un décalage de la bande de conduction avec les chalcopyrites de plus grand gap et la toxicité du cadmium.

Pour ces raisons cette couche a été remplacée par une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). La conductivité de ces couches doit être supérieure à  $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  et dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80 %. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de leur alliage ITO et de ZnO. Leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage, tandis que, leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO, puis une couche ZnO dopée à l'aluminium ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) ou d'ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur.

## **I.6. CONCLUSION**

Dans ce chapitre nous avons étudié le principe de la conversion photovoltaïque.

Nous avons présenté un aperçu sur l'histoire de l'énergie photovoltaïque, le principe de base de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ainsi que les différents types des cellules solaires commercialisées.

Cette étude bibliographique nous a permis également de spécifier le semiconducteur le plus promoteur pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le désiliniure de cuivre et d'indium  $\text{CuInSe}_2$  noté CIS ou CISE sous sa forme chalcopyrite.

## Références Bibliographiques

- [1] A. Ricaud, « Modules photovoltaïques-filières technologiques », Technique de l'Ingénieur, D3940 (2005).
- [2] Encyclopédie-Larousse, « La crise des années 1970-1990 », [En ligne], [Consulté le 25 Septembre 2013], Disponible sur : [http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/crise\\_des\\_ann%C3%A9es\\_19701990/187371](http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/crise_des_ann%C3%A9es_19701990/187371).
- [3] Dang Minh Trung, «Elaboration de Cellules Solaires Photovoltaïques a Base de Polymères Conjugues, Etudes des Systèmes Réticulables», Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 Ecole Doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur, 2009.
- [4] A. Labouret, M. Viloz «Energie solaire photovoltaïque» Dunod 3<sup>ème</sup> édition 2006.
- [5] A. Luque, S. Hegdus, «Handbook of photovoltaic science and engineering», John Wiley (2003).
- [6] Assia Bouraiou, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe<sub>2</sub> par Electrodeposition », Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [7] E. Bundgaard, S.E. Shaheen, F.C. Krebs, D.S. Ginley, Sol. En. Mat. Solar Cells, 91, 1631(2007).
- [8] D.M. Trung, «Elaboration de cellules solaires photovoltaïque à base de polymeres conjugues, études des systèmes reticulables », Thèse Doctorat, Université Bordeaux 1 (2009).
- [9] M. de Borniol, « Photosensibilisation d'oxydes semiconducteurs par des dérivés organostanniques du pérylène-3,4-dicarboximide. Application à la conversion photovoltaïque », Thèse Doct., Univ. Bordeaux 1 (2006).
- [10] Energie solaire photovoltaïque .doc / B. Flèche –D. Delagnes / juin 07  
Production d'énergie électrique : Energie Solaire Photovoltaïque
- [11] Omar Meglali, «Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-chimiques des Couches Minces CuXY<sub>2</sub>(X:Al,In; Y: Se,Te) », Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2014.
- [12] Jean-José Wanègue, « L'énergie solaire photovoltaïque: l'une des réponses aux défis énergétiques du 21<sup>ème</sup> siècle », Master Sci. Tech., Université Sorbonne (2012).

- [13] A. Bouraiou, M.S. Aida, O. Meglali, N. Attaf, Current Applied Physics 11 (2011) 1173-1178.

## **Chapitre II**

### Propriétés et Techniques d'Elaboration des Couches $\text{CuInSe}_2$

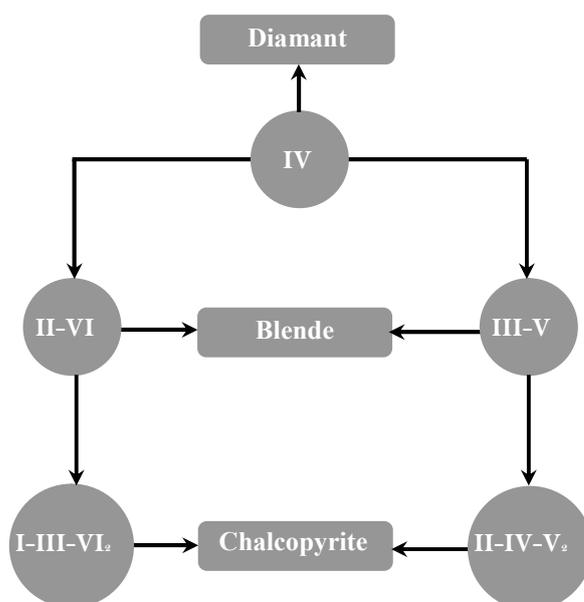
## II.1. INTRODUCTION

Le di-séléniure de cuivre et d'indium, dit  $\text{CuInSe}_2$ , de structure chalcopyrite est un semi-conducteur 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 [1].

Les rendements de conversion rapportés pour des cellules à base de  $\text{CuInSe}_2$  sont de l'ordre de 19.9 % [2]. A l'échelle industrielle, des modules de 69 et de 3860  $\text{cm}^2$  ont atteint, respectivement, des rendements de 12.8 et 10.3 % [3].

## II.2. PROPRIETES STRUCTURALES

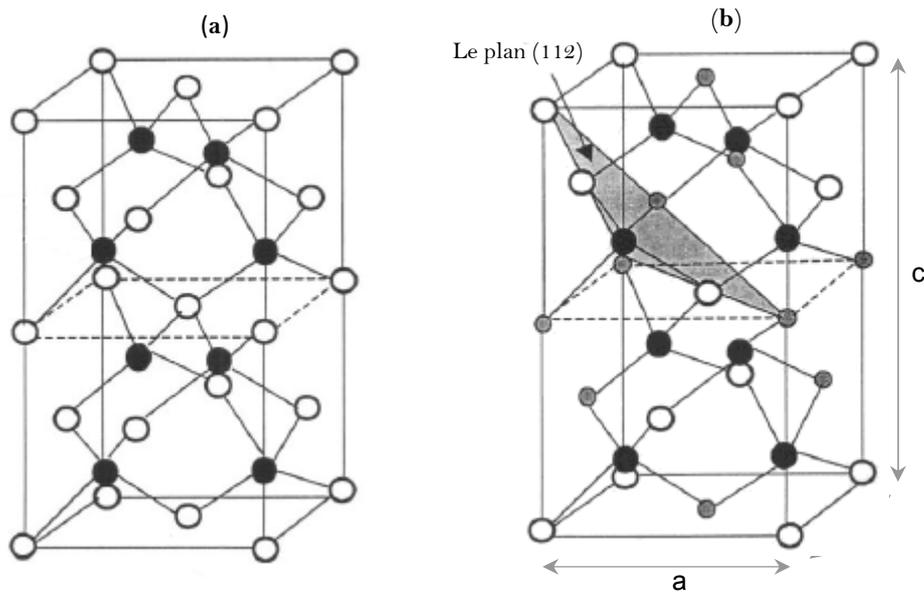
Le  $\text{CuInSe}_2$ , appartient au groupe  $(\text{I-III-VI}_2)$  des composés ternaires chalcopyrites. Cette classe est une dérive des semiconducteurs de la colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev. Les semiconducteurs ternaires sont l'une des prévisions de Goodman; partant d'un semiconducteurs de la colonne IV on obtient des semiconducteurs binaires de type III-V et II-VI, puis ternaire de type  $\text{II-IV-V}_2$  et  $\text{I-III-VI}_2$  (**figure II.1**) [4].



**Figure II.1:** Diagramme basé sur la méthode de substitution croisée de Goodman.

Dans notre cas le  $CuInSe_2$  (noté généralement CIS ou CISE) appartient à la première famille qui est composée d'un élément de la première colonne, d'un élément de la troisième colonne et d'un élément de la sixième colonne de la classification périodique des éléments c'est-à-dire (I-III-VI<sub>2</sub>).

Le diséléniure de cuivre et d'indium  $CuInSe_2$  se cristallise sous la forme d'une structure tétraédrique de type chalcopyrite correspondant à la superposition de deux structures zinc-blende avec une maille unitaire à face centrée de paramètres :  $a = 5.785 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.612 \text{ \AA}$  et  $c/a = 2.006$  [5]. Le réseau de Bravais de la structure chalcopyrite est tétragonale centré, par rapport au celui de la structure zinc-blende qui est cubique à faces centrées.



**Figure II.2:** Structure cristalline de maille élémentaire des semiconducteurs  $CuInX_2$  ( $X=Se, Te$ ), (a) : Structure Zincblende de  $ZnS$ , ● Zn, ○ S, (b) : Structure chalcopyrite, ○ Cu, ○ In et ● Se pour  $CuInSe_2$  et Te pour  $CuInTe_2$ .

Dans le ternaire  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite, chaque anion est entouré par deux atomes de Cu et deux atomes de In, et par conséquent, chaque cation est entouré par quatre anions, ce qui indique que la maille élémentaire primitive de la structure chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$  est constituée de huit atomes; deux atomes de cuivre, deux atomes d'indium, quatre atomes de Sélénium [5]. Les coordonnées de ces atomes sont données dans le **Tableau II.1** par Jaffe et al. [6].

**Tableau II.1:** Coordonnées des atomes dans la maille primitive du  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite [7].

Cu	$(0,0,0), (0, a/2, c/4)$
In	$(a/2, a/2, 0), (a/2, 0, c/4)$
Se	$(a(1/4+\mu), a/4, c/8), (a(3/4-\mu), 3a/4, c/8), (a/4, a(3/4+\mu), 3c/8), (3a/4, a(1/4-\mu), 3c/8)$

Sachant que,  $\mu$  présente ici la valeur de déplacement des anions de leurs sites tétraédriques lors d'un passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite. Sachant également que, les vecteurs unitaires du réseau sont :  $a_1 = (1, 0, 0)$ ,  $a_2 = a(0, 1, 0)$  et  $a_3 = a(1/2, 1/2, \eta)$  avec  $\eta = c/2a$  et le volume de la maille primitive  $V_m$  est égale à  $a^2c/2$  [1,7].

### II.3. PROPRIETES ELECTRIQUES DU $\text{CuInSe}_2$

Les  $\text{CuInSe}_2$  est un semiconducteur intrinsèquement dopé; lorsque le ternaire CIS est formé, il devient automatiquement soit de type n ou de type p, dominée par les écarts à la composition stœchiométrique qui se traduisent par la présence de nombreux défauts dans la structure du matériau, dont certains sont électriquement chargés. Un excès de sélénium conduira au type p,

un déficit en sélénium conduira au type n. ceci est très différent du silicium, dont le dopage est obtenu par ajout d'atomes étrangers. Des recherches ont montré qu'en agissant sur les rapports  $\left(\frac{Cu}{In}\right)$  et  $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$  après dépôt conduit à un changement de type de conduction.

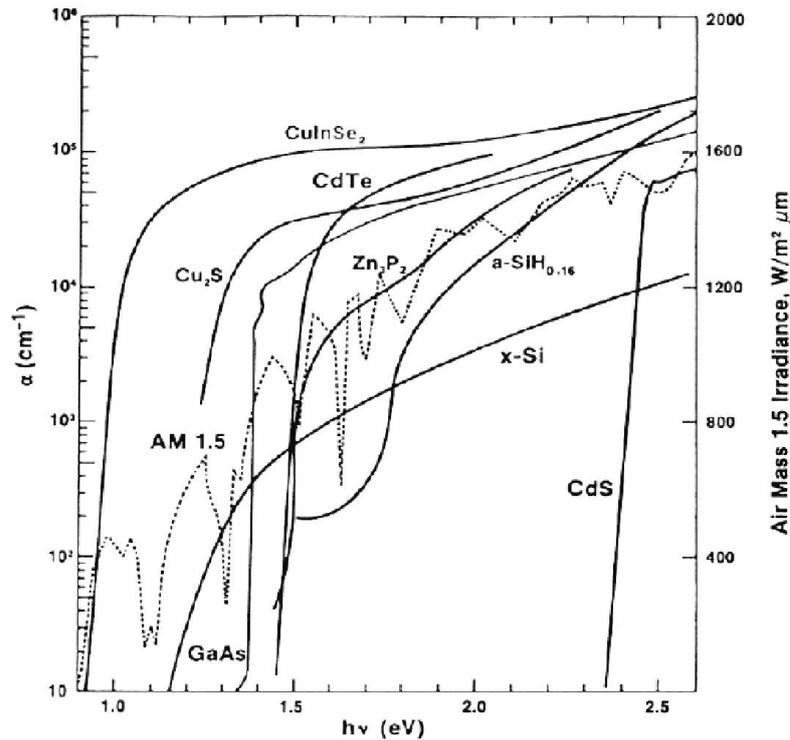
Le **Tableau II.2** rassemble les évolutions des types de conduction du semiconducteur CuInSe<sub>2</sub> en fonction des rapports  $\left(\frac{Cu}{In}\right)$  et  $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ .

**Tableau II.2:** Type de conduction dans CuInSe<sub>2</sub> en fonction des rapports  $\left(\frac{Cu}{In}\right)$  et  $\left(\frac{Se}{Cu+In}\right)$  [8,9].

$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) > 1$		$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) < 1$	
$\left(\frac{Cu}{In}\right) > 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) < 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) > 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) < 1$
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

## II.4. PROPRIETES OPTIQUES

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. Les propriétés optiques des couches CuInSe<sub>2</sub> ont été largement étudiées par plusieurs groupes de recherche [10–16]. Le coefficient d'absorption de CuInSe<sub>2</sub> est plus élevé comparé aux autres matériaux (CdTe, GaAs, a-Si : H, mono- Si et CdS) plus grand que  $3.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine du visible et du proche infrarouge (**figure II.3**) [6].



**Figure (II.3) :** Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [6].

Rappelons que le  $\text{CuInSe}_2$  est un semi-conducteur à bande interdite directe [17,18], donc le coefficient d'absorption suit la relation :

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

Où  $E_g$  l'énergie de la bande interdite et  $A$  est une constante.

Une gamme des valeurs de 0.81 à 1.04 eV pour l'énergie de la bande interdite a été rapportée [17], ce qui indique que les gammes d'activité de ce ternaires sont situées dans la région optimale du spectre solaire. Le problème de la détermination précise de  $E_g$  a été principalement attribué à la non-homogénéité des mesures sur l'échantillon, puisqu'il n'était pas facile d'établir des mesures directes de transition sur les échantillons volumiques, car le coefficient d'absorption est très grand. Ce problème a été résolu en réduisant l'épaisseur des

échantillons jusqu'à quelques microns, le résultat de  $E_g$  obtenu était similaire à celui des couches minces donnant une valeur de  $E_g$  égale à  $1.01 \pm 0.001$  (eV) à la température ambiante [18,19]. Le gap optique de ce semiconducteur est une fonction également de la température (**figure II.4**), il peut être décrit approximativement par la relation proposée par Varshni [20] :

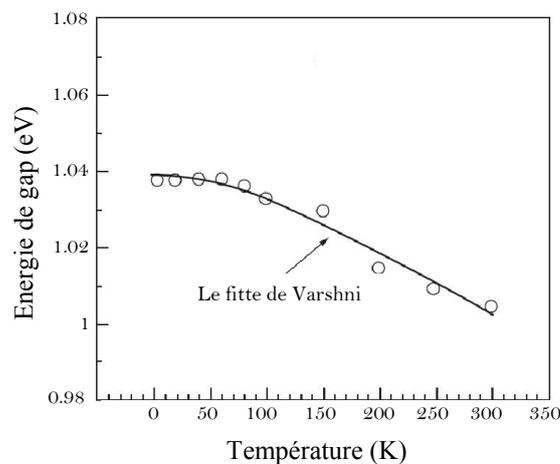
$$E_0 - E_g(T) = \left( \frac{\delta T^2}{T + \beta} \right) \quad (\text{II. 2})$$

Où  $E_0$  est le gap à 0 K,  $\delta$  et  $\beta$  sont des paramètres respectivement égales à  $3.6 \times 10^4$  eV K<sup>-1</sup> et 350 K [21].

Généralement les propriétés optiques dépendent considérablement de l'indice de réfraction complexe, ce dernier est donné par la relation suivante :

$$n_c = n - ik \quad (\text{II.3})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction, ces paramètres ont été étudiés pour le cas d'un monocristal et des couches minces en utilisant la technique d'ellipsométrie et d'angle d'indice multiples et les mesures de transmission-réflexion à indice normal [5].



**Figure II.4:** Variation de l'énergie de gap de CuInSe<sub>2</sub> en fonction de la température [21].

## II.5. LES TECHNIQUES D'ELABORATION DE L'ABSORBEUR $\text{CuInSe}_2$

Une couche mince d'un matériau est un élément de ce même matériau dont l'épaisseur, qui est l'une des dimensions, a été vigoureusement réduite de façon à être exprimée usuellement en nanomètre. Une perturbation de la majorité des propriétés physiques, qui est la première caractéristique essentielle de la couche mince, est due au fait que la distance entre les deux surfaces limites est très faible. Pour n'importe quel procédé de sa fabrication, une couche mince est toujours dépendante d'un support sur lequel elle est déposée. Les propriétés structurales de la couche mince sont vigoureusement influencées par ce support. Ainsi, une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur peut avoir des propriétés physiques sensiblement différentes si celle-ci est déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre ou sur un substrat monocristallin de silicium [22,23].

La technique d'élaboration de la couche absorbante  $\text{CuInSe}_2$  est un paramètre clé pour l'obtention des cellules photovoltaïques avec des hautes efficacités. Afin d'atteindre des rendements élevés, la couche absorbante doit avoir les critères suivants :

- a. Un rapport de Cu/In stoichiométrique qui doit être dans la fourchette 0.9-1.0 de la  $\text{CuInSe}_2$  couche et devrait être maintenu sur l'ensemble du substrat. Les propriétés électriques, telle que la résistivité dépendent étroitement de cette stoichométries du dépôt.
- b. La taille des grains doit être  $> 1\mu\text{m}$  pour de bonnes performances des dispositifs.
- c. Le dépôt doit être mécaniquement solide et bien adhérer à substrat.
- d. Le dépôt doit être préparé à un coût faible, à une vitesse de production concurrentielle tout en assurant une bonne reproductibilité ;
- e. L'homogénéité de la composition sur de grandes surfaces est également essentielle pour un rendement élevé [24].

Pour la compétitivité avec la production conventionnelle à grande échelle sur le plan économique, il est essentiel de réduire le coût de l'électricité produite par les cellules photovoltaïques. Cette exigence peut être atteinte dans deux directions : accroître le rendement des cellules photovoltaïques et diminuer le coût de leur fabrication. Actuellement, plusieurs techniques d'élaboration de la couche absorbante  $\text{CuInSe}_2$  sont mises au point.

Dans ce qui suit, nous donnerons des brèves définitions des techniques d'élaboration du CuInSe<sub>2</sub>. Les propriétés obtenues ainsi que les performances de la cellule pour chaque technique d'élaboration sont aussi citées.

### **II.5.1. Évaporation thermique multi-sources sous vide**

La co-évaporation sous vide à partir de sources élémentaires a permis la préparation du CIS avec des rendements de conversion photovoltaïque les plus élevés. La composition du dépôt dépend du taux de chaque élément dans la vapeur formée mais le sélénium est toujours présent en excès [24-26]. Un meilleur control de la stoechiométrie a même nécessité l'utilisation de trois sources d'évaporation [27,28,24].

### **II.5.2. Pulvérisation cathodique**

La pulvérisation réactive a été utilisée dès les années 80 pour la préparation des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> [29, 30,24]. Ainsi, le cuivre et l'indium sont pulvérisés simultanément dans une atmosphère contenant un gaz inerte (argon) et d'acide sélénieux H<sub>2</sub>Se. Les ions du gaz rare accélérés sous haute tension bombardent les deux métaux (matériau-cible) dont les atomes éjectés se mettent en mouvement dans le vide ambiant et se déposent sur le substrat préchauffé, en présence du H<sub>2</sub>Se pour former un alliage ternaire Cu-In-Se. L'utilisation de cette technique a permis d'atteindre des rendements de conversion de 9% quoique le coût de son application à l'échelle industrielle ne soit pas économique.

### **II.5.3. Epitaxie par jet moléculaire**

C'est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets Moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxique [31,24]. La complexité de cette technique et les pertes à la chaîne accroissent le coût des cellules solaires produites.

### **II.5.4. Sélénisation thermique de précurseurs métallique sous vide**

L'autre classe de méthodes de préparation de dépôts absorbants est basée sur la formation du composé en deux étapes de traitement : déposition des précurseurs métalliques en cuivre et en indium puis l'introduction du non-métal [32,24]. Les meilleurs résultats en terme de rendements ont été obtenus à partir de dépôts préparés par sélénisation des précurseurs

métalliques en présence de H<sub>2</sub>Se, suivie d'un traitement thermique en présence ou non du sélénium à des températures allant de 400 à 600 °C [33, 34,24]. Cependant, l'utilisation de cette technique a été confrontée au problème d'adhérence des dépôts métalliques sur le substrat.

### **II.5.5. Pulvérisation chimique réactive**

Ce processus a été utilisé dès 1966 pour les dépôts des films de CdS, pour la fabrication des cellules solaires en couches minces de type CdS/Cu<sub>2</sub>S [35,24]. Le processus est simple et ne nécessite pas de vide. Cependant, le dégagement du solvant (eau) limite quelque peu la vitesse de déposition.

### **II.5.6. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique [36]. Cependant, les couches obtenues sont peu denses et sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore.....).

### **II.5.7. Dépôt par spray pyrolyse**

Le principe de la technique spray (en angl. Spray pyrolysis), dite aussi la pulvérisation chimique réactive, est basé sur la pulvérisation à l'aide d'un atomiseur, d'une solution chimique, qui contient les précurseurs du matériau à déposer, en fine gouttelettes sur un substrat chauffé.

Sous l'effet de cet échauffement, la décomposition ainsi que les réactions chimiques de ces gouttelettes sur la surface du substrat génèrent le dépôt.

Cette méthode est moins coûteuse et permet de déposer des couches minces de grande surface avec des vitesses relativement élevées [37].

Plusieurs chercheurs ont préparés des couches de CuInSe<sub>2</sub> par la technique spray, [12,38-39]. Gorska et al. [12] ont utilisé des solutions de CuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub> N,N-diméthylthiourea pour

élaborer des couches de CuInSe<sub>2</sub>, après les traitements sous vide et sous un gaz d'hydrogène H<sub>2</sub>, ils ont obtenus des couches monophasique du chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub>. Ces couches sont utilisées, par la suite dans la fabrication des hétérojonctions CuInSe<sub>2</sub>/CdS, Les propriétés obtenues sont les suivantes: la tension du circuit ouvert  $V_{oc} = 0.3 \text{ V}$ , le courant du court circuit  $I_{sc} = 1 \text{ mA}$  et le facteur de forme  $FF = 0.3$  sous une illumination de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .

## II.5.8. Électrodéposition

### a. Historique

L'électrodéposition (en angl. Electrodeposition) est une technique de dépôt en phase liquide des métaux, des semiconducteurs et aussi des couches minces d'oxydes conducteurs.

Dès la découverte, à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, des processus électriques par Galvani et Volta l'étude des phénomènes d'électrodéposition n'est pas cessé. Les premiers dépôts ont été réellement développés à la fin XIX<sup>ème</sup> siècle, en utilisant des batteries comme source de courant [40].

Les principes théoriques des phénomènes d'électrodéposition ont été mis en 1897 par Nernst, puis par Kremann en 1914 et Foster en 1915 [41].

Par rattachement aux autres techniques, l'électrodéposition présente les avantages suivants: la possibilité de déposition des couches sur des substrats de grandes surfaces et de formes géométriques compliquées, 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. Ces avantages font de l'électrodéposition, une technique non coûteuse [41].

Actuellement, l'électrodéposition a été l'objectif de plusieurs travaux pour la réalisation des structures nanocristalline telle que les membranes nanoporeuses et l'aluminium anodisé, les alliages de zinc pour l'industrie automobile, les alliages Fe-Ni pour les têtes de lecture et les circuits imprimés [40], les couches minces photovoltaïques [43,42], etc.

Plusieurs groupes de recherche ont utilisé la technique d'électrodéposition pour la préparation des couches photovoltaïques, notamment les couches CuInX<sub>2</sub>(X=Se, Te) [44-50].

### b. Principe

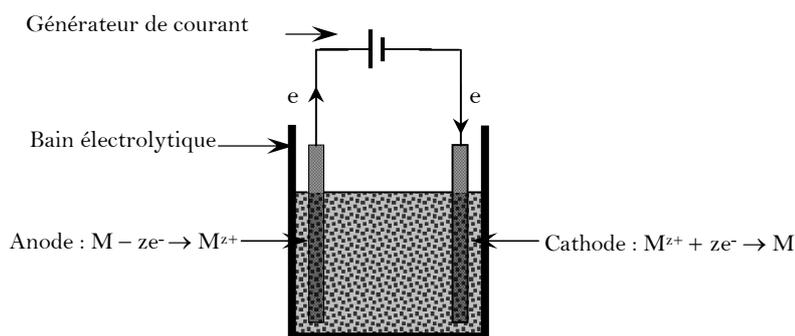
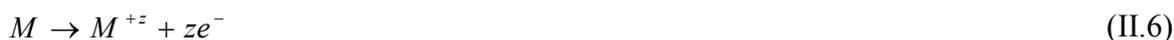
L'électrodéposition d'un métal repose sur la réduction des cations métalliques  $M^{+z}$ , présents dans la solution électrolytique, suivant la réaction de réduction [51]:



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.5**.

L'électrodéposition peut être mise en œuvre en mode potentiostat ou galvanostat. Dans le mode potentiostat une différence de potentiel constante est appliquée entre la cathode et l'électrode de référence, cependant dans le mode galvanostat un courant est appliqué entre la cathode et l'anode.

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



**Figure II.5:** Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M.

### c. Mécanismes d'électrodéposition

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un métal M sur une électrode peut être décrit par les trois processus élémentaires suivants: transfert de masse, transfert de charges et les réactions de surface.

- **Transfert de masse**

Le transfert de masse, dite également transfert de matière, correspond au transfert des ions entre la solution et la surface de l'électrode. Le déplacement de ces espèces est effectué selon trois modes de transport, à savoir, la diffusion, la migration et la convection [52].

i. La diffusion : qui est le déplacement des espèces sous l'effet du gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution.

ii. La migration : qui est le déplacement des ions sous l'effet du champ électrique provoqué par la différence de potentiel entre la cathode et l'anode.

iii. La convection : qui est le déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de température ou une agitation mécanique.

- **Transfert de charges**

Le transfert de charges correspond à l'association des électrons aux ions métalliques au voisinage de la surface de l'électrode.

- **Les réactions de surface**

Ces réactions englobent les réactions de croissance de germe métallique ainsi que les phénomènes d'adsorption et de désadsorption au niveau des électrodes.

Les propriétés du matériau déposé sont influencées par plusieurs paramètres expérimentaux à savoir: la concentration des ions dans la solution électrolytique, le pH de la solution, le potentiel de dépôt, la température de dépôt, la nature des électrodes, l'agitation, etc.

L'optimisation de ces conditions est facile dans le cas du dépôt d'un seul élément mais elle devient difficile dans le cas de la co-déposition de deux ou de plusieurs éléments, ce qui est notre cas.

Pour que deux ou plusieurs éléments soient déposés simultanément, il est nécessaire que leurs potentiels de dépôt soient les mêmes. Pour rapprocher les potentiels de déposition des éléments, diverses solutions peuvent être envisagées, telle que l'utilisation des agents complexants ou additifs. L'adjonction de certaines substances peut engendrer des modifications de cinétique et de croissance de dépôt, autrement dit modifier les propriétés physico-chimiques du dépôt résultant.

## II.6. LES AVANTAGES DU $\text{CuInSe}_2$

Les principaux avantages de ce matériau semiconducteur sous sa structure chalcopyrite sont les suivants :

- a. son gap direct avec une valeur de 1.04 eV [53-55], cette énergie permet de d'absorber une large gamme du spectre solaire ;
- b. son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge [44,56-58] ; une couche de  $\text{CuInSe}_2$  avec une épaisseur de  $1\mu\text{m}$  permet l'absorption de 99% des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ de 350  $\mu\text{m}$ ;
- c. la possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers [59-61] ;
- d. la possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat [62] ;
- e. Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches constituant la cellule solaire à savoir le CdS, ITO, ZnO, etc. [63] ;
- f. Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations [64,65] ;
- g. Excellente résistance aux irradiations [66,67].

## **II.7 CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériau CIS qui constitue une partie essentielle dans une cellule photovoltaïque à base de couches minces . Nous avons, aussi, donné un aperçus général sur les différentes caractéristiques et propriétés physiques de ce matériau, à savoir les propriétés structurales, optiques et électriques. Ceci, pour mieux comprendre son comportement et le maîtriser afin de l'introduire dans les cellules photovoltaïques et améliorer leurs rendements.

## Références Bibliographiques

- [1] Assia Bouraiou, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe<sub>2</sub> par Electrodeposition », Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [2] N.M. Shah, C.J. Panchal, V.A. Kheraj, J.R. Ray, M.S. Dessai, *Sol. Energy* 83 (2009) 753-760.
- [3] M.A. Mrtinez, C. Guillén, *Surf. Coat. Technol.* 110 (1998) 62-67.
- [4] B. Goodman, *Nature* 179 (1957) 828-829.
- [5] J.E. Jaffe, A. Zuger, *J. Phys. Chem. Sol.* 64(2003)1547.
- [6] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822-5847.
- [7] L. Bechiri, Thèse de Doctorat, Univ .Badji Mokhtar Annaba, Algérie (2004).
- [8] 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.
- [9] R. Noufi, R. Axton, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 668-670.
- [10] J. Piekoszewski, J. Loferski, R. Beaulien, J. Beall, B. Roessler, J. Shewchun, *Sol. Energ. Mat.*, 2 (1980) 363.
- [11] A.F. Fray, P. Lloyd, *Thin Solid Films*, 58 (1979) 29.
- [12] M. Gorska, R. Beaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler, *Sol. Energ. Mat.*, 1 (1979) 313.
- [13] M. Gorska, R. Beaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler, J. Beall, *Sol. Energ. Mat.*, 2 (1980) 343.
- [14] W. Horig, H. Neuman, H. Sobotto, B. Schumann, G. Kuhn, *Thin Solid Films*, 48 (1978) 67.
- [15] S. Isomura, H. Kaneko, S. Tomioka, I. Nakatani, K. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 19 (1980) 23.
- [16] L.Y. Sun, L. L. Kazmerski, A.H. Clark, P.J. Ireland, D.W. Morton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15 (1978) 265.
- [17] H. Neumann, *Sol. Cells* 16 (1986) 317.

- [18] Fatima Zohra Satour, « Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de  $Ne^+$  et de  $Xe^+$  dans  $CuInSe_2$  », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif UFAS, 2012.
- [19] H. Neumann, R.D. Tomlinson, Sol. Stat. Commun. 57 (1986) 591.
- [20] Y.P. Varshni, Physica 34 (1967) 149-154.
- [21] K. Yoshino, T. Shimizu, A. Fukuyama, K. Maeda, P.J. Fons, A. Yamada, S. Niki, T.
- [22] Mohamed Bensaleh « Mesures Optiques pour la Caractérisation des Films Minces KTN » Rapport de Stage pour l'Obtention du Diplôme de Master II, Université Valentienne, 2004-2005.
- [23] Hassiba Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [24] Mohamed Benaïcha, « Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico-chimique et électrique », Thèse de Doctorat D'état, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2010.
- [25] M.R.A. Magomedov et al., Technical Physics, 42, Number 3 (1997), p.282.
- [26] O.Volobujeva, Thin Solid Films, 516(20), (2008),p,7105.
- [27] R.K.Ahrenkiel et al., Appl. Phys Lett., 43 (1983), 658.
- [28] L.Bechiri et al., Rev. Energ. Ren. : Valorisation (1999),p.33.
- [29] J.H Ermer et al., Proc. Of 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Las Vegas, (1985), 1655).
- [30] T.C.Lommasson et al., Proc. Of 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (1987), p.1285.
- [31] T.Pottier and G. MAURIN, J. Appl. Electrochem., Vol. 19 (1989), p. 361.
- [32] V.K. Kapur, B.M. BASOL and E.S. TSENG, Solar Cells, 21 (1987), p.65.
- [33] T.Lchu et al., J. Electrochem. Soc., 131 (1984),p.2182.
- [34] V.Probst et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 426 (1996), p.165.
- [35] R.R. Chamberlin et J. S. SKARMAN, J. Electrochem. Soc., 133 (1966), p.86.
- [36] Yan Mei Jiang, « Pulvérisation cathodique assistée par Ordinateur », Thèse de doctorat, Université Paris Sud, Centre d'Orsey, 1992.
- [37] B. J.B. Moony, R.H. Lamoreaux, Sol. Cells 16 (1986) 211-220.

- [38] M.S. Tomar, F.J. Garcia, Thin Solid Films 90 (1982) 419-423.
- [39] P.M. Sarro, R.R.Arya, R. Beualieu, T. Warminski, J.J.Loferski, Proc. 5<sup>th</sup> EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Athens (1983) p. 109.
- [40] É. Chassaing, « Alliages électrodéposés », Technique de l'ingénieur M1 620, 1-16.
- [41] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells (1999) 59-75.
- [42] N.B. Chaure, J. Young, A.P. Samantilleke, I.M. Dharmadasa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 125-133.
- [43] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 553-565.
- [44] J.L. Xu, X.F. Yao, J.Y. Feng, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 73 (2002) 203-208.
- [45] J.S. Wellings, A.P. Samantilleke, S.N. Heavens, P. Warren, I.M. Dharmadasa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 1518-1523.
- [46] L. Zhang, F.D. Jiang, J.Y. Feng, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 80 (2003) 483-490.
- [47] K.T.L. De Silva, W.A.A. Priyanthaa, J.K.D.S. Jayanetti, B.D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films 382(2001)158-163.
- [48] T. Ishizaki, N. Saito, Fuwa, Surf. Coat. Technol. 182 (2004)156-160.
- [49] C.D. Lokhande, S.H. Pawar, J. Phys. D: Appl. Phys. 20 (1987) 1213-1214.
- [50] G.E.A. Muftah, A.P.Samantilleke, P.D. Warren, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, J. Mater. Sci: Mater. Electron 21 (2010)373-379.
- [51] C. Boulord, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement », Thèse Doctorat., Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2011.

- [52] Q.H. Luan, « Etude et mise en œuvre de techniques d'assemblage hybrides pour l'intégration tridimensionnelle en électronique de puissance », Thèse Doctorat, Université Toulouse II- Paul Sabatier, 2010
- [53] M.L. Fearheiley, *Solar Cells*, 16 (1986) 91.
- [54] J.H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, *Thin Solid Films*, 301 (1997) 115.
- [55] B. Eisener, M. Wagner, D. Wolf, G. Muller, *J. Cryst. Growth*, 198-199 (1999) 321.
- [56] J.G. Albornoz, S.M. Wasim, *Mater. Lett.*, 37 (1998) 107.
- [57] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 63 (2000) 335.
- [58] A.H. Moharram, M.M. Hafiz, A. Salem, *Appl. Sur. Sci.*, 172 (2001) 61.
- [59] C. Rincon, R. Marquez, *J. Phys. Chem. of Sol.*, 60 (1999) 1865.
- [60] J. Parkes, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire, *J. Cryst. Growth*, 20 (1973) 315.
- [61] H. Takenoshita, T. Nakau, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981) 1333.
- [62] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 79 (2003) 67.
- [63] H.M. Moller, « *Semiconductors for Solar Cells*, Artech », Boston (1993).
- [64] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, C. Koble, M. Ruckh, R. Schaffer, D. Schmid, T. Walter, S. Zwergart, H.W. Schock, *Prog. Photogr. Res. Appl.*, 3 (1995) 363.
- [65] L. Stolt, M. Bodegard, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W. Schock, *Proc. 11<sup>th</sup> Euro., Photov. Solar Energ. Conf., Monteux Harwood Academic Chur., Switzerland* (1993) 20.
- [66] H.S. Lee, H. Okada, A. Wakahara, T. Ohshima, H. Itoh, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Matsuda, A. Yoshida, *J. Phys. And Chem. of Sol.*, 64 (2003) 1887.
- [67] C.F. Gay, R.R. Potter, D.P. Tanner, B.E. Anspaugh, *Proc. 17<sup>th</sup> IEEE Photov. Spec. Conf.* (1984) 151.

# **Chapitre III**

## **Procédure Expérimentale et Techniques de Caractérisation**

### III.1. INTRODUCTION

L'optimisation des conditions de préparation des films est une étape essentielle pour obtenir des dispositifs plus performants à base des films élaborés. Ce qui doit être fait sur la base des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques détaillées des films obtenus à différentes conditions de croissance.

Nous présentons dans la première partie de ce chapitre, une description de la technique employée pour l'élaboration des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  ainsi que les différentes conditions d'élaboration. La seconde partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques d'analyse structurales, optiques, et électrique.

### III.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

#### III.2.1 Présentation de la technique : Electrodeposition des couches photovoltaïques de $\text{CuInSe}_2$

Les efficacités des cellules solaires à base des couches minces élaborées par l'électrodeposition sont relativement inférieures à celles déposées par d'autres techniques. Le rendement record des cellules solaires élaborées par cette technique est de 10 % à l'échelle de laboratoire est de 6 à 7 % pour des modules de  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  de surface [1]. Cette différence dans les rendements sera compensée par la différence dans les coûts d'élaboration.

Plusieurs composants photovoltaïques à base de  $\text{CuInSe}_2$  dans leurs formes monocristal et polycristal sont réalisés ces dernières décennies. Nous citons Singh et al. [2] qui ont déposé par la méthode d'électrodeposition des couches  $\text{CuInSe}_2$  sur des substrats de Titane. Les propriétés des couches obtenues sont fortement sensibles aux conditions de dépôt.

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

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

1. Pour le cuivre



$$E = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right) \quad (\text{III. 2})$$

$$E = -0.2998V_{SSE} + 0.0295 \log a_{Cu^{2+}} \quad (III. 3)$$

## 2. Pour l'indium



$$E = E_{In}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \left( \frac{a_{In^{3+}}}{a_{In}} \right) \quad (III.5)$$

$$E = 0.98V_{SSE} + 0.0197 \log a_{In^{3+}} \quad (III.6)$$

## 3. Pour le sélénium



$$E = E_{Se}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{a_{HSeO_2^+}}{a_{Se}} \right) + \frac{3RT}{4F} \ln (C_{H^+}) \quad (III. 8)$$

$$E = 0.10V_{SSE} + 0.0148 \log a_{HSeO_2^+} - 0.043 pH \quad (III. 9)$$

Avec  $E^0$  est le potentiel d'équilibre de l'électrode exprimé par rapport à l'électrode de saturation de sulfure (en angl. SSE, Saturated Sulphate Electrode).  $a_{Cu^{2+}}$ ,  $a_{In^{3+}}$  et  $a_{HSeO_2^+}$  sont les activités des ions dans la solution,  $a_{Cu}$ ,  $a_{In}$  et  $a_{Se}$  sont les activités des atomes Cu, In et Se dans l'électrodépôt, elles sont égales à 1 dans le cas de dépôt des éléments purs et  $C_{H^+}$  est la concentration des ions d'hydrogène. Notons que ces activités dépendent du pH de la solution.

D'après les équations de Nernst, les potentiels de déposition de Cu et Se sont plus positive que celui de In, ce qui indique que le dépôt de sélénium et du cuivre précède celui de l'indium. Pour déposer ces trois éléments en même temps, les potentiels individuels doivent être rapprochés généralement en utilisant des agents complexant ou bien par l'ajustement de la concentration de chaque ion et le pH de l'électrolyte.

Avec l'augmentation de la concentration des ions de l'indium dans la solution électrolytique, le potentiel de dépôt de l'indium vas se déplacer vers les tensions positives, autrement dit, il se rapproche de ceux du Cu et de Se [3]. D'autre part, la présence du Cu dans la solution rapproche le potentiel de dépôt de Se de celui de Cu.

Bhattacharaya [4] ainsi que Pottier et al. [5] ont utilisé la triéthanolamine et l'ammoniac, les ions de citrate et l'acide citrique comme des agents complexant pour l'électrodéposition du  $CuInSe_2$ .

Ihlal et al. [6] ont utilisé l'acide citrique ( $C_6H_8O_7$ ) avec des concentrations égales à 0.1 et 0.3 M comme un agent complexant. Par contre, Ueno et al. [7]. et Sahu et al. [8] ont déposé des couches Cu-In-Se à partir d'une solution électrolytique sans l'addition des agents complexant.

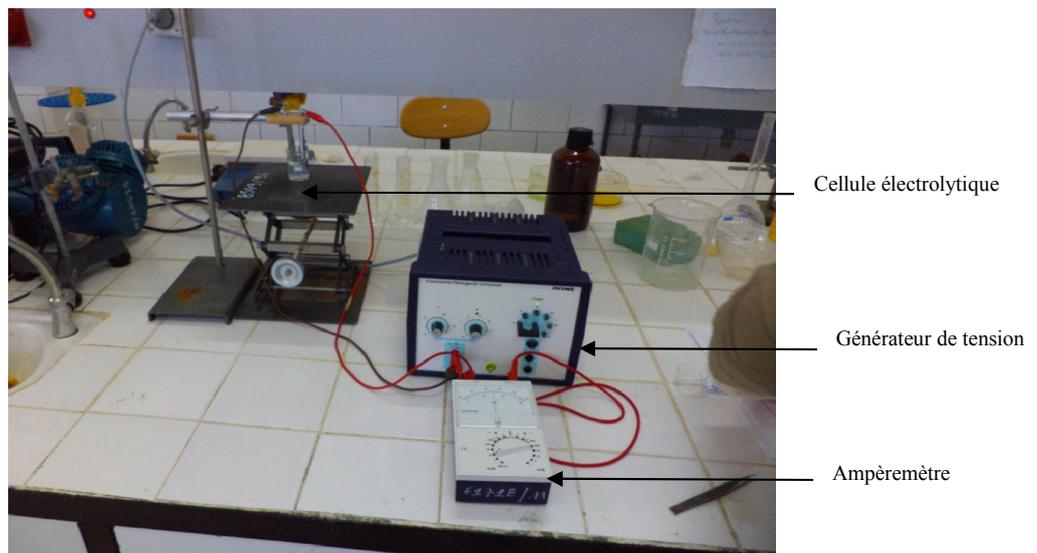
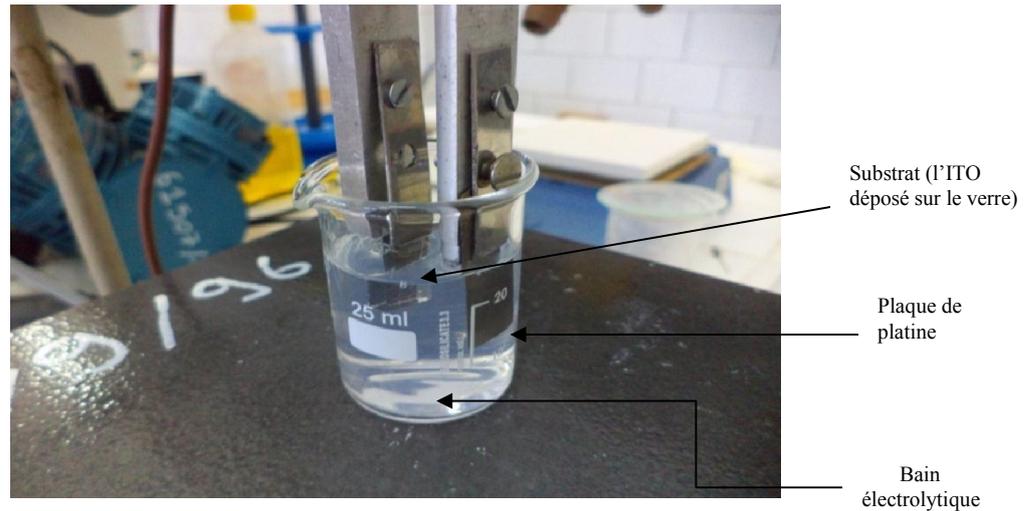


Figure III.1 : Montage électrique pour l'électrodéposition chimique.



**Figure III.2 :** Cellule électrolytique pour les couches minces  $\text{CuInSe}_2$ .

### III.2.2 Choix et Nettoyage des substrats

Vue ses propriétés physiques à savoir sa transmission optique élevée (environ 80 % dans le visible) combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge (actuellement, ce matériau est le plus utilisé comme couche réfléchissante dans la fabrication des cellules solaires), sa conductivité électrique, son adhérence au substrat et sa dureté très élevée [9], nous avons choisi une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), déposée sur du verre comme cathode (substrat) pour déposer la couche de  $\text{CuInSe}_2$ .

D'un autre part la qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé du nettoyage de la surface du substrat est comme suit :

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
2. Immersion dans un bain savonneux sous ultrason pendant 10 minutes ;
3. Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min ;
4. Rinçage à l'eau distillée et 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.
5. Séchage à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

### III.2.3 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 III.1**).

Nous avons 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. La cellule électrolytique utilisée est schématisée sur les **figures III.1** et **III.2**. Notre cellule électrolytique a été laissée ouverte afin de minimiser l'effet destructif du dégagement de l'hydrogène  $\text{H}_2$ , car ce dernier est un facteur qui limite la croissance des couches. Toutes nos couches ont été réalisées à partir d'un électrolyte aqueux. Les solutions ont été obtenues par la dissolution du chlorure (II) de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ), le chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ) et le dioxyde de sélénium ( $\text{SeO}_2$ ) dans l'eau désionisée. Le dépôt a été effectué à température ambiante et sans aucune agitation mécanique.

### III.2.4 Conditions expérimentales

Cinq couches ont été déposées sur des substrats d'ITO sous une différence de potentiel de -7 V, en utilisant un électrolyte constitué de 10 mM de chlorure (II) de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ), 40mM de chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ) et 20mM de dioxyde de sélénium ( $\text{SeO}_2$ ), ces composés ont été dilués dans l'eau désionisée.

### III.2.5 Traitement thermique : Etude de l'effet de température de recuit

Après le dépôt, les échantillons élaborés vont subir un recuit thermique sous vide durant 30min, à différentes températures (200,250, 300,350, 400 °C). Le four tubulaire étant horizontal, et la température est contrôlée par un thermocouple lié à un régulateur de température.

### III.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES

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

#### III.3.1. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains [10]. Son principe repose sur la relation de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.10})$$

Avec :

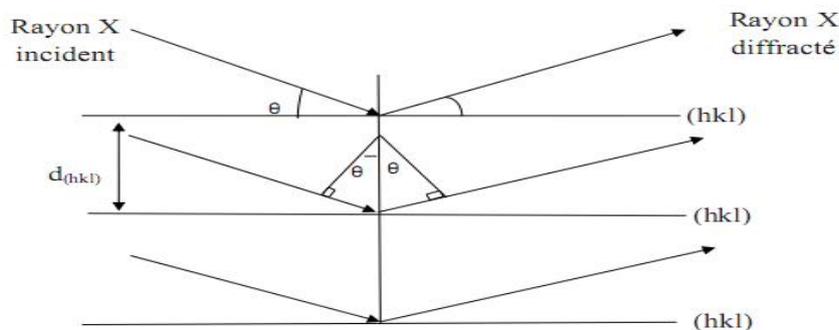
$d_{(hkl)}$  : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

$\theta$  : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la diffraction.

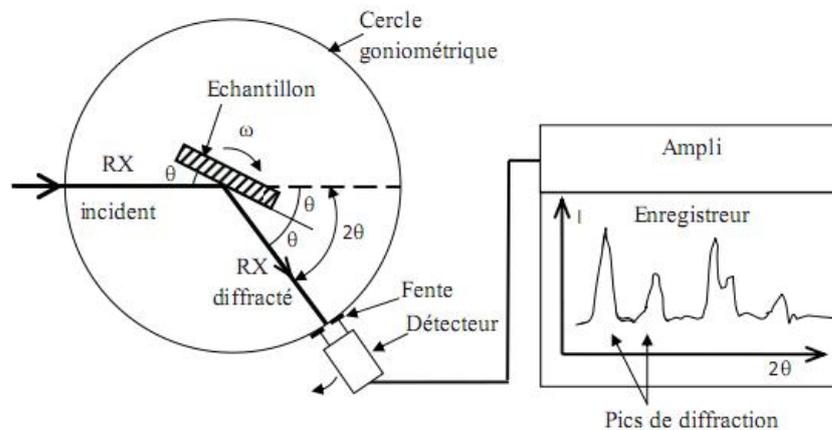
$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (**figure III.3**).



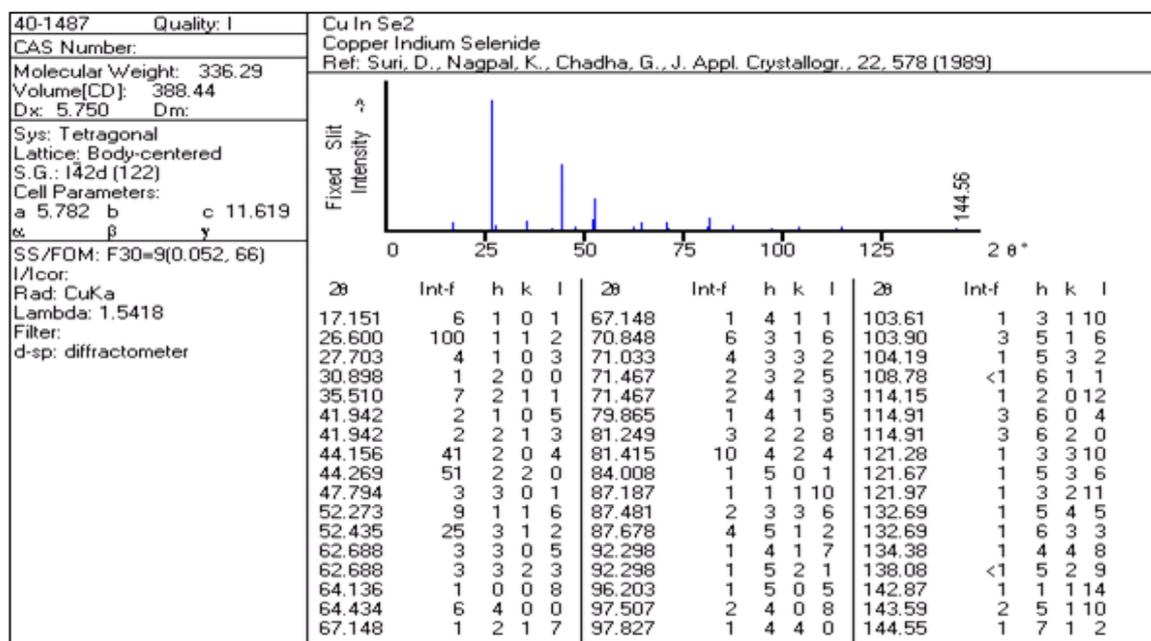
**Figure III.3** : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. Dans ce mémoire on a utilisé un diffractomètre de type Philips X'Pert, qui repose sur la méthode de Bragg-Brentano. Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X'Pert, utilisant la géométrie ( $\theta$ - $\theta$  scans) (**figure III. 4**). Dans cette configuration, l'échantillon est maintenu horizontal et immobile, cependant, le tube à rayon X et le détecteur se déplacent symétriquement. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.5406 \text{ \AA}$ , 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).



**Figure III.4 :** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Les spectres de diffraction des rayons X d'une poudre de  $\text{CuInSe}_2$  stœchiométrique sous sa structure chalcopyrite standard, ainsi que celui de l'oxyde de l'indium dopé à l'étain (ITO) selon les cartes JCPDS [11,12]: 40-1487 et 76-0152 sont respectivement présentés la **figure III.5** et la **figure III.6**. C'est sur ces spectres de diffraction, propres au  $\text{CuInSe}_2$  et à l'ITO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction enregistrés sur les diffractogrammes de nos échantillons.



**Figure III.5:** Spectre de diffraction des rayons x pour le  $\text{CuInSe}_2$ , donné dans les cartes JCPDS [11].  
(hkl): les indices de Miller,  $2\theta$ : la position des pics, longueur d'onde d'irradiation est  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

D'après la relation de Bragg et pour la structure de  $\text{CuInSe}_2$  qui est tétragonale :  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  et  $a = b \neq c$  la distance interréticulaire  $d_{(hkl)}$  est donnée par la formule suivante [13]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.11})$$

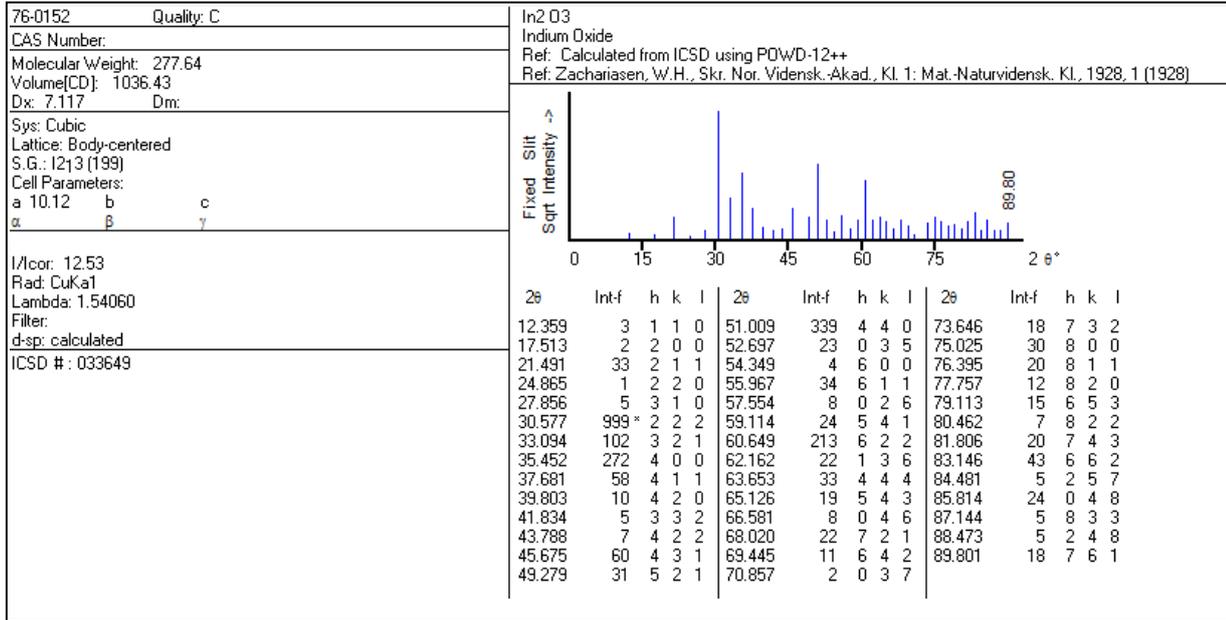


Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons x pour l’In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donné dans les cartes JCPDS [12]. (hkl): les indices de Miller, 2θ: la position des pics, longueur d’onde d’irradiation est λ= 1.5406 Å

La détermination des paramètres a et c représentés ci-dessous correspondent aux plans (112) et (220) ou les raies sont les plus intenses :

$$a=b=\sqrt{8}d_{220} \tag{III.12}$$

$$c = \sqrt{\frac{4}{\left(\frac{1}{d_{112}^2} - \frac{2}{a^2}\right)}} \tag{III.13}$$

La taille des grains où des cristallites est donnée par la méthode de Scherrer basée sur l’élargissement des pics de diffraction:

$$G_s = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{III.14}$$

Avec :

$k$  : facteur de forme. Ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope et lorsque la largeur est à mi-hauteur.

$\beta$  : est la différence entre la largeur à mi-hauteur de la raie (112) observée sur le spectre de diffraction expérimentale du  $\text{CuInSe}_2$  et la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

$\theta$  : angle de diffraction.

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Pour mesurer le taux de texturation des couches élaborées, 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 [14] :

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (\text{III.15})$$

Avec :  $I(hkl)$  : l'intensité du pic qui correspond aux plan (hkl).

### III.3.2. Spectroscopie Raman

L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928. Il met en évidence les vibrations et les rotations moléculaires par l'excitation du matériau. Cette technique est utilisée pour la détermination de la structure moléculaire et pour l'identification des phases des systèmes amorphes et cristallins ; elle est complémentaire à la diffraction des rayons X.

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée par ce dernier: les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer ou détruire des vibrations ou des rotations moléculaires dans l'échantillon étudié.

La spectroscopie Raman 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. Dans le spectre Raman, seule une vibration est observée, mais dans la réalité, on peut aussi bien en observer une dizaine qu'aucune. De plus, l'intensité des raies Raman est beaucoup plus faible que celle du laser dans le cas de la diffusion spontanée. Dans le cas de matériaux désordonnés (des verres par exemple) on observe des bandes larges à la place des raies.

Dans ce travail nous avons utilisé un spectromètre Raman de type Renishaw inVia Raman microscope. L'excitation est réalisée par un laser d'une longueur d'onde de 532 nm. Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

### III. 3. 3. Mesure de l'épaisseur des films

Toutes les propriétés des films sont fortement dépendantes de leur épaisseur. La reproductibilité des propriétés des films n'est obtenue que lorsque l'épaisseur ainsi que les paramètres de déposition sont maintenues constantes. Expérimentalement, nous avons mesuré les épaisseurs des couches minces en utilisant un Ellipsomètre de type Controlab d'une source laser (He-Ne ;  $\lambda = 6328\text{\AA}$ ).



Figure III.7: Ellipsomètre de type controlab (He-Ne ;  $\lambda = 6328\text{\AA}$ )

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique de surface basée sur les mesures du changement de l'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur la surface du matériau. L'appareille (**figure III.7**) est constitué d'une source laser, d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur à la fin on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareille. Un logiciel est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction.

### III.3.4. Spectroscopie UV-Visible

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  $\alpha$  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 [15-18] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[ \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{III. 16})$$

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

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \quad (\text{III. 17})$$

Avec  $n_R$  est l'indice de réfraction. À 300 K°, il est égal à 2.8 pour le CuInSe<sub>2</sub> [19]. 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 [20] :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 18})$$

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  $(\alpha h\nu)^2$  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  $n=1/2$ , 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.

Nous avons dans ce travail utilisé un spectrophotomètre UV-visible de type 3101PC-SHIMADZU. C'est un spectrophotomètre à double faisceau et qui fonctionne à température ambiante. Le premier faisceau est réservé à la référence (un substrat de l'ITO déposé sur le verre), tandis que le second est réservé aux échantillons à caractériser (films de  $\text{CuInSe}_2$  déposé sur un 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.

### III.3.5. Mesures électriques

L'effet Hall a été découvert en 1879. Lors de l'application, sur un matériau conducteur ou semiconducteur parcouru par un courant, d'un champ magnétique perpendiculaire à ce courant, il apparaît un champ électrique perpendiculaire à la direction du transport et au champ magnétique. La mesure de la différence de potentiel (tension de Hall) correspondant à ce champ électrique permet de remonter à la concentration en porteurs de charge ainsi qu'à leur nature (électrons ou trous). En combinant cette mesure à celle de la résistivité, on peut aussi déterminer leur mobilité.

Dans notre travail, la caractérisation électrique est basée sur les mesures de l'effet hall, en utilisant, Hall effect measurement system HMS-3000. Les caractérisations sont effectuées à température ambiante. Le système réalise une moyenne sur plusieurs mesures de tension pour

calculer différents paramètres en utilisant quatre contacts :

- la résistivité ( $\rho$ ), exprimée en  $\Omega \cdot \text{cm}$ : cette grandeur est une caractéristique intrinsèque du matériau.
  
- la concentration (N) et la mobilité ( $\mu$ ) des porteurs de charge, exprimées en  $\text{cm}^{-3}$  et  $\text{cm}^2 / \text{Vs}$  respectivement.

### **III.4. CONCLUSION**

Nous avons décrit dans ce chapitre la technique expérimentale adoptée pour la préparation des couches minces CIS sujet de ce mémoire. Nous avons par la suite présenté les techniques d'analyse utilisées pour étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des couches élaborées, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour exploiter les résultats expérimentaux.

## Références Bibliographiques

- [1] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 29 (1984) 1882-1906.
- [2] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, J. Phys. D: Appl. Phys. 19 (1986) 1299-1309.
- [3] G. Sasikala, S. Moorthy Babu, R. Dhanasekaran, Mater. Chemist. Phys. 42 (1995) 210-213.
- [4] R.N. Bhattacharya, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2040.
- [5] D. Pottier, G. Maurin, J. Appl. Electrochem., 19 (1989) 361.
- [6] A. Ihlal, K. Bouabid, D. Soubane, M. Nya, O. Ait Taleb-Ali, Y. Amira, A. Outzourhit, G. Nouet, Thin Solid Films, 515 (2007) 5852.
- [7] Y. Ueno, H. Kawai, T. Sugiura, H. Minourai, Thin Solid Films, 157 (1988) 159.
- [8] S.N. Sahu, R. D. L Kristensen, D. Haneman, Sol. Energ. Mat., 18 (1989) 385.
- [9] K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Univ. Claude Bernard-Lyon 1, France (2003).
- [10] X-Ray diffractometer MiniFlex Instruction Manual N° ME 14848B02, Rigaku Corporation (1998).
- [11] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 40-1487 for CuInSe<sub>2</sub>.
- [12] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0152 for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- [13] H.H. Chen, Thesis of Master of Science, Florida State University (2006).
- [14] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films, 496 (2006) 364.
- [15] J. Gonzalez-Hernandez, P.M. Gorley, P. P. Holrley, O.M. Vartsabyuk, Yu.V. Vorobiev, Thin Solid Films 403-404 (2002) 471-475.
- [16] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka, N. Tanashi, A. Yoshida, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 50 (1998) 1-6.
- [17] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 553-565.
- [18] M.S. Sadigov, M. Ozkan, E. Bacaksiz, M. Altunbas, A.I. Kopya, J. Mater. Sci. 34 (1999) 4579-4584.
- [19] M. Ortega-Lopez, A. Morales-Acevedo, Thin Solid Films 330 (1998) 96-101.
- [20] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, J. Phys. D: Appl. Phys. 19(1986) 1299-1309.

# **Chapitre IV**

## Résultats et discussion

## IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous exposons les résultats obtenus dans notre travail. Les couches minces de « CIS » ont été déposées sur des substrats de verre et traitées sous vide à des températures de 200, 250, 300, 350 et 400°C. Les substrats (verre+ITO) ont été nettoyés. Les couches minces de CIS sont préparées à partir d'une solution aqueuse contenant 10 mM de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ), 40 mM de chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ) et 20 mM de dioxyde de sélénium ( $\text{SeO}_2$ ), par la méthode d'électrodéposition à une tension de -7V pendant 15 minutes. Après le recuit, les films sont caractérisés par la diffraction des rayons X, l'analyse Raman, la spectrophotométrie UV-visible, et l'effet Hall.

## IV.2. CARACTERISATION DES FILMS

### IV.2.1. Caractérisation Structurale

Pour déterminer la cristallinité et l'orientation des couches élaborées (**figure IV.1**), nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Sur les **figures (IV.2, IV.3)** nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X avant et après recuit à différentes températures de recuit sous vide (200, 250, 300, 350 et 400°C). Après l'analyse de ces spectres, on observe :

**a. Avant recuit (figure IV.1) :**

Le spectre de diffraction montre des pics de la phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  comparable avec le fichier standard JCPDS (76-0152)[1], ces pics se situent aux angles de diffraction suivants :  $2\theta \approx 21.26, 30.22, 35.26, 37.66, 45.33, 50.5$  et  $60.3^\circ$  et respectivement, correspondent aux plans (211), (222), (400), (411), (431), (440) et (622). La phase de  $\text{CuInSe}_2$  n'apparaît pas, cela signifie que les couches préparées sont amorphes.

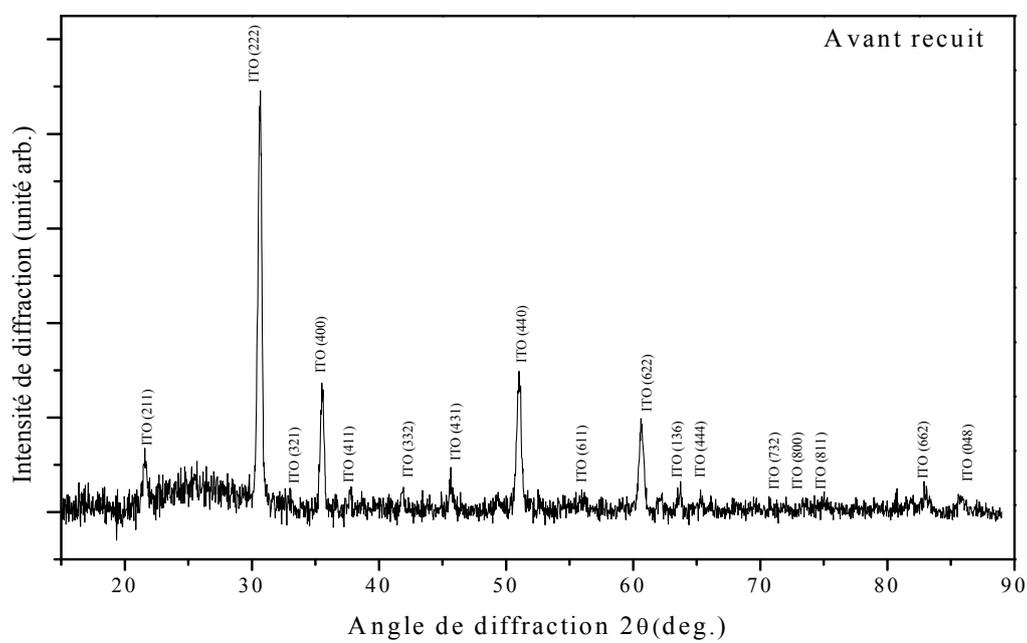
**b. Après recuit (figure IV.2 (a,b,c,d,e)) :**

- À :  $T=200^\circ\text{C}, 250^\circ\text{C}, 300^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$ .

Nous remarquons que les films élaborés sont de nature polycristalline. Les spectres présentent les raies caractéristiques du substrat d'ITO, ce qui indique que le substrat n'a pas changé de structure sous l'effet de la température de recuit. Ils présentent également des pics situés à  $2\theta \approx 26.66^\circ, 44.46^\circ, 52.54^\circ, 64.34^\circ$  et  $81.66^\circ$ . Ces pics correspondent aux raies les plus intenses de la phase  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite et qui correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants: (112), (204)/(220), (116)/(312), (400) et (424) [2]. Ces pics font la différence entre la structure chalcopyrite et la sphalérite.



**Figure (IV.1) :** Photographie d'un échantillon (verre+ITO)+(Cu-In-Se) après dépôts



**Figure IV.2:** Spectre de diffraction des rayons X du substrat après dépôt et avant traitement thermique

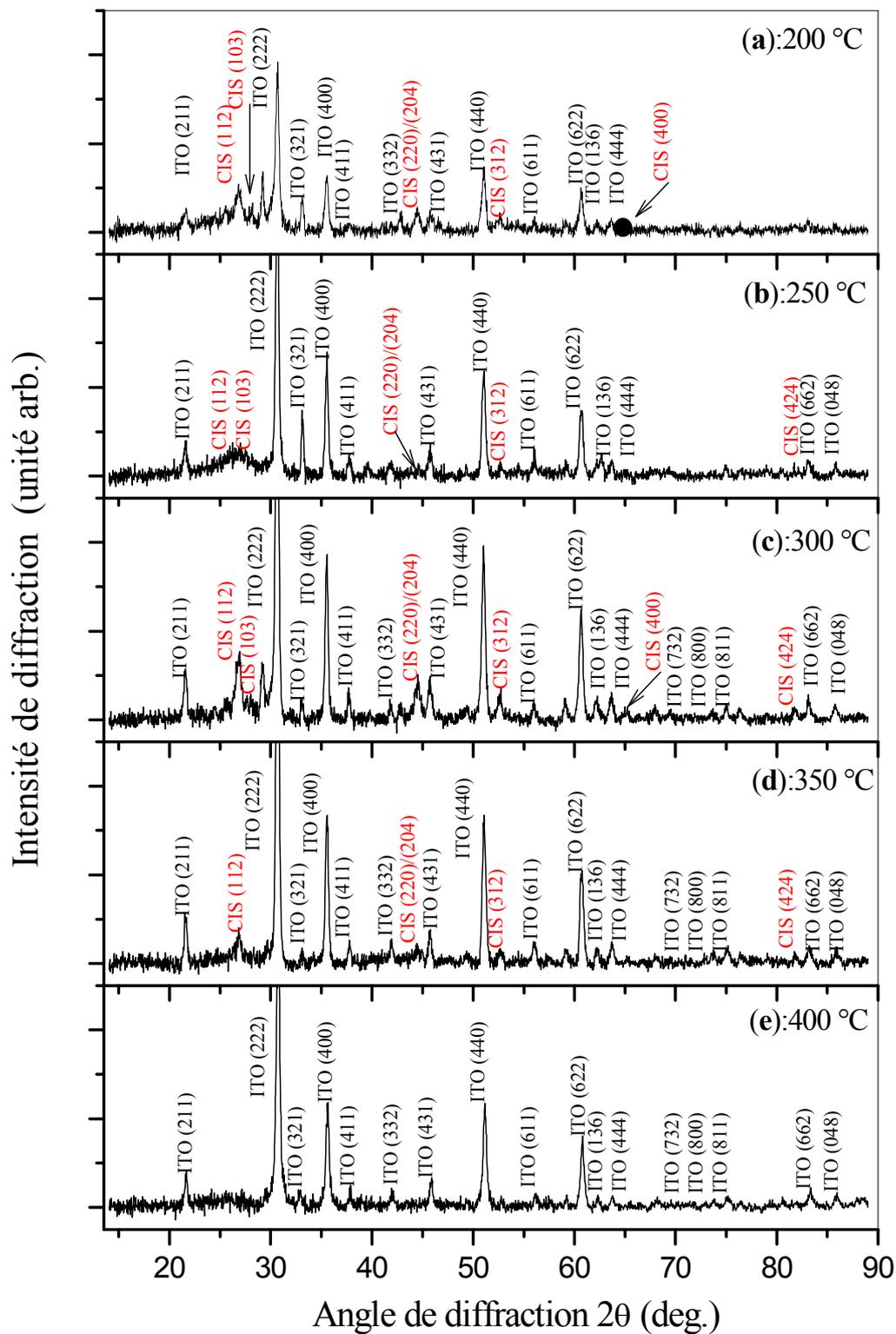


Figure IV.3: Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{CuInSe}_2$  pour différentes températures de recuit; (a): 200, (b): 250, (c): 300, (d): 350 et (e): 400 °C.

- À : T=400°C.

Nous n'avons pas remarqué l'apparition des pics correspondants à la phase chalcopryrite du  $\text{CuInSe}_2$ .

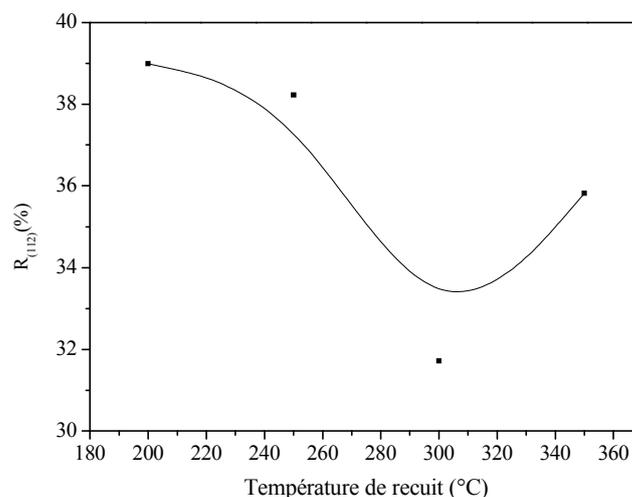
Cela signifie que les couches recuits à 200, 300, 250 et 300°C montrent une cristallinité tandis que celui recuit à 400°C est amorphe, ce qui nous amène à écarter cet échantillon de notre étude.

- **Taux de texturation**

Un pic principal à un angle  $2\theta$  proche de  $26.600^\circ$  correspond à une orientation préférentielle au plan (112), ce pic est le pic le plus intense pour tous les spectres, c'est-à-dire que l'axe [112] peut être considéré comme l'axe d'orientation préférentielle de croissance des couches élaborées. Cette orientation de croissance est la plus convenable pour les applications photovoltaïques [3]. Pour cette raison nous allons calculer le taux de texturation  $R_{I(112)}$  de la croissance des couches pour ces plans en utilisant l'équation (III.15).

Avant ça, nous rappelons que pour une orientation complète suivant l'axe [112],  $R_{I(112)}$  doit être égal à 1, et que le calcul du taux de texturation des plans (112) à partir des données de la carte JCPDS, pour le  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopryrite, montre que  $R_{I(112)} = 0.3$ .

Nous avons tracé sur la **figure IV.4** la variation du taux de texturation en fonction de la température de recuit. Il nous apparaît en premier lieu que toutes les valeurs calculées sont supérieures à 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 préférentielle de croissance pour l'ensemble des films élaborés, et que le film recuit à 200°C présente le taux de texturation suivant l'axe [112] le plus élevé.



**Figure IV.4:** Variation du taux de texturation en fonction de la température de recuit.

Ce taux prend la valeur minimum pour  $T=300^{\circ}\text{C}$ .

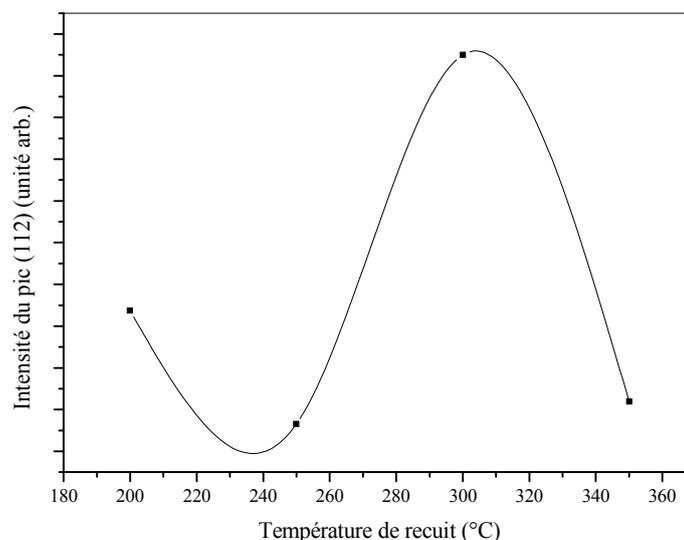
L'intensité du pic correspond aux plans réticulaires (112) est présentée sur la **figure IV.5**. Remarquons de cette figure, que l'échantillon recuit à  $300^{\circ}\text{C}$ , présente l'intensité la plus élevée du pic (112). Ce qui traduit que ce film a une meilleure qualité cristalline.

- **Distance Inter-réticulaire**

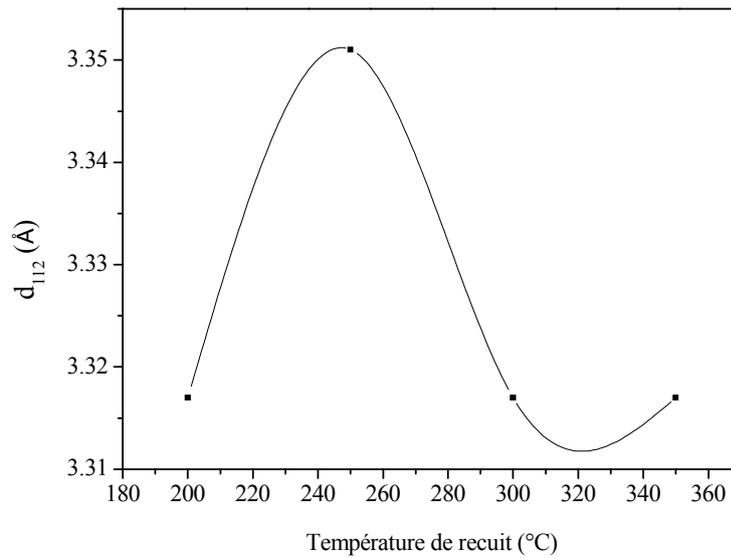
Pour calculer la distance inter-réticulaire  $d_{112}$ , on applique la loi de Bragg représentée dans le chapitre précédent (III.10) sur nos diffractogrammes de RX. La **figure IV.6** présente les différentes distances inter-réticulaires calculées pour le plan (112) des quatre échantillons.

D'après cette figure, on remarque que les valeurs obtenues, sont en bonne concordance avec celle donnée dans la carte JCPDS (N° : 40-1487[2]) ( $d_{112}= 3.3510 \text{ \AA}$ ). Egalement la distance inter-réticulaire pour une température de recuit  $T=250^{\circ}\text{C}$  est de  $3.350 \text{ \AA}$  et c'est la valeur la plus proche de la valeur de référence

Fahoum *et al.* [4] ont déposé des couches  $\text{CuInSe}_2$  par la technique d'électrodéposition et ils ont trouvé les valeurs suivantes des distances interréticulaires de la structure chalcopyrite du  $\text{CuInSe}_2$  :  $d_{112}= 3.33 \text{ \AA}$ ,  $d_{204/220}= 2.04 \text{ \AA}$ ,  $d_{312/116} = 1.75 \text{ \AA}$ , respectivement avec des intensités relatives 100, 32 et 14. Cependant, Frearheily *et al.* ont trouvé une valeur de  $3.3474 \text{ \AA}$  [5].



**Figure IV.5 :** Variation de l'intensité du pic (112) des couches déposées en fonction de la température de recuit.



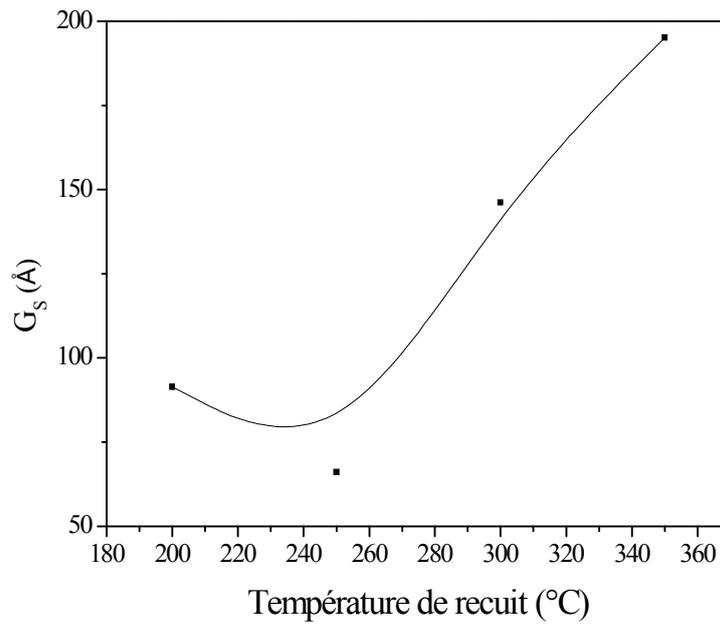
**Figure IV.6 :** Variation de la distance interréticulaire du plan (112) des couches déposées en fonction de la température de recuit.

- **Taille des cristallites**

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur  $\beta$  (FWHM) et la formule de Scherrer (III.14) on a obtenu les valeurs des tailles de grains illustrées dans le **tableau IV.1** et la **figure IV.7** pour les couches minces de CuInSe<sub>2</sub> élaborées et traités sous vide à différentes températures.

**Tableau IV.1 :** Tailles des cristallites pour différentes températures de recuit.

Température de recuit (°C)	$\beta$ (deg.)	$2\theta$ (deg.)	$G_s$ (Å)
200	0.894	26.874	91.43
250	1.234	26.600	66.2
300	0.559	26.874	146.22
350	0.419	26.847	195.08



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

**Tableau IV.2 :** Les paramètres de maille pour différentes températures de recuit.

Température de recuit (°C)	(a=b)(Å)	c(Å)	V((Å) <sup>3</sup> )	c/a
200	5.767	11.405	379.310	1.978
250	5.795	11.645	391.062	2.01
300	5.767	11.405	379.310	1.978
350	5.767	11.405	379.310	1.978

La taille des cristallites diminue dans l'intervalle de température de recuit (200°C, 250°C) et augmente linéairement pour des températures de recuit plus grandes que 250°C.

On peut calculer les paramètres de maille en utilisant les équations (III.12, III.13).

- **Paramètres de maille**

Le **tableau IV.2** présente les différents paramètres de maille calculés pour toutes les couches. Ces résultats sont comparables aux résultats indiqués sur le **tableau IV.3** (fichier JCPDS 40-1487 de la structure chalcopyrite du CuInSe<sub>2</sub>).

**Tableau IV.3** : Les paramètres de maille (fichier JCPDS 40-1487).

(a=b)(Å)	c(Å)	V (Å <sup>3</sup> )	c/a
5.782	11.619	388.441	2.01

On remarque également que pour 250°C, les paramètres de maille sont proches des paramètres de la carte JCPDS 40-1487.

Les paramètres cristallins du CuInSe<sub>2</sub> ont été reportés par Hahn en 1953 comme a=b=5.782 Å et c=11.621 Å [6]. Fearheily *et al.* ont montré de leur côté qu'au voisinage de la structure stœchiométrique,  $a = b = 5.814 \pm 0.003$  Å,  $c = 11.63 \pm 0.04$  Å et  $\left(\frac{c}{a}\right) = 2.000 \pm 0.008$ . Ils expliquent que les faibles valeurs de  $a$  et de  $c$  sont dues à la génération des lacunes dans les sites des cations et des anions [5].

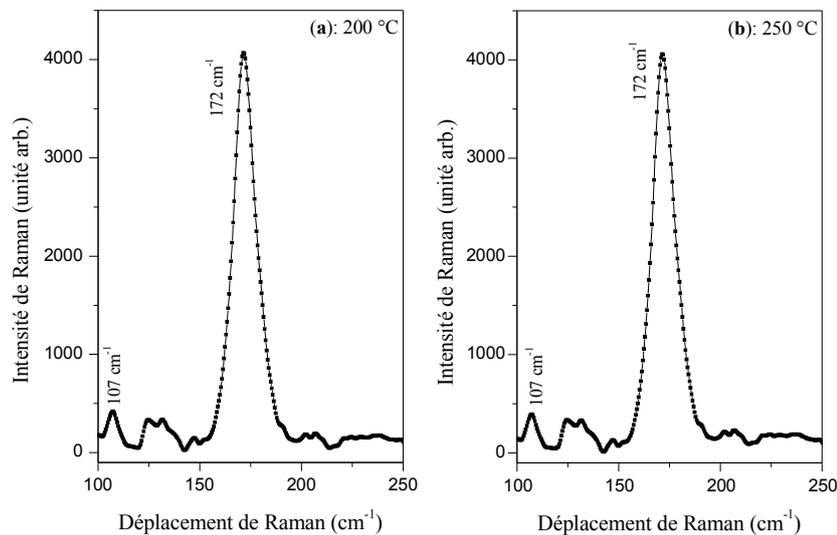
On peut remarquer que, se ne sont pas seulement les paramètres cristallins  $a$ ,  $b$  et  $c$  qui sont affectés par la température de recuit, mais aussi le taux  $\left(\frac{c}{a}\right)$  (voir **tableau IV.2**). Ce taux donne la déviation par rapport à la tétragonale idéale. Notons que le rapport est égal à 2 pour une structure tétragonale idéale [7]. Il a été constaté également que le film avec les meilleures propriétés électriques est celui qui présente la plus petite distorsion de la tétragonale *i.e*  $\left(\frac{c}{a}\right) = 2$ , probablement due à la faible densité des défauts.

## IV.2.2. Caractérisations optiques

### a. Spectroscopie Raman

Les spectres de Raman sont représentés en fonction de la température de recuit sur les **figure IV.8** et **IV.9**. La spectroscopie Raman nous donne l'information de l'état des contraintes dans le matériau, cela par l'identification des différents modes de vibration du réseau cristallin. Ainsi, on peut remonter à la contrainte présente dans le matériau par l'observation du déplacement de la position des pics.

Nous remarquons que tous les spectres Raman présentent la raie la plus intense située à environ  $172\text{ cm}^{-1}$ , qui est la raie caractéristique des ternaires I-III-VI<sub>2</sub> sous leur structure chalcopyrite. Ce pic est assigné au mode A<sub>1</sub> qui résulte du mouvement de l'atome de sélénium au moment où les atomes de cuivre et de l'indium sont au repos [8-10]. Ce mode de vibration est observé dans le cas du CuInSe<sub>2</sub> massif à  $173\text{ cm}^{-1}$  d'où l'on note qu'il y a peu de contraintes résiduelles dans nos films électrodéposés. Dans la plus part des travaux, le déplacement Raman était de  $175\text{ cm}^{-1}$  pour les couches minces de CuInSe<sub>2</sub> élaborées par voie électrochimique [11,12].



**Figure IV.8:** Spectres de Raman des couches CuInSe<sub>2</sub> pour différentes températures de recuit; (a): 200, (b): 250 °C.

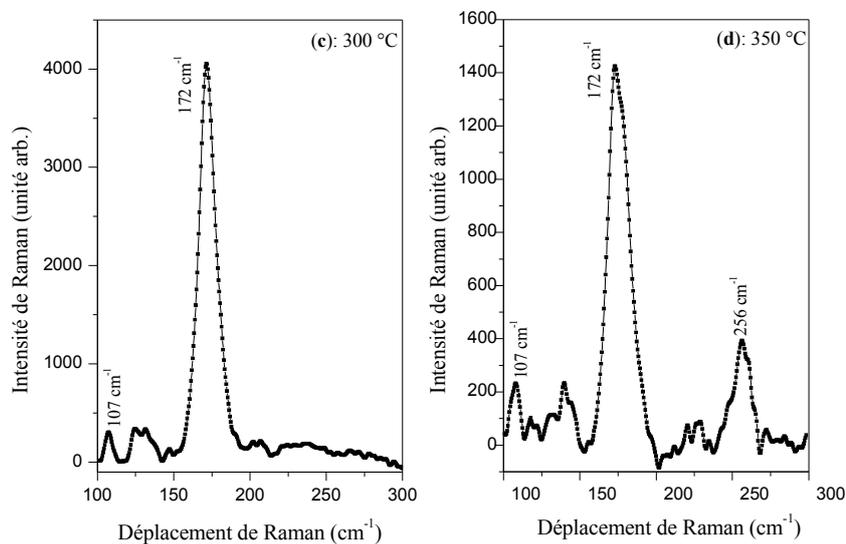
Le pic  $107\text{ cm}^{-1}$  est observé sur tous les spectres Raman. Ce mode est attribué à la phase binaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [13], bien que cette phase ne soit pas observée dans le spectre de la diffraction des rayons X des films déposés.

Tous les spectres Raman montrent un pic situé à  $259\text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est observé dans d'autres travaux de recherche, il est assigné à la phase secondaire CuSe et son annulation peut être effectuée par des techniques de recuit thermique adéquates [14-16].

### b. Spectroscopie UV-Visible

Comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres UV nous permet de calculer le gap optique.

Sur la **figure IV.10**, nous avons illustré la courbe de transmission optique en fonction de la longueur d'onde d'irradiation pour les films élaborés et après recuits pour différentes températures de recuit 200, 250, 300, 350°C.



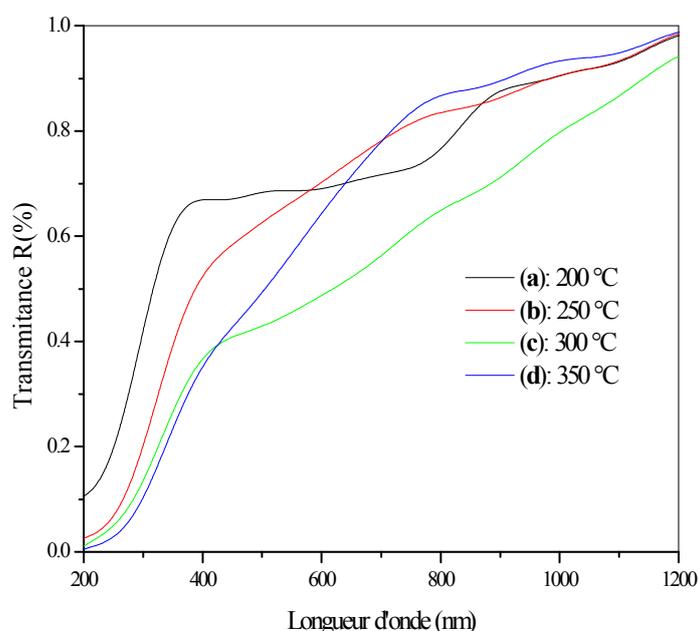
**Figure IV.9:** Spectres de Raman des couches  $\text{CuInSe}_2$  pour différentes températures de recuit; (a): 300, (b): 350 °C.

Pour tous les films, nous constatons une décroissance rapide de la transmission au voisinage de la bande d'absorbance. Cette décroissance correspond au gap du  $\text{CuInSe}_2$ , qui est d'environ 1.04 eV.

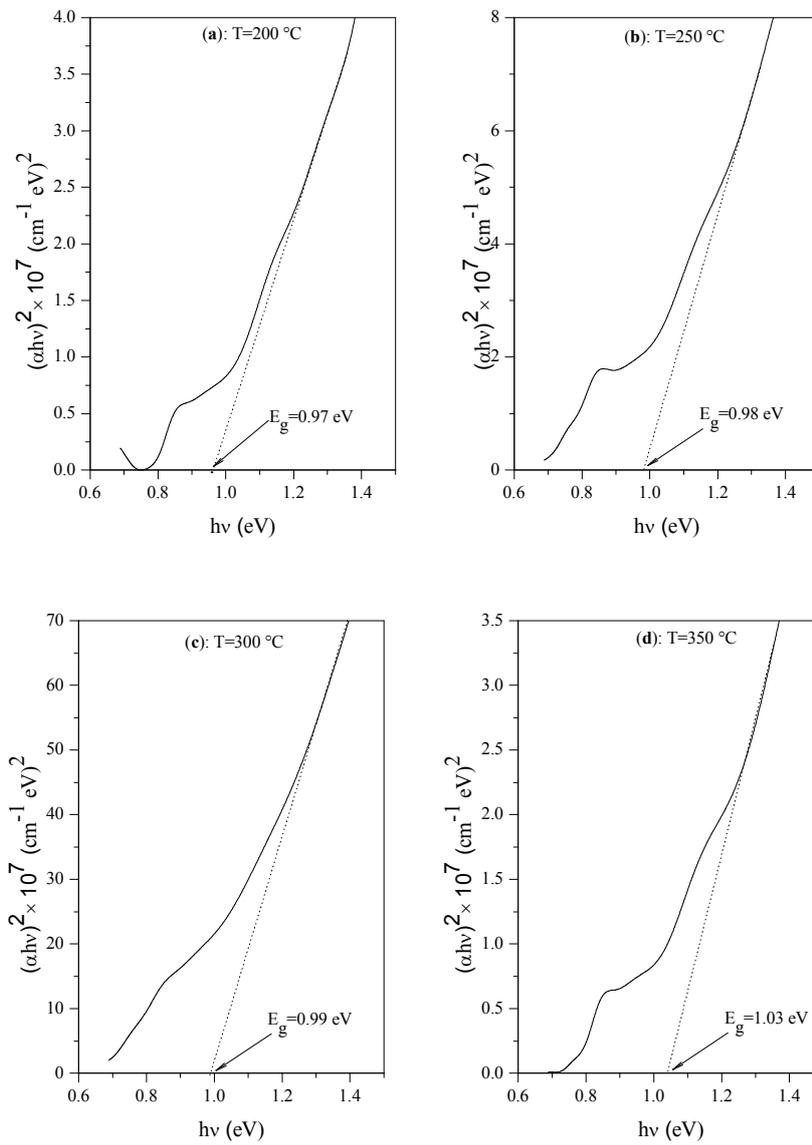
Nous avons rapporté sur la **figure IV.11** l'évolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ . La variation du gap optique des films en fonction de la température de recuit est représentée sur la **figure IV.12**.

Comme on peut le voir, le gap optique augmente presque linéairement avec la température de recuit (**figure IV.12**). Les valeurs de  $E_g$  calculées sont inférieures à l'énergie d'absorption du spectre solaire (1.4 eV) et sont proches de la valeur optimale du  $\text{CuInSe}_2$  qui est de l'ordre de 1.04 eV. D'autre part, nous remarquons que la valeur de  $E_g$  est maximale pour une température de recuit de 350°C.

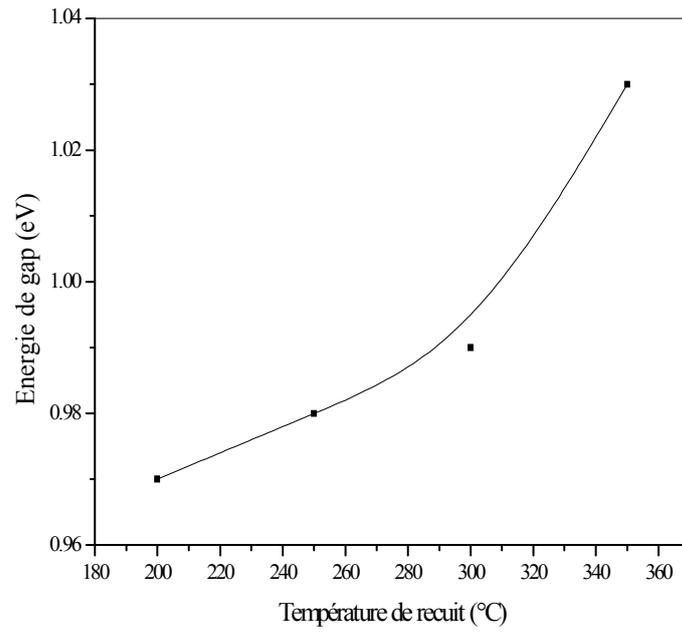
D'une façon générale, les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les valeurs publiées dans la bibliographie. Hörig et al. [17] ont calculé un gap optique de l'ordre de 0.941 eV, d'autre part une valeur de l'ordre de 1.05 eV est obtenue par Wagner et al. [18]. Ashour [19] a élaboré des couches de  $\text{CuInSe}_2$  par évaporation thermique et il a ensuite étudié l'effet de la température de recuit sur les propriétés de ces couches, il a trouvé que le gap optique vari de 0.9 à 1 eV.



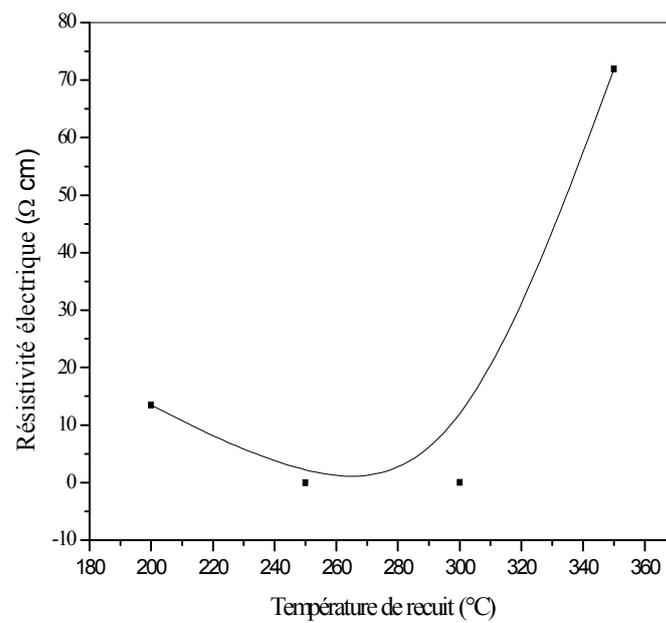
**Figure IV.10** : Spectres de transmittance des couches  $\text{CuInSe}_2$  pour différentes températures de recuit (a): 200, (b) : 250, (c): 300, (d): 350, (e): 400 °C.



**Figure IV.11:** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour différentes températures de recuit; (a): 200, (b): 250, (c): 300 et (d): 350 °C.



**Figure IV.12:** Variation de l'énergie de gap des films élaborés en fonction de la température de recuit.



**Fig. IV.13 :** Variation de la résistivité électrique des couches élaborées en fonction de la température de recuit

### IV.2.3. Caractérisation électrique

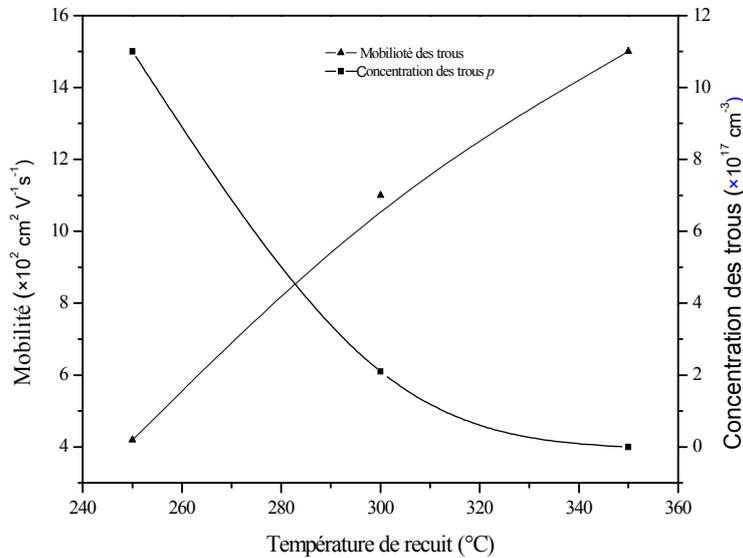
La caractérisation électrique de nos films est basée sur les mesures de la résistivité électrique ( $\rho$ ), la mobilité ( $\mu$ ) et la densité des porteurs de charges ( $N_e$  ou  $N_p$ ). Pour cela nous avons utilisé la méthode de Hall.

Ces mesures sont reportées dans le **Tableau IV.4** et elles indiquent que pour les températures de recuit 250, 300, 350°C, les films élaborés et recuits sous vide sont de type p, et pour 200°C, la couche est de type n.

**Tableau IV.4** : Les mesures de la concentration et la résistivité par la méthode effet Hall pour les couches minces CuInSe<sub>2</sub>.

Température de recuit (°C)	200	250	300	350
Type de conduction	n	P	p	p
$N_e(\text{cm}^{-3})$	$3.1 \times 10^{14}$	-	-	-
$N_p(\text{cm}^{-3})$	-	$1.1 \times 10^{18}$	$2.1 \times 10^{17}$	$5.7 \times 10^{13}$
$\rho (\Omega \text{ cm})$	$1.4 \times 10^1$	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^1$
$\mu(\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$1.5 \times 10^3$	$4.2 \times 10^2$	$1.1 \times 10^3$	$1.5 \times 10^3$

Les variations de la résistivité électrique, de la densité trous et de leurs mobilités en fonction de la température de recuit sont représentées, respectivement, sur les **figure IV.13** et **figure IV.14**. Lorsque la température de recuit varie de 200 à 250°C, la résistivité électrique diminue et elle passe de  $1.4 \times 10^1$  à  $1.4 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , puis elle augmente pour atteindre son maximum ( $7.2 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ ) pour une température de recuit T=350°C. Nous constatons également que la variation de la résistivité suit le même comportement que la variation du gap (**figure IV.12**).



**Figure IV.14:** Variation de la densité des porteurs de charge (les trous) et de la mobilité en fonction de la température de recuit

L'augmentation de la résistivité électrique (ou la diminution de la conductivité électrique) des films entre 250 et 350°C est accompagnée par l'augmentation de leur mobilité et la diminution de leurs densités des trous (**figure IV.14**). Sachant que la conductivité électrique  $\sigma$  des semiconducteurs de type p est proportionnelle à la concentration des porteurs des trous et à leurs mobilités :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = N_p e \mu_p \quad (\text{IV. 1})$$

Avec  $N_p$  et  $\mu_p$  sont respectivement la concentration et la mobilité des trous.

Ce qui confirme que la conductivité des films élaborés est contrôlée par la densité des porteurs de charges plutôt que par leurs mobilités.

Les valeurs obtenues sont en bonne concordance avec celles reportées dans la littérature; Deepa et al. [20] ont trouvés des valeurs entre  $10^{-3}$  et  $10^2 \Omega \text{ cm}$  pour des films de  $\text{CuInSe}_2$  déposés par évaporation thermique. Calixto et Sebastian dans leur travail [21] ont élaboré des couches de

CuInSe<sub>2</sub> par la technique d'électrodéposition. Ils ont confirmé en utilisant la spectroscopie Auger, que leurs films ont une conductivité de type *p* au sein du volume de film et de type *n* au niveau de la surface. Raffaella et al. ont montré dans leurs travail [22] que le type de conduction des films élaborés par électrodéposition dépend de la tension de dépôt, et ils ont estimé une densité de porteurs de charge d'une valeur qui varie entre  $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Bouabid *et al.* ont étudié les effets des paramètres de dépôt et de recuit thermique sur les propriétés des couches CuInSe<sub>2</sub> élaborées par l'électrodéposition. Ils ont mesuré une résistivité électrique des couches de l'ordre de  $10 \ \Omega \text{ cm}$ , ils expliquent l'obtention de ces valeurs par la diffusion des atomes d'oxygène dans le réseau cristallin des films et qui neutralise les lacunes de sélénium ( $V_{Se}$ ) situées aux sites d'indium [23]. Béchiri *et al.*, ont élaboré des couches CuInSe<sub>2</sub> par coévaporation, et ils ont mesuré une résistivité de l'ordre de  $0.03 \ \Omega \text{ cm}$ . De leur côté, ceci est expliqué par deux phénomènes physiques : soit les films élaborés sont des semiconducteurs dégénérés, soit la formation de la phase CuInSe<sub>2</sub> est accompagnée par la formation des phases métalliques ou quasi-métalliques dans les joints de grains [24].

Ashour *et al.* [25] ont étudié l'effet de la température de recuit ainsi que le temps de recuit sur les propriétés des couches CuInSe<sub>2</sub>. Toutes les couches élaborées présentent une conduction de type *n*, ils expliquent ceci par la génération des interstitiels d'indium ( $I_{In}$ ), l'emplacement des atomes d'indium dans les sites réservés aux atomes de cuivre ( $In_{Cu}$ ) et la génération des lacunes de sélénium ( $V_{Se}$ ). Avec l'augmentation de la température de recuit, ils ont enregistré une diminution de la résistance des couches, et expliquent ceci par l'augmentation du nombre des électrons thermiquement excités. Les effets prédominants dans l'évolution de la résistivité électrique sont la mobilité, le libre parcours moyen des porteurs de charge ainsi que leurs concentrations. Ils caractérisent trois centres avec les énergies d'activation suivantes :  $0.046$ ,  $0.082$  et  $0.154 \text{ eV}$ .

A des températures élevées, Seto [26] constate que le transport est effectué par l'émission thermoïonique à travers les joints de grains.

### IV.3. CONCLUSION

Les couches minces de CIS que nous avons préparés ont été déposées par la méthode d'électrodéposition chimique à deux électrodes sur des substrats de (verre+ITO). L'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales, optique et électrique a été étudié.

Les films de CIS déposés ont été traités sous vide à des températures qui varient de 200 jusqu'à 400°C. Tous les films élaborés présentent la phase chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$  avec [112] comme axe d'orientation préférentiel de croissance, sauf celui recuit à 400°C qui a montré une structure amorphe.

La structure chalcopyrite des films est aussi confirmée par la spectroscopie Raman. L'analyse des échantillons obtenus de CIS par UV et par effet Hall nous a permis de vérifier que nous avons bien déposé des couches minces de CIS sur les substrats. Nos mesures du gap optique et la résistivité électrique sont en bonne concordance avec des résultats publiés.

## Références bibliographiques

- [1] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0152 for  $\text{In}_2\text{O}_3$ .
- [2] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 40-1487 for  $\text{CuInSe}_2$ .
- [3] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 364.
- [4] M. Fahoum, F. Chraïbi, M. Aggour, A. Ennaoui, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 23 (1998) 373.
- [5] M.L. Fearheiley, K.J. Bachmann, Y.H. Shing, S.A. Vasquez, C.R. Herrington, *J. Elec. Mater.*, 14 (6) (1985).
- [6] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer, G.Z. Storger, *Anorrg. Allgem. Chem.*, 271 (1953) 153.
- [7] M.R. Balboul, H.W. Schock, S.A. Fayak, A. Abdel El-Aal, J.H. Werner, A. A. Ramadan, *Appl. Phys.*, A 92 (2008) 557.
- [8] 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.
- [9] K.G. Deepa, K.P. Vijayakumar, C. Sudhakartha, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 15 (2012) 120-124.
- [10] H. Chen, S. M. Yu, D.W. Shin, J.B. Yoo, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 217-223.
- [11] I.Oja , M. Nanu, M. Krunk, A.Mere, J.Raudoja, A.goossens, *Thin Solid Films* 480-481(2005) 82-86.
- [12] Dong-Yeup Lee, JunHo Kim . *Thin Solid Films* (2010).
- [13] C. Julien, M. Eddrief, *Mater. Sci. Eng. B* 13 (1992) 247-251.
- [14] J. Olejnicek, C.A. Kamler, S.A. Darveau, C.L. Exstrom, L.E. Slaymaker, A.R. Vandeventer, N.J. Ianno, R.J. Soukup, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5329-5334.
- [15] H. Miyazaki, R. Mikami, A. Yamada, M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 4224.
- [16] J. Olejnicek, C.A. Kamler, A. Mirasano, A.L. Martinez-Skinner, M.A. Ingersoll, C.L.
- [17] W. Hörig, H. Neumann, H.J. Höbler, G. Kühn, *Phys. Status Solidi, B* 80 (1977) K21.
- [18] M. Wagner, D. M. Hofmann, I. Dirnstorfer, *Phys. Status Solidi, A* 168 (1998) 153.
- [19] A. Ashour, *Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 17 (2006) 629.
- [20] K.G. Deepa, R. Jayakrishnan, K.P. Vijayakumar, C. Sudha Kartha, V. Ganesan, *Sol. Energy* 83 (2009) 964-968.
- [21] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 63 (2000) 335-345.

- 
- [22] 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.
- [23] K. Bouabid, A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit, E.L. Ameziane, *Thin Solid Films*, 488 (2005) 62.
- [24] L. Béchiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi, G. Nouet, *Rev. Energ. Ren. Valorisation*, (1999) 33.
- [25] A. Ashour, A.A. Akl, A. A. Ramadan, K. Abd El-Hady, *J. Mater. Sci.: Mater. in Elec.*, 16 (2005) 599.
- [26] J.Y. W. Seto, *J. Appl. Phys*, 46 (1975) 5247.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

Les matériaux semi-conducteurs en couches minces, utilisés notamment pour le photovoltaïque sont obtenus majoritairement par des méthodes physiques réalisées sous vide poussé et nécessitent de gros moyens matériels.

Le procédé de dépôt électrolytique en milieu aqueux, représente une autre phase à partir de laquelle la croissance de tels matériaux est possible. Toutefois, une telle approche, qui est très commune pour la préparation de revêtements métalliques, n'est pas encore totalement au point pour la synthèse des matériaux semi-conducteurs. L'électrodéposition des matériaux semi-conducteurs représente donc un nouveau défi, non seulement du point de vue académique, mais aussi du point de vue économique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au développement de la technique d'électrodéposition en utilisant deux électrodes ainsi que l'élaboration et la caractérisation des couches minces de désiliniure de cuivre et d'indium « CuInSe<sub>2</sub> » obtenues par cette méthode. On a élaboré une série d'échantillons à partir d'une solution aqueuse contenant 10 mM de chlorure de cuivre CuCl<sub>2</sub>, 40 mM de chlorure d'indium, 20 mM de dioxyde de sélénium. Ces échantillons ont été déposés à une tension de -7V pendant 15 minutes.

Après ça, on a étudié l'effet de la température de recuit sur les propriétés, pour cela on a mis les échantillons élaborés sous un recuit thermique sous vide à différentes températures 200, 250, 300, 350 et 400°C. Tous les échantillons élaborés ont subi une série de caractérisation structurale (DRX), optique (Raman et UV-Visible) et électrique (Hall).

Avant recuit tous les films ont été amorphes. Mais, ils présentent la phase chalcopryrite de CuInSe<sub>2</sub> avec [112] comme axe d'orientation préférentiel de croissance après recuit, sauf pour la couche recuit à 400°C. L'intensité du pic le plus intense (112) de la phase CuInSe<sub>2</sub> augmente avec la température de recuit. La structure chalcopryrite des films est aussi confirmée par la spectroscopie Raman. Cette dernière a montré la raie la plus intense à environ 174 cm<sup>-1</sup>, qui est la raie caractéristique du ternaires I-III-VI<sub>2</sub> sous sa structure chalcopryrite.

L'énergie de gap est une fonction croissante de la température de recuit, et elle varie de 0.97 à 1.03eV. Les mesures de l'effet Hall indiquent qu'à l'exception du film recuit à une température de 200°C, la conduction des films est de type p et que la résistivité électrique est contrôlée par la mobilité des porteurs de charges plutôt que par la concentration.

Les objectifs assignés à ce travail ont été atteints avec succès, et nous avons obtenus des semiconducteurs de type p avec des propriétés électriques et optiques convenables pour la fabrication des couches absorbantes. D'un autre côté nous avons réussi à fabriquer un semiconducteur de type n, Les propriétés de cette couche sont également adéquates pour la fabrication d'une couche tampon de la cellule solaire photovoltaïque.

## **Résumé :**

Le ternaire  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite, est un nouveau matériau semiconducteur fortement recommandé pour la fabrication des cellules solaires à base de couches minces. La synthèse par la méthode d'électrodéposition et la caractérisation de ce matériau ont été l'objectif général de ce mémoire.

Nous avons élaboré des couches minces de CIS ou  $\text{CuInSe}_2$  par la technique d'électrodéposition sur des substrats en (verre+ITO) à partir d'une solution chimique à base de chlorure de cuivre, chlorure d'indium et dioxyde de sélénium. Ensuite nous avons étudié l'effet de la température de recuit sur l'élaboration du ternaire CIS (200, 250, 300, 350 et 400°C) en utilisant différentes techniques de caractérisation: diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, spectroscopie UV-visible et l'effet Hall.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de vérifier que les couches de CIS sont relativement uniformes sur les substrats et pendant un temps de recuit de 30 min, l'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que tous les films déposés sont de structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle selon la direction [112], sauf pour celui recuit à 400°C, qui a montré une structure amorphe. Les mesures optiques ont montré que la couche recuit à 350°C présente une énergie de gap de 1,03 eV, une valeur optimale pour un bon absorbeur. Les mesures électriques montrent que cette couche est de type p et que la résistivité est la plus grande pour cette température de recuit.

**Mots-clés :** Couches Minces, Chalcopyrite, CIS, Electrodéposition, Photovoltaïque.

**Abstract:**

The CuInSe<sub>2</sub> ternary under their chalcopyrite structure is highly recommended for the fabrication of solar cells. The synthesis of this material using electrodeposition method and their characterizations were the overall goal of this work.

Thin films of CIS (CuInSe<sub>2</sub>) are prepared by electrodeposition technique onto (glass+ITO) substrates. Copper chloride, indium chloride and selenium dioxide were used as a starting material. The annealing temperature effect, on the structural, optical and electrical proprieties of CIS thin films were analyzed by X- ray diffraction, Raman spectroscopy, UV spectrophotometer and Hall Effect method respectively.

Chalcopyrite structure of these films was confirmed by XRD analysis, except the film annealing at 400°C (which showed amorphous structure). The near stoichiometric CuInSe<sub>2</sub> film (annealing at 350°C), has the optical band gap  $E_g$  of 1.03 eV. The electrical resistivity is a maximal for this temperature.

**Keywords:** Thin Films, Chalcopyrite, CIS, Electrodeposition, Photovoltaic.

## ملخص:

من بين العوامل المعيقة لتعميم استعمال الطاقة الشمسية ثمن واط من الكهرباء المنتجة باستعمال هذا النظام مقارنة بثمن واط من الكهرباء المنتجة بالطرق الأخرى. من بين الحلول المقترحة لخفض سعر الواط من الكهرباء هو خفض سعر صناعة الخلايا الشمسية أو بالأحرى خفض كمية المواد المستعملة في صناعة الشرائح الرقيقة المكونة للخلايا الشمسية و رفع زمن حياتها. لذلك جاء استعمال أنصاف النواقل الثلاثية على شكل شرائح رقيقة. من بين أنصاف النواقل الثلاثية الأكثر استجابة لمعايير التطبيقات الكهروضوئية  $CuInSe_2$  في بنيته البلورية على شكل الككوبيريت.

في هذا العمل قمنا بتحضير و دراسة الشرائح الرقيقة المسماة بـ CIS أو  $CuInSe_2$  و ذلك بالاعتماد على طريقة التحليل الكهربائي ، هذه الطريقة التي تعتمد بالأساس على تكوين طبقات رقيقة على سطح زجاج معالج بعنصر المرشح (ITO) لذا فقد استعملنا محلول ماء مقطر مضاف له كلور النحاس ، كلور الأندسيوم و أكسيد السيلينيوم لتكوين شرائحنا الرقيقة و بعد ذلك قمنا بمعالجة هذه الشرائح تحت تأثير درجات حرارة مختلفة ثم قمنا بدراسة خصائصها البنيوية و كذا الضوئية و الكهربائية و ذلك بالاعتماد على التقنيات التالية : حيود الأشعة السينية و طيف رامان ، طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية ، فعل هول.

لاحظنا أن هناك تغير لشرائحنا الرقيقة بعد معالجتها حرارياً. فمن خلال تقنيتي حيود الأشعة السينية و طيف رامان لاحظنا تبلور الطبقات الرقيقة على شكل نظام كالكوبيريتي ما عدى الشريحة المعالجه عند درجة حرارة 400 درجة مئوية. ومن خلال تقنية طيف الأشعة البنفسجية و المرئية حصلنا على نتائج مرضية لفجوة النطاق (1.03 إلكترون فولت عند درجة حرارة المعالجة 350 درجة مئوية) و كذا حصلنا على مقاومة مرتفعة عند نفس الدرجة.

## الكلمات الدلالية:

الطبقات الرقيقة ، كالكوبيريت ، CIS ، التحليل الكهربائي ، الكهروضوء.