

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

THESE
POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE

Spécialité
PHYSIQUE ÉNERGETIQUE

THEME

Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂
par Électrodéposition

Présentée Par :

Assia BOURAIOU

Soutenue le : 08 /10 /2009

Devant le jury:

Président :	N. ATTAF	M. C.	Univ. Mentouri-Constantine
Rapporteur :	M. S. AIDA	Prof.	Univ. Mentouri-Constantine
Examineurs :	R. HALIMI	Prof.	Univ. Mentouri-Constantine
	S. ZERKOUT	M. C.	Univ. 8 Mai 1945- Skikda
	A. MAHDJOUR	Prof.	Univ. Larbi Ben M'hidi -Oum el Bouaghi
	M. IZERROUKEN	M. R.	Centre de Recherche Nucléaire de Draria

A mon fils Adem

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur M. S. AIDA, professeur à l'université Mentouri-Constantine, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour m'avoir encadré, pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m'a apporté, pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ces années. Grâce à lui j'ai beaucoup appris.

Je suis très reconnaissante à Monsieur N. ATTAF, Maître de conférence à l'université Mentouri-Constantine, pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur R. HALIMI, Professeur à l'université Mentouri-Constantine, Monsieur A. MAHDJOUR, Professeur à l'université de Larbi ben M'hidi-Oum el Bouaghi, Monsieur S. ZERKOUT, Maître de conférence à l'université du 20 Août- Skikda et Monsieur M. IZERROUKEN. Maître de recherche au CRND, pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Je remercie également, l'équipe du laboratoire LMI (Clermont Ferrand-France) pour leur aide et leur gentillesse : E. TOMASELLA, J. CELLIER, K. ARAUJO, N. CAPERAA et R. THIROUARD.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mon mari, ma mère et mon père pour leurs encouragements, la confiance et le soutien morale dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse.

SOMMAIRE

INDEX DES TABLEAUX ET DES FIGURES	I
SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	VIII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1

CHAPITRE 1: GÉNÉRALITÉS SUR LES SOURCES D'ÉNERGIE & L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE

PARTIE 1 GÉNÉRALITÉS SUR LES SOURCES D'ÉNERGIE

1.1.1 Introduction.....	4
1.1.2 Les énergies non renouvelables.....	6
1.1.2.1 L'énergie nucléaire.....	6
a. La fusion.....	6
b. La fission.....	6
1.1.2.2 Le charbon.....	6
a. Les houilles et les anthracites.....	7
b. Le charbon brun.....	7
1.1.2.3 Le gaz naturel.....	7
a. Le gaz de pétrole liquéfié (<i>GPL</i>).....	7
b. Le gaz naturel pour véhicule (<i>GNV</i>).....	7
1.1.2.4 Le pétrole.....	7
1.1.3 Les énergies renouvelables.....	9
1.1.3.1 L'énergie géothermique.....	9

1.1.3.2 La biomasse.....	9
1.1.3.3 L'énergie éolienne.....	10
1.1.3.4 L'énergie hydraulique.....	10
1.1.3.5 L'énergie solaire.....	10
a. Le solaire thermique.....	11
b. Le solaire photovoltaïque.....	11

PARTIE 2 **ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE**

1.2.1 Histoire de l'énergie photovoltaïque.....	12
1. 2.2 Principes de base de la conversion photovoltaïque.....	14
1.2.2.1 Le soleil.....	14
a. Définition.....	14
b. L'absorption du rayonnement solaire.....	15
1.2.2.2 Conversion du rayonnement.....	16
1.2.3 Les paramètres physique d'une cellule solaire.....	17
1.2.3.1 La caractéristique courant-tension $I(V)$ d'une cellule solaire.....	17
a. Tension de circuit ouvert V_{co}	19
b. Courant du court circuit I_{cc}	19
c. La puissance caractéristique d'une cellule P	19
d. Puissance max $P_{max\ idéale}$	20
e. Puissance crête P_m	20
f. Facteur de forme FF	20
g. Le rendement η	20
1.2.3.2 La réponse spectrale.....	21
1.2.4 Les différents types de cellules solaires.....	21
1.2.4.1 Les cellules monocristallines.....	21
1.2.4.2 Les cellules polycristallines.....	23
1.2.4.3 Les cellules à couches minces.....	23
a. La filière du silicium amorphe ($a-Si$).....	23
b. La filière tellure de cadmium / sulfure de cadmium ($CdTe/CdS$).....	23
c. La filière chalcopyrite basée sur le $CuIIVI_2$	24
1.2.4.4 Les cellules organiques.....	24

1.2.5 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque.....	25
1.2.5.1 Avantages.....	25
1.2.5.2 Inconvénients.....	25
1.2.6 Les applications de l'énergie photovoltaïque.....	26
a. Les générateurs autonomes.....	26
b. Les centrales photovoltaïques.....	26
1.3 Conclusion.....	26

CHAPITRE 2: PROPRIÉTÉS DES COUCHES MINCES $CuInSe_2$ & TECHNIQUES D'ÉLABORATION

2.1 Introduction.....	28
2.2 Propriétés structurales.....	28
2.2.1 Structure cristalline et spectre de diffraction des rayons X du $CuInSe_2$	28
2.2.2 Diagramme d'équilibre Cu_2Se et In_2Se_3	31
2.3 Propriétés électriques du $CuInSe_2$	33
2.4 Propriétés optiques du $CuInSe_2$	34
2.5 Les avantages du $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite.....	35
2.6 Les techniques d'élaboration de l'absorbeur $CuInSe_2$	36
2.6.1 La pulvérisation cathodique.....	37
2.6.2 La coévaporation.....	37
2.6.3 Sélénsation des couches Cu-In.....	37
2.6.4 Technique de dépôt chimique en phase vapeur.....	38
2.6.5 Sol gel.....	38
2.6.6 Spray.....	39
2.6.7 Électrodéposition.....	39
2.7 Fabrication d'une cellule à base de $CuInSe_2$	41
2.8 Les couches constituant la cellule solaire à base de $CuInSe_2$	42
2.8.1 La couche absorbante.....	42
2.8.2 La couche tampon.....	43
2.8.3 La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).....	43
2.9 Performances d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$	43

CHAPITRE 3 : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE & TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

3.1 Introduction.....	46
3.2 Procédure expérimentale	47
3.2.1 Dispositif expérimental	47
3.2.2 Traitement thermique	49
3.2.3 Conditions expérimentales	49
3.2.3.1 La première série	49
3.2.3.2 La deuxième série.....	49
3.2.3.3 La troisième série.....	49
3.2.3.4 La quatrième série	50
3.3 Techniques de caractérisation	51
3.3.1 Caractérisation structurale.....	51
3.3.1.1 Diffraction des rayons X.....	51
3.3.1.2 Exploitation des spectres <i>DRX</i>	52
a. La distance interréticulaire d_{hkl}	52
b. Les paramètres de maille.....	52
c. Le taux de texturation $R_{I(hkl)}$	53
d. La taille des cristallites et les microdéformations.....	53
3.3.1.3 Caractérisation morphologique.....	55
3.3.2 Caractérisation optique.....	56
3.3.2.1 Calcul de l'épaisseur.....	57
3.3.2.2 Mesure du gap optique E_g	57
3.3.3 Caractérisation électrique.....	58
3.4 Conclusion.....	60

CHAPITRE 4: RÉSULTATS & DISCUSSION

PARTIE 1

EFFET DE LA TENSION DE DÉPOSITION SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES CuInSe_2

4.1.1 Introduction.....	61
4.1.2 Caractérisation des films.....	62
4.1.2.1 Caractérisation structurale.....	62
4.1.2.2 Caractérisation morphologique.....	68
4.1.2.3 Caractérisation optique.....	70
4.1.2.4 Caractérisation électrique.....	73
4.1.3 Conclusion.....	73

PARTIE 2

EFFET DU TEMPS DE RECUIT SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES CuInSe_2

4.2.1 Introduction.....	74
4.2.2 Caractérisation des films.....	74
4.2.2.1 Caractérisation structurale.....	74
4.2.2.2 Caractérisation morphologique.....	80
4.2.2.3 Caractérisation optique.....	82
4.2.2.4 Caractérisation électrique.....	84
4.2.3 Conclusion.....	87

PARTIE 3

EFFET DE LA COMPOSITION DU BAIN ÉLECTROLYTIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES CuInSe_2

4.3.1 Introduction.....	88
4.3.2 Résultats de caractérisation.....	88
4.3.2.1 Caractérisation structurale.....	88

4.3.2.2 Caractérisation morphologique.....	93
4.3.2.3 Caractérisation optique.....	95
4.3.2.4 Caractérisation électrique.....	98
4.3.3 Conclusion.....	99

PARTIE 4

EFFET DE LA RÉSISTANCE CARRÉE DU SUBSTRAT SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES CuInSe_2

4.4.1 Introduction.....	100
4.4.2 Caractérisation des films.....	100
4.4.2.1 Caractérisation structurale.....	100
4.4.2.2 Caractérisation morphologique.....	103
4.4.2.3 Caractérisation optique.....	105
4.4.2.4 Caractérisation électrique.....	107
4.4.3 Conclusion.....	107

CONCLUSION GÉNÉRALE108

RÉFÉRENCES.....111

ANNEXE: PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS DE BASE

1. Oxyde d'indium-étain (<i>ITO</i>).....	119
1.1 Définition.....	119
1.2 Propriétés physiques.....	119
1.3 Spectre de diffraction des rayons X de l' <i>ITO</i>	120
1.4 Techniques d'élaboration.....	122
1.5 Utilisations.....	122
2. L'Indium.....	122
2.1 Définition	122

2.2 Structure cristalline et données cristallographiques.....	123
2.3 Propriétés physiques.....	123
2.4 Propriétés thermiques.....	123
2.5 Énergie d'ionisation.....	123
2.6 Le chlorure d'Indium.....	123
2.6.1 Fabrication.....	124
2.6.2 Utilisation.....	124
3. Le Cuivre.....	124
3.1 Définition.....	124
3.2 Structure cristalline et données cristallographiques.....	124
3.3 Propriétés Physiques.....	124
3.4 Propriétés thermiques.....	124
3.5 Énergie d'ionisation.....	125
3.6 Le chlorure cuivrique.....	125
4. Le Sélénium.....	125
4.1 Définition	125
4.2 Structure cristalline et données cristallographiques.....	125
4.3 Propriétés Physiques.....	126
4.4 Propriétés thermiques.....	126
4.5 Énergie d'ionisation.....	126
4.6 L'Oxyde de Sélénium	126
5. Structure Sphalérite du $CuInSe_2$	126
RÉFFÉRENCES ANNEXE.....	128

INDEX DES TABLEAUX ET DES FIGURES

Figures

CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LES SOURCES D'ÉNERGIE & L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE

- Figure 1.1** : Évolution de la consommation mondiale de l'électricité (Mtep).
- Figure 1.2** : Répartition des ressources de production d'énergie mondiale.
- Figure 1.3** : Évolution des rendements record de laboratoire pour les différents types de photopiles.
- Figure 1.4** : Distribution spectrale du spectre solaire AM1.5 incident sur la surface de la terre.
- Figure 1.5** : Présentation de l'absorption du rayonnement solaire depuis son émission jusqu'à son arrivé à la surface de la terre.
- Figure 1.6** : Schéma simplifié d'une cellule solaire sous éclairement.
- Figure 1.7** : La caractéristique typique d'une cellule solaire pour une illumination donnée.
- Figure 1.8** : Les différents types de cellules solaires : (a) : cellule solaire à base de *Si* monocristallin; (b) : cellule solaire à base de *Si* polycristallin; (c) : cellule solaire à base de *Si* amorphe; (d) : cellule solaire à base de *CdTe*; (e) : cellule solaire à base de *CuInSe₂*; (f) : cellule solaire multijonctions.

CHAPITRE 2 : PROPRIÉTÉS DES COUCHES MINCES *CuInSe₂* & TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Figure 2.1 : Structure cristalline du semiconducteur $CuInSe_2$, (a) : Structure Zinc blinde de ZnS , ● Zn , ○ S , (b) : Structure chalcopyrite ○ Cu , ○ In et ● Se .

Figure 2.2 : Le spectre de diffraction des rayons X pour le $CuInSe_2$.

Figure 2.3 : Diagramme de phase pseudo-binaire de $Cu_2Se- In_2Se_3$ d'après Fearheiley.

Figure 2.4 : Coefficient d'absorption des matériaux ($CuInSe_2$, $CdTe$, $GaAs$, $a-Si$: H , $mono-Si$ et CdS) pour fabrication des cellules solaires en couches minces.

Figure 2.5 : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt des couches minces par l'électrodéposition.

Figure 2.6 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $CuInSe_2$.

CHAPITRE 3 : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE & TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

Figure 3.1 : Photographie du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces de $CuInSe_2$.

Figure 3.2 : (a) : Photographie du microscope électronique à balayage que nous avons utilisé pour la caractérisation morphologique des films.

(b) : Les électrons résultants de l'interaction des électrons issus de la colonne avec la surface de l'échantillons.

Figure 3.3 : (a) : Photographie de la méthode des quatre pointes que nous avons utilisé pour les mesures de la résistivité des films.

(b) : Schéma synoptique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes.

CHAPITRE 4 : RÉSULTATS & DISCUSSION

Figure 4.1 : Spectres de diffraction des rayons X avant recuit des couches $Cu-In-Se$ en fonction de la tension de déposition, (a) : - 4 V, (b) : - 6 V, (c) : - 7 V et (d) : - 8 V.

Figure 4.2 : Spectres de diffraction des rayons X des couches $CuInSe_2$ en fonction de la tension de déposition après les traitements thermiques, (a) : - 4 V, (b) : - 6 V, (c) : - 7 V et (d) : - 8 V. Les pics notés *ITO* sont caractéristiques de la phase de l'oxyde de l'indium dopé à l'étain.

Figure 4.3 : Évolution du taux de texturation en fonction de la tension de déposition.

Figure 4.4 : Évolution de l'intensité du pic qui correspond aux plans réticulaires (112) de la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite.

Figure 4.5 : Évolution de la distance interréticulaire des plans (112) en fonction de la tension de déposition.

Figure 4.6 : Évolution de la taille des cristallites et les microdéformations en fonction de la tension de déposition.

Figure 4.7 : Les images du MEB des couches $CuInSe_2$ pour différentes tensions de déposition (a) : - 6 V, (b) : - 7 V et (c) : - 8 V.

Figure 4.8 : Variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation (hv) des couches déposées à différentes tensions : (a) : - 6 V, (b) : - 7 V et (c) : - 8 V.

Figure 4.9 : Évolution du gap optique E_g en fonction de la tension de déposition.

Figure 4.10 : La résistivité électrique en fonction de la tension de déposition.

Figure 4.11 : Spectres de diffraction des rayons X des couches $CuInSe_2$, (a) : avant recuit et après recuit à 300 °C durant (b) : 15 min, (c) : 30 min, (d) : 45 min et (e) : 60 min.

Figure 4.12 : Évolution du taux de texturation en fonction du temps de recuit

Figure 4.13 : Représentation de la distance interréticulaire des plans (112) et la largeur à mi-hauteur du pic (112) en fonction du temps de recuit.

Figure 4.14 : Position du pic (112) de $CuInSe_2$ pour différents temps de recuit. (a) : sans recuit et après recuit à 300 °C durant (b) : 15 min, (c) : 30 min, (d) : 45 min et (e) : 60 min.

Figure 4.15 : Évolution des paramètres cristallins en fonction du temps de recuit.

Figure 4.16 : Taille des cristallites en fonction du temps de recuit.

Figure 4.17 : Variation des microdéformations en fonction du temps de recuit.

Figure 4.18 : Les images du MEB des couches $CuInSe_2$ pour différents temps de recuit, (a) : 15 min, (b) : 30 min, (c) : 45 min et (d) : 60 min.

Figure 4.19 : Transmission optique en fonction de la longueur d'onde des couches $CuInSe_2$ après recuit à $300\text{ }^\circ\text{C}$ durant : (a) : 15 min, (b) : 30 min, (c) : 45 min et (d) : 60 min.

Figure 4.20 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation ($h\nu$) des couches élaborées après un recuit à $300\text{ }^\circ\text{C}$ durant : (a) : 15 min, (b) : 30 min, (c) : 45 min et (d) : 60 min.

Figure 4.21 : L'évolution du gap optique E_g en fonction du temps de recuit.

Figure 4.22 : L'évolution de la résistivité électrique ρ en fonction du temps de recuit.

Figure 4.23 : Spectres EDS des couches élaborées pour différents temps de recuit, (a) : 15 min, (b) : 30 min, (c) : 45 min et (d) : 60 min.

Figure 4.24 : Spectres DRX avant recuit des couches Cu-In-Se déposées sur des substrats de l'ITO pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25$ et pour (a) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.4$ et (b) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.8$.

Figure 4.25 : Spectres DRX avant recuit des couches Cu-In-Se déposées sur des substrats de l'ITO pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5$ et pour (a) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6$ et (b) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33$.

Figure 4.26 : Spectres DRX des couches $CuInSe_2$ après recuit déposées sur des substrats de l'ITO pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25$ et pour (a) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.4$ et (b) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.8$.

Figure 4.27 : Spectres DRX des couches $CuInSe_2$ après recuit déposées sur des substrats de l'ITO pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5$ et pour (a) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6$ et (b) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33$.

Figure 4.28 : Les images du MEB des couches $CuInSe_2$ déposées sur des substrats de

$$l'ITO \text{ pour un taux de } \left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25 \text{ et pour (a) : } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.4 \text{ et (b)}$$

$$: \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.8.$$

Figure 4.29 : Les images du MEB des couches $CuInSe_2$ déposées sur des substrats de

$$l'ITO \text{ pour un taux de } \left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5 \text{ et pour (a) : } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6 \text{ et (b)}$$

$$: \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33.$$

Figure 4.30 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation (hv) des couches élaborées après un recuit à $300^\circ C$ pour un taux de

$$\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25 \text{ et pour (a) : } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.4 \text{ et (b) } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.8.$$

Figure 4.31 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation (hv) des couches élaborées après un recuit à $300^\circ C$ pour un taux de

$$\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5 \text{ et pour (a) : } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6 \text{ et (b) : } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33.$$

Figure 4.32 : Spectres DRX avant recuit des couches élaborées sur des substrats avec différentes résistance carrée (a) : Film A ($8 \Omega/\square$), (b) : Film B ($15 \Omega/\square$) et (c) : Film C ($20 \Omega/\square$).

Figure 4.33 : Spectres DRX après recuit des couches $CuInSe_2$ déposées sur des substrats de l'ITO en fonction de la résistance carrée de l'ITO (a) : Film A ($8 \Omega/\square$), (b) : Film B ($15 \Omega/\square$) et (c) : Film C ($20 \Omega/\square$).

Figure 4.34 : Évolution du taux de texturation en fonction de la résistance carrée de l'ITO

Figure 4.35 : Position du pic (112) pour différentes résistances carrées de l'ITO; (a) : Film A ($8 \Omega/\square$), (b) : Film B ($15 \Omega/\square$) et (c) : Film C ($20 \Omega/\square$).

Figure 4.36 : Les spectres EDS et les images du MEB des couches $CuInSe_2$ déposées sur des substrats de l'ITO pour différentes résistance carrée (a) : Film A ($8 \Omega/\square$), (b) : Film B ($15 \Omega/\square$) et (c) : Film C ($20 \Omega/\square$).

Figure 4.37 : Variation de $(ahv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation ($h\nu$) pour différentes résistance carrée de l'ITO.

Figure 4.38 : Le gap optique E_g en fonction de la résistance carrée de l'ITO.

ANNEXE : PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS DE BASE

Figure A.1 : Le spectre de diffraction des rayons X pour l'ITO donné dans la carte JCPDS : 088-0773.

Figure A.2 : Le spectre de diffraction des rayons X pour $CuInSe_2$ sous structure sphalérite donné dans la carte JCPDS : 023-0208.

Tableaux

CHAPITRE 2 : PROPRIÉTÉS DES COUCHES MINCES $CuInSe_2$ & TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Tableau 2.1 : Coordonnées des atomes dans la maille primitive du $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite.

Tableau 2.2 : Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour le $CuInSe_2$ donnée dans la carte : 040-1487, (hkl) : les indices de Miller, d : les distances interréticulaires en Å , 2θ : la position des pics et $Int.$: l'intensité relative des pics, la longueur d'onde d'irradiation est $\lambda_{Cu} k_{\alpha}=1.54051 \text{ Å}$.

Tableau 2.3 : Type de conduction dans le $CuInSe_2$ en fonction des rapports

$$\left(\frac{Cu}{In}\right) \text{ et } \left(\frac{Se}{Cu+In}\right).$$

Tableau 2.4 : Rendements des cellules photovoltaïques à base des absorbeurs de types $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$.

CHAPITRE 3 : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE & TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

Tableau 3.1 : Composition chimique des électrolytes utilisés pour l'élaboration des

couches $CuInSe_2$ en fonction des taux $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu+In}\right)$.

CHAPITRE 4 : RÉSULTATS & DISCUSSION

Tableau 4.1 : Les paramètres cristallins a et c , et le volume de la maille primitive V_m

et le rapport $\left(\frac{c}{a}\right)$.

Tableau 4.2 : Le taux de texturation $R_{I(112)}$, la distance interréticulaire d_{122} des plans (112) , la largeur à mi-hauteur $\beta_{exp}(112)$, la taille des cristallites G_s , le gap optique E_g , la résistivité électrique ρ en fonction des rapports

$\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu+In}\right)$.

Tableau 4.3 : La résistivité électrique des couches $CuInSe_2$ et la taille des cristallites en fonction de la résistance carrée de l'ITO.

ANNEXE : PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX DE BASE

Tableau A.1 : Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour ITO donnée dans la carte 088-0773, (hkl) : les indices de Miller, d : les distances interréticulaires en Å , 2θ : la position des pics et $Int.$: l'intensité relative des pics, la longueur d'onde d'irradiation est $\lambda_{Cu} k_\alpha = 1.54051 \text{ Å}$.

Tableau A.2 : Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour $CuInSe_2$ donnée dans la carte : 023-0208, (hkl) : les indices de Miller, d : les distances interréticulaires en Å , 2θ : la position des pics et $Int.$: l'intensité relative des pics, la longueur d'onde d'irradiation est $\lambda_{Cu} k_\alpha = 1.54051 \text{ Å}$.

SYMOBLES & ABRÉVIATIONS

ABRÉVIATIONS

a-Si : Silicium amorphe.

a-Si : H : Silicium amorphe hydrogéné.

CIS : Le diséléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$.

CIGS : $Cu(In,Ga)Se_2$.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition).

DRX : Diffraction des rayons X.

EDS : Spectrométrie par dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy).

FWHM : Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum).

GNV : Gaz naturel pour véhicule.

GPL : Gaz de pétrole liquéfié.

ITO : Oxyde de l'indium dopé à l'étain (Indium Tin Oxide).

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

LP-CVD : Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (Low-Pressure Chemical Vapour Deposition).

MEB : Microscope électronique à balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy).

MO : Métallo-Organiques.

OTC : Oxyde transparent conducteur (Oxide Transparent Conductor).

PPB : Partie par milliard.

SSE : L'électrode de saturation de sulfure (Saturated Sulphate Electrode).

STC : Les conditions standard de test (Standard Testing Conditions).

UV : Ultra Violet.

SYMOBLES

α : Coefficient d'absorption.

β_{exp} : Elargissement expérimental.

β_{instr} : Elargissement instrumental.

ε : Microdéformations.

θ : Angle de diffraction.

λ : Longueur d'onde d'irradiation.

ν : Fréquence associée à la longueur d'onde du photon.

ρ : La résistivité électrique.

ρ_{CuInSe_2} : La densité du $CuInSe_2$.

η : Le rendement d'une cellule.

AM : Air Mass.

d : Epaisseur des couches.

d_{hkl} : Distance interréticulaire.

E : Énergie.

E_g : Gap optique.

E_0 : Gap à 0 K.

E^0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode.

F : Constante de Faraday.

FF : Facteur de forme.

G_s : Taille des cristallites.

h : Constante de Planck.

(hkl) : Indices de Miller.

I : Intensité mesurée de courant aux bornes de la cellule.

i : Courant appliqué.

I_{cc} : Courant de court circuit.

$I_{(hkl)}$: Intensité du pic qui correspond aux plans (hkl) .

M : Masse molaire du $CuInSe_2$.

n : Ordre de diffraction.

n_e : Nombre des électrons transférés.

n_R : Indice de réfraction.

P : Puissance caractéristique d'une cellule.

$P_{max\ idéale}$: Puissance max.

R : Coefficient de réflexion.

$R_{I(hkl)}$: Taux de texturation.

S : Surface de l'électrode.

t : Temps de dépôt.

T : Transmittance.

V_m : Volume de la maille primitive.

V : Tension mesurée aux bornes de la cellule.

V_{co} : Tension de circuit ouvert.

P_m : Puissance crête.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'évolution des activités humaines au cours du vingtième siècle, a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Une grande partie de cette énergie est produite en brûlant les combustibles fossiles. Cependant, les problèmes inhérents à l'utilisation des combustibles fossiles, tels que leur disponibilité en quantité limitée et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental et politique, forcent l'humanité à rechercher une nouvelle source énergétique.

Une des solutions les plus prometteuses pour le future énergétique de l'humanité, est le photovoltaïque. L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein de matériaux semiconducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge (les électrons et les trous) sous l'influence d'une excitation extérieure.

Un des principaux obstacles pour que le photovoltaïque devienne plus populaire, est le coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque qui est dans la plupart des cas non concurrentiel au celui produit par les méthodes conventionnelles [1]. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût par watt, est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque; autrement dit, diminuer considérablement la quantité de matériaux semiconducteurs entrants dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Afin de remettre à ces problèmes, plusieurs types de semiconducteurs ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous forme des couches minces. Parmi les semiconducteurs ternaires les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le diséléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$, noté CIS ou bien CISE, sous sa forme chalcopyrite. Les cellules solaires à base de ce matériau atteint des rendements très élevés 19 %, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée [1,2]. Les propriétés de ce semiconducteur sont fonctions de sa technique d'élaboration et de plusieurs paramètres expérimentaux. Les couches minces de $CuInSe_2$ peuvent être préparées par le dépôt en phase vapeur ou dépôt en phase liquide.

L'électrodéposition est une méthode de déposition des métaux, des semiconducteurs et des couches minces d'oxydes transparents (Conducting oxide thin films) en phase liquide. Par rapport aux autres techniques de dépôt, l'électrodéposition est une technique non coûteuse, facile à mettre en œuvre, avec une possibilité de déposer des larges surfaces et elle ne nécessite ni vide ni température élevée. Ces dernières caractéristiques, font de l'électrodéposition l'une des méthodes les plus sollicitées pour élaborer les différentes couches constituant la cellule solaire.

Dans la bibliographie, plusieurs chercheurs ont utilisé cette technique pour élaborer des couches $CuInSe_2$ en se servant d'un système à trois électrodes, sachant la cathode, l'anode et la cathode de référence [3-7]. Cette dernière est utilisée pour mesurer la tension cathodique par rapport à elle, généralement elle est de type $Ag/AgCl$, ce qui contamine le bain électrolytique et par conséquent réduit les performances de la cellule solaire [8]. Afin de remettre à ce problème nous proposons, dans ce travail, la déposition des couches $CuInSe_2$ par cette technique, mais en utilisant un système à deux électrodes uniquement (cathode et anode).

Dans cette optique a été fixé l'objectif de ce travail, qui est d'étudier et développer la technique d'électrodéposition en utilisant un système à deux électrodes d'une part, et d'autre part, c'est d'optimiser les conditions expérimentales pour déposer des couches absorbantes de $CuInSe_2$ avec des propriétés structurale, électrique et optique répondants aux critères photovoltaïques.

Ce manuscrit se présente en quatre chapitres :

Le premier chapitre est organisé en deux parties : dont la première sera consacrée à la définition des différentes sources d'énergie existantes à savoir les énergies renouvelables et non renouvelables. Dans ce contexte nous montrerons l'importance des énergies non renouvelables, notamment l'énergie photovoltaïque. Dans la seconde partie nous allons décrire le principe de la conversion photovoltaïque, ensuite un aperçu sur les constituants d'une cellule solaire et la détermination de ses paramètres physiques, et nous terminerons ce chapitre par des brèves définitions des différents types de cellules solaires commercialisées.

La première partie du deuxième chapitre, sera consacrée aux propriétés structurale, optique et électrique du $CuInSe_2$ en tant que matériau promoteur pour les applications photovoltaïques, qui sera suivie d'une description des techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration de ce semiconducteur. Et comme notre travail porte sur l'élaboration du $CuInSe_2$ par la technique d'électrodéposition, cette dernière sera présentée avec plus de détail. On terminera ce chapitre

par un survol de la littérature existante sur la fabrication des cellules photovoltaïques à base de $CuInSe_2$.

Dans le troisième chapitre, nous allons décrire en détail la procédure expérimentale qui sera suivie pour la préparation des couches minces de $CuInSe_2$ ainsi que les conditions expérimentales de préparation des échantillons. Nous allons ensuite présenter le principe des techniques expérimentales de caractérisation utilisées le long de ce travail à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-Visible et la quatre pointe, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des résultats obtenus.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux et leurs interprétations. Ce dernier chapitre est organisé en quatre parties, dans chaque partie nous allons présenter l'effet d'un paramètre expérimental sur les propriétés fondamentales du $CuInSe_2$. La première partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la tension de dépôt, la deuxième à étudier l'effet du temps de recuit, dans la troisième partie, nous allons étudier l'effet de la composition du bain électrolytique, et nous terminerons ce chapitre par l'effet de la résistance carrée du substrat (*ITO*).

Bonne lecture.

Chapitre 1

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES SOURCES D'ÉNERGIE & L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE

Les différentes sources d'énergie dont on dispose dans le monde, mis à part les énergies nucléaire et géothermique, sont toutes d'origine solaire. En effet, même le charbon et le pétrole proviennent des plantes, tributaires du soleil. La nature transforme donc l'énergie solaire en bien autres sources, mais jamais en électricité. Pour arriver jusqu'à ce stade, l'homme est obligé d'appliquer à ces sources des transformations supplémentaires qui vont diminuer le rendement global de conversion d'énergie.

Dans ce qui suit, nous allons en premier lieu mettre l'accent sur les différentes sources d'énergie existantes dans le monde, en spécifiant le photovoltaïque comme méthode de conversion directe des photons solaires en électricité. Et on termine par un rappel sur les différents types de cellules solaires photovoltaïques ainsi que la détermination des paramètres physiques de la cellule solaire.

PARTIE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES SOURCES D'ÉNERGIE

1.1.1 Introduction

Pendant les dernières décennies, la consommation mondiale de l'énergie a considérablement augmenté, cette augmentation est due à l'augmentation de la population mondiale d'une part et l'explosion du développement industriel des pays industrialisés. Actuellement la production de

l'énergie est basée sur les énergies non renouvelables à savoir le pétrole, le gaz naturel, le charbon et l'uranium (voir **figure 1.1**). Plus les deux sérieux problèmes posés par ces énergies ; sur le plan écologique (la pollution et le réchauffement de la planète) et sur le plan politique entre les pays (les conflits entre les états pour commander les réservations de combustible fossile), ces sources sont épuisables. Et suite à l'augmentation du taux de consommation mondiale de l'énergie, l'homme sera condamné à trouver d'autres sources pour satisfaire les besoins énergétiques des futures générations. 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.







	1980	1985	1990	1995	2000	2005	
Pétrole	42%	37%	37%	38%	38%	37%	
Gaz naturel	20%	22%	23%	24%	25%	26%	
Charbon	34%	37%	36%	34%	32%	34%	
Electro nucléaire	0.8%	1.5%	1.8%	2.0%	2.3%	1.94%	
Hydro électricité	2.0%	2.1%	2.1%	2.3%	2.1%	2.15%	
Energies renouvelables	0.04%	0.06%	0.13%	0.17%	0.21%	0.26%	

Figure 1.1 : Évolution de la consommation mondiale de l'électricité (Mtep) [9].

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. Ces types d'énergie proviennent directement ou indirectement du soleil [10].

1.1.2 Les énergies non renouvelables

Elle présente presque 86 % de la production mondiale de l'énergie (voir **figure 1.2**).

1.1.2.1 L'énergie nucléaire

Il y a deux sortes de réactions susceptibles de produire de l'énergie nucléaire :

a. La fusion : Elle se produit notamment dans les étoiles. Elle est qualifiée de thermonucléaire parce qu'elle n'existe qu'à des millions de degrés. L'homme ne sait pas encore la maîtriser sur terre malgré les recherches dans ce sens.

b. La fission : C'est celle qui se produit le plus couramment dans les piles atomiques appelées plutôt les réacteurs nucléaires, elle résulte de la rupture de très nombreux noyaux atomiques dans un combustible à base d'uranium : elle se retrouve sous forme de chaleur produite par le freinage des produits de fission. À l'intérieur du cœur du réacteur, le combustible doit être ensuite refroidi par un liquide ou un gaz qui transporte cette chaleur vers des générateurs de vapeur, afin de faire bouillir de l'eau. La vapeur d'eau sous pression permet d'entraîner une turbine couplée à un générateur d'électricité. Ce qui est spécifique est donc la chaudière nucléaire composée du réacteur, du générateur de vapeur et des appareils destinés à faire circuler le liquide ou le gaz qui transporte la chaleur de l'un à l'autre. La pièce maîtresse est le réacteur nucléaire qui est le foyer où est mise en œuvre de manière contrôlée la réaction en chaîne.

Le démarrage, les changements de puissance, le contrôle et l'arrêt de la réaction en chaîne sont commandés à distance par des barres formées d'une matière qui absorbe les neutrons (poisons). L'enfoncement plus ou moins profond de ces barres dans le cœur du réacteur commande le rythme de la réaction en chaîne.

On estime à 3.4 millions de tonnes les ressources exploitables, actuellement connues pour une consommation annuelle d'un peu plus de 4×10^4 tonnes [11].

1.1.2.2 Le charbon

On appelle charbon des roches sédimentaires d'origine organique contenant au moins 50 % de carbone. Les origines du charbon remontent à l'époque du Carbonifère, il y a 250 à 300 millions d'années, lorsque la forêt hercynienne a engendré la concentration de dépôts considérables de débris végétaux qui ont été recouverts de terre et d'alluvions à la suite d'affaissements du sol ou d'une élévation du niveau des eaux. Ce cycle se perpétue pendant des millions d'années, créant

ainsi une alternance de couches de matière organique et de couches stériles. Au fur et à mesure de leur maturation, ces couches de matière organique sont passées, au cours des temps géologiques, par des états successifs : tourbe, lignite, houille puis anthracite. Cette évolution correspond à un appauvrissement en composants organiques volatils et à une concentration en carbone.

D'une façon générale, on distingue au niveau international deux principales catégories de charbon :

a. Les houilles et les anthracites : Sont des produits dont le pouvoir calorifique dépasse 23.9 GJ/t . Ce sont les seuls susceptibles d'être transportés en quantité notable loin de leur lieu de production. On distingue les charbons à coke, dits charbons métallurgiques, destinés à la sidérurgie et les charbons vapeur, destinés à être brûlés dans des chaudières pour produire de la vapeur et de l'électricité.

b. Le charbon brun : C'est un produit non cokéfiant dont le pouvoir calorifique est inférieur à 23.9 GJ/t . Il inclue les lignites, dont le pouvoir calorifique est inférieur à 17.4 GJ/t . Il est à plus de 90 % transformé sur place en électricité [12].

1.1.2.3 Le gaz naturel

Deux filières gaz sont aujourd'hui considérées :

a. Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) : C'est un mélange de butane et de propane analogue à celui qui est utilisé dans les bouteilles à usage domestique et dans les Camping-Gaz. Il est obtenu soit lors de l'extraction du pétrole, soit au cours du raffinage. Les quantités disponibles sont donc modestes, et surtout variables.

b. Le gaz naturel pour véhicule (GNV) : C'est du méthane, son stockage, à l'état liquide, nécessite une température trop basse et (ou) une pression trop élevée pour qu'il soit envisageable sur un véhicule. Le GNV est donc transporté à l'état gazeux sous une pression d'environ 20 mégapascals dans des réservoirs adaptés [13].

1.1.2.4 Le pétrole

Le pétrole s'est formé sous la surface de la terre, par suite de la décomposition d'organismes marins. Les sédiments s'alourdissent et tombent au fond de l'eau sous l'effet de leur propre poids.

Au fur et à mesure que les dépôts supplémentaires s'empilent, la pression exercée sur ceux qui se trouvent en dessous augmente plusieurs milliers de fois et la température s'accroît de plusieurs centaines de degrés. La boue et le sable durcissent pour former des schistes argileux et du grès ; le carbone est précipité et les coquilles de squelettes durcissent et se transforment en calcaire ; les restes des organismes morts sont ainsi transformés en pétrole brut et en gaz naturel. Une fois formé, le pétrole remonte vers la croûte terrestre et se loge dans les pores microscopiques des sédiments plus gros qui se trouvent au-dessus d'eux. Il arrive fréquemment que le matériau qui remonte rencontre un schiste imperméable ou une couche de rocher dense qui l'empêche de remonter plus haut. Le pétrole est alors emprisonné et un gisement de pétrole se forme. Le pétrole constitue actuellement environ 36 % de la production mondiale de l'énergie (voir **figure 1.2**)

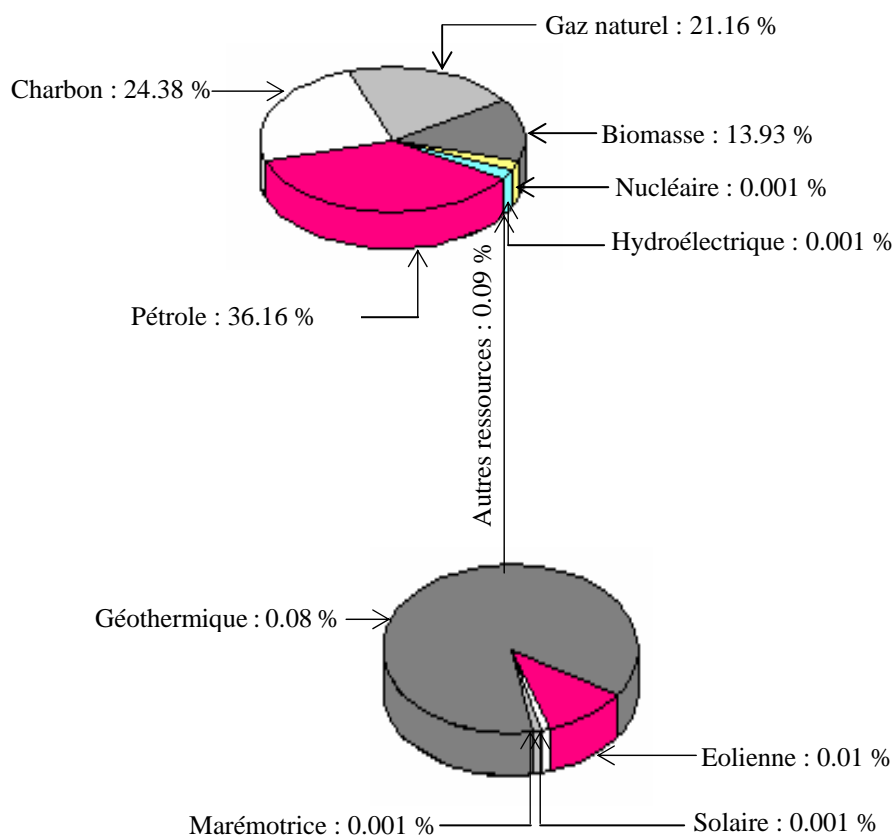


Figure 1.2 : Répartition des ressources de production d'énergie mondiale [14].

1.1.3 Les énergies renouvelables

Actuellement, le problème inhérent à l'utilisation des énergies non renouvelables, c'est leur disponibilité en quantité limitée et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental, ce qui a forcé l'humanité à rechercher des nouvelles sources d'énergie.

Ces sources sont inépuisables et elles sont également peu ou pas polluantes, l'énergie solaire, éolienne, géothermique ne rejettent aucune pollution lorsqu'elles produisent de l'énergie.

Elles présentent aujourd'hui 14 % environ de la production mondiale de l'énergie (voir **figure 1.2**).

1.1.3.1 L'énergie géothermique

Dans certaines roches et à certaines profondeurs circule de l'énergie, sous forme de vapeur et d'eaux chaudes. Ces eaux puisées à leur source ou récupérées lorsqu'elles surgissent des geysers, sont collectées puis distribuées pour alimenter des réseaux de chauffage urbain.

1.1.3.2 La biomasse

Ce terme générique désigne, en fait, toute matière d'origine organique. Dès lors, les utilisations énergétiques de la biomasse recouvrent un grand nombre de techniques. Globalement, on peut utiliser la biomasse de trois façons différentes : en la brûlant, en la faisant pourrir ou en la transformant chimiquement.

1. La brûler, c'est s'en servir comme un combustible de chaudière. On utilise aussi bien des déchets de bois, de récoltes que certains déchets, comme les ordures ménagères, les déchets industriels banals ou certains résidus agricoles.

2. En se décomposant, sous l'effet des bactéries, certains déchets putrescibles (comme certaines boues de stations d'épuration des eaux usées ou la fraction organique des déchets ménagers, les épiluchures par exemple) produisent du biogaz. Ce mélange de gaz est en majorité composé de méthane, utilisable, une fois épuré, pour alimenter, lui aussi, des chaudières ou des véhicules fonctionnant au *GNV*.

3. Enfin, certaines cultures, comme le colza, les betteraves ou certaines céréales, telles que le blé, peuvent être transformés en biocarburant. L'huile de colza transformée est un excellent substitut au gazole. Alors que la transformation chimique des céréales ou de la betterave peut fournir de l'ETBE, un additif qui, ajouté à l'essence, permet de réduire certaines émissions polluantes de nos voitures.

1.1.3.3 L'énergie éolienne

Les éoliennes convertissent l'énergie cinétique du vent en des formes d'énergies plus utiles, notamment l'énergie mécanique ou l'électricité. L'énergie éolienne ne produit pas de pollution et constitue une forme d'énergie indéfiniment durable. C'est un principe vieux comme les moulins à vent. Le vent fait tourner les pales qui sont elles-mêmes couplées à un rotor et à une génératrice. Lorsque le vent est suffisamment fort (*15 km/h* minimum), les pales tournent et entraînent la génératrice qui produit de l'électricité. C'est le même principe que celui de notre bonne dynamo de vélo. Il existe deux grandes catégories d'éoliennes : les aérogénérateurs domestiques de faibles puissances qui fournissent en électricité des sites isolés, pour des besoins individuels ou de petits réseaux collectifs, et les éoliennes de grandes puissances raccordées aux réseaux nationaux, dont les plus grandes ont une puissance aujourd'hui de *2500 kW*.

1.1.3.4 L'énergie hydraulique

Son principe ressemble à celui de l'éolienne. Simplement, ce n'est plus le vent mais l'énergie mécanique de l'eau qui entraîne la roue d'une turbine qui à son tour entraîne un alternateur. Ce dernier transforme l'énergie mécanique en énergie électrique. La puissance disponible dépend de deux facteurs : la hauteur de la chute d'eau et le débit de l'eau. Deux types de solutions sont possibles, selon la configuration du site :

1. Sur les grands fleuves ou au bas des montagnes, on construit un barrage. L'eau s'engouffre au bas du barrage, passe dans une sorte de galerie au bout de laquelle se situent les turbines. Le passage de l'eau fait tourner les hélices qui entraînent un alternateur. C'est ce dernier qui produit le courant.
2. Sur les petites rivières, on met en place des microcentrales qui ne barrent pas le cours d'eau : un petit canal est construit, où une partie de l'eau s'engouffre et va faire tourner les turbines de la centrale au fil de l'eau.

1.1.3.5 L'énergie solaire

Semblable à un réacteur nucléaire, le soleil tire son énergie de la fusion du noyau d'hydrogène qui donne naissance à un noyau d'hélium. Cette réaction produit une énergie incommensurable (à tel point que la petite fraction que nous en recevons chaque jour sur Terre à plus de *150* millions de kilomètres suffirait à subvenir aux besoins en énergie de l'ensemble de l'humanité pendant environ *30* ans).

Mais cette énergie, comme nous le verrons, n'est pas facile à capter. Les hommes ont développé deux techniques pour utiliser l'énergie du soleil :

a. Le solaire thermique : Qui consiste à chauffer un liquide ou un gaz pour en utiliser ultérieurement l'énergie (eau sanitaire, séchage des récoltes, etc.).

b. Le solaire photovoltaïque : Qui utilise la capacité des semiconducteurs à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique. Si cette transformation ne se fait pas sans pertes (le rendement du photovoltaïque est environ trois fois moindre que celui du thermique), elle permet des applications beaucoup plus larges (transport, alimentation de petits appareils, etc.).

L'énergie solaire spécialement semble, a priori, une solution efficace pour remplacer le pétrole. La production de baril atteint actuellement un pic et les spécialistes pensent qu'elle diminuera pendant les dix prochaines années. L'Union Européenne fixe à 20 % la part des énergies renouvelables en 2020, et 50 % en 2040 [15]. La production d'énergie solaire devrait être l'une des plus importantes, car elle présente de nombreux avantages :

- Le soleil envoie chaque année sur la Terre plus de 40 000 fois les besoins en énergies fossiles de l'humanité. Autant dire une énergie inépuisable, gratuite et omniprésente.
- L'énergie solaire peut aussi bien produire de la chaleur (solaire thermique), et de l'électricité (solaire photovoltaïque).
- Le coût proportionnel est quasi nul : lorsque le panneau solaire est installé, l'énergie ne coûte rien, même si l'investissement et l'entretien représentent des dépenses certaines.
- Contrairement à d'autres ressources énergétiques, l'énergie solaire est décentralisée. Ce qui explique également pourquoi beaucoup d'endroits isolés en disposent déjà.

Le monde occidental se prépare donc à l'avenir en investissant dans cette énergie renouvelable. La France développe actuellement un champ de panneaux solaires en Guyane, et octroie des chauffe-eaux solaires aux habitants. En 2025, la Guyane sera énergétiquement indépendante et l'Espagne construit actuellement le plus grand parc de panneaux solaires d'Europe en Andalousie [15]. Mais qu'en est-il de l'Afrique ? Cette énergie serait également une chance pour ce continent, qui a l'ardeur du soleil comme une de ses richesses. Mais l'Afrique est aussi le continent qui semble le moins disposé à pouvoir en profiter. Il est encore trop tôt pour savoir si le solaire constitue vraiment une alternative au pétrole, mais une chose est sûre, le soleil est l'énergie de l'avenir et la solution la plus prometteuse pour le futur énergétique, de l'humanité.

Comme notre travail est porté sur le $CuInSe_2$, l'un des matériaux promoteur dans la conversion photovoltaïque, nous allons dans ce qui suit, mettre l'accent sur l'énergie photovoltaïque, l'un des axes de l'énergie solaire.

PARTIE 2

ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE

1.2.1 Histoire de l'énergie photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein de matériaux semiconducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge sous l'influence d'une excitation extérieure.

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par le Français Edmande Becquerel en 1839 [16]. Il a découvert l'effet photovoltaïque par l'apparition d'un potentiel électrique entre deux électrodes lorsqu'elles sont illuminées. Le mot photovoltaïque trouve ses racines dans le mot grec ; phôtos, qui signifie lumière (photon) et dans ; Volta, nom du physicien italien qui découvrit la pile électrique en 1800.

En 1875, Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semiconducteurs. Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale, cette découverte reste comme une curiosité scientifique dans les laboratoires. En 1954, la première cellule photovoltaïque en silicium avec un rendement de 4.5 % a été mise au point par des chercheurs du laboratoire Belle aux USA [17]. Par la suite, lors des premiers lancements des satellites et les missions lunaires, les cellules solaires eut un regain d'intérêt et elles sont considérées comme une meilleure solution pour l'alimentation électrique des satellites. En 1958, une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point et les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. D'autre part, suite à la crise économique des années 1970, la flambée des prix du pétrole en 1973 et les accidents des installations nucléaires Three Mile Island (USA 1979) et Tchernobyl (URSS 1986), ce qui renforcent l'intérêt du grand public envers les énergies renouvelables. En 1973, l'Université de Delaware installe la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques. En 1983, la première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie. En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

La forte pression du programme spatial engendre des progrès très rapides en termes de rendement des cellules photovoltaïques (Voir **figure 1.3**). De 8 % en 1957, et 9 % en 1958, on atteint 10 % en 1959 pour arriver à 14 % en 1960. Les années soixante voient un ralentissement de l'évolution du rendement des cellules au silicium mais des progrès rapides en ce qui concerne

les cellules à base de CdS , qui sont au nombre de deux ; les cellules Cu_2S-CdS et les cellules $CdTe-CdS$.

En 1973, les rendements record en laboratoire pour le silicium cristallin étaient déjà de 15 %. Entre 1973 et 1976 débutèrent aussi des couches minces à base de $CuInSe_2$ et à base de silicium amorphe. Celles-ci ont rapidement rattrapé les couches minces déjà existantes à base de $CdTe$ et Cu_2S et ensemble ces quatre filières ont franchi la barrière des 10 % de rendement vers 1980.

Jusqu'au début des années quatre-vingt dix les trois couches minces restantes ont évolué ensemble jusqu'aux environ de 15 %, puis le $CuInSe_2$ a évolué par ajout de gallium en $Cu(In, Ga)Se_2$ pour devenir le leader avec 18.8 % obtenu en décembre 1999 [18]. Mais les couches minces n'ont pas rattrapé le silicium cristallin en rendement record, car celui-ci a continué son évolution pour atteindre 24 % de rendement en 1994, et 24.7 % en 1999 [19].

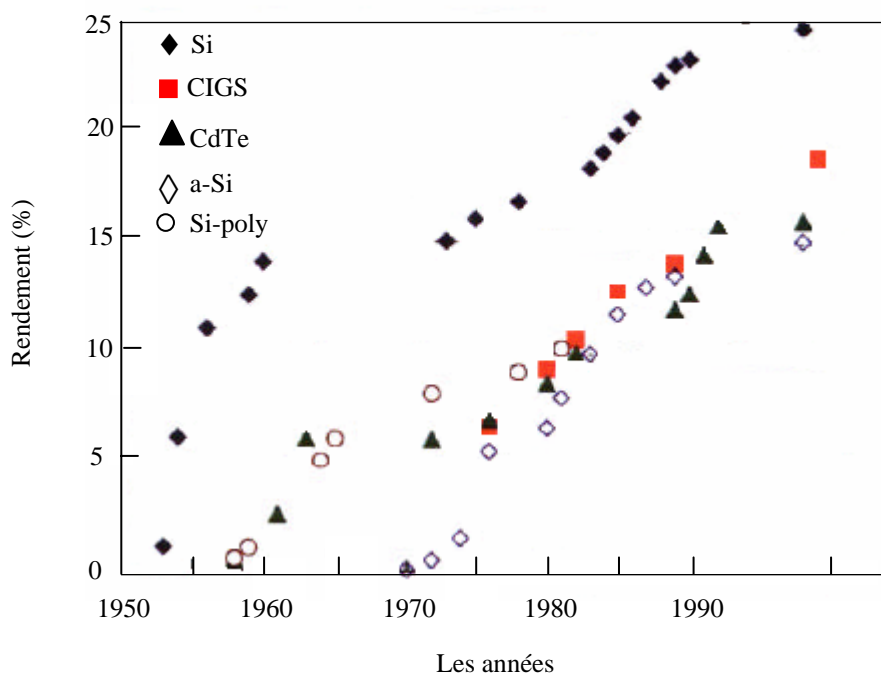


Figure 1.3 : Évolution des rendements record de laboratoire pour les différents types de photopiles [19].

1.2.2 Principes de base de la conversion photovoltaïque

1.2.2.1 Le soleil

a. Définition

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 33×10^4 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, avoisine les 6000 °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.

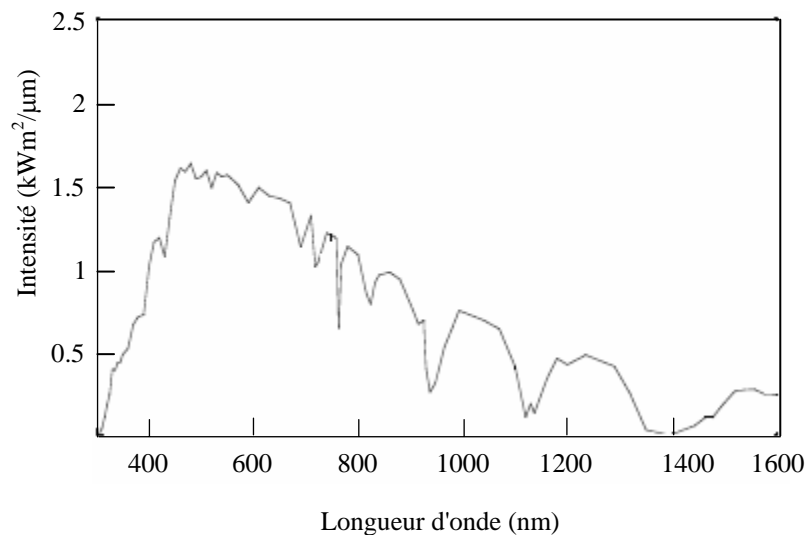


Figure 1.4 : Distribution spectrale du spectre solaire AM1.5 incident sur la surface de la terre [20].

Les manifestations de cette activité sont diverses : apparition de taches solaires, éruptions solaires rejetant dans l'espace des particules et des rayonnements capables de provoquer sur terre des aurores polaires et des orages magnétiques.

La distribution spectrale du spectre solaire AM1.5 arrivé à la surface de la terre est représentée sur la figure ci-dessus (**figure 1.4**).

b. L'absorption du rayonnement solaire

L'optimisation de l'efficacité de la conversion photovoltaïque se base donc sur le spectre solaire. En traversant les différentes couches de notre atmosphère, certaines longueurs d'onde sont atténuées, voire absorbées par certains composants tels que l'ozone (absorption des UV) ou les vapeurs d'eau (absorption des rayons infrarouges). La répartition du rayonnement solaire est représentée sur la figure ci-dessous (voir **figure 1.5**).

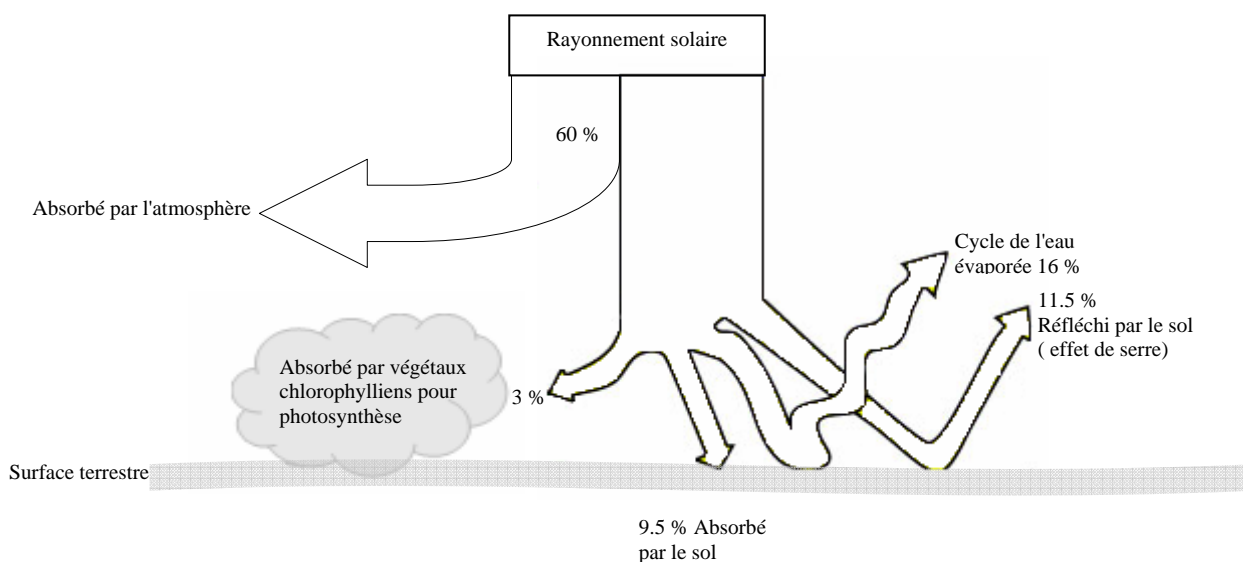


Figure 1.5 : Présentation de l'absorption du rayonnement solaire depuis son émission jusqu'à son arrivée à la surface de la terre.

Le spectre solaire diffère donc entre l'espace et la surface du globe, il diffère également à la surface de la terre en fonction du lieu et de l'heure. On le caractérise d'une façon globale par un coefficient Air Mass, AM ($1/\cos \alpha$) où α correspond à l'angle entre la verticale et le rayonnement solaire. Par définition, AM0 correspond au spectre solaire hors atmosphère et AM1.5 correspond au spectre sous un angle d'environ 45° du spectre utilisé pour caractériser l'ensemble des applications terrestres indépendamment du lieu d'exploitation.

1.2.2.2 Conversion du rayonnement

Comme nous avons cité auparavant, l'effet 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 semiconducteurs ; dit des cellules solaires ou des cellules photovoltaïques. Le groupement d'un ensemble des cellules solaires constitue le panneau solaire ou le panneau photovoltaïque.

A chaque photon du spectre solaire, on associe une énergie E :

$$E = h\nu \quad (1. 1)$$

avec ν est la fréquence associée à la longueur d'onde du photon, et h est la constante de Planck.

Une cellule solaire à semiconducteur est un dispositif constitué de deux semiconducteurs de conductions différentes, type p (les trous sont les porteurs majoritaires) et type n (les électrons sont les porteurs majoritaires), il permet de débiter un courant électrique dans une charge externe lorsque celui-ci est exposé à la lumière. Les semiconducteurs candidats pour qu'ils soient les bases des cellules solaires doivent présenter une stabilité physique pour assurer la fiabilité des photopiles au cours du temps et ayant des gaps adaptés pour l'absorption du spectre solaire avec un coefficient d'absorption plus élevé.

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut se résumer en deux étapes :

- a. Un photon d'énergie $E = h\nu$ pénétrant dans la cellule solaire est absorbé par le matériau semiconducteur.
- b. Si l'énergie du photon incident est suffisamment élevée, le photon va pouvoir faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction du matériau semiconducteur et créer ainsi une paire électron-trou. Ces électrons et trous sont séparés par un champ électrique interne (jonction) et collectés entre une grille (face avant) et un contact ohmique réalisé (face arrière) puis débités dans la charge.

Ci-dessous est représenté le schéma simplifié d'une cellule solaire (**figure 1.6**).

Notons que la cellule photovoltaïque n'est sensible que dans un domaine d'onde particulier et seul les matériaux semiconducteurs disposent de la structure nécessaire à la génération des porteurs de charge ; les paires électron-trou.

En effet dans un métal, tous les niveaux supérieurs au niveau de Fermi sont autorisés et toutes les longueurs d'onde sont donc susceptibles d'être absorbées. Cependant, les paires électron-trou générées se recombinent quasi-instantanément (10^{-12} à 10^{-13} s), ce qui ne laisse pas la possibilité de les exploiter.

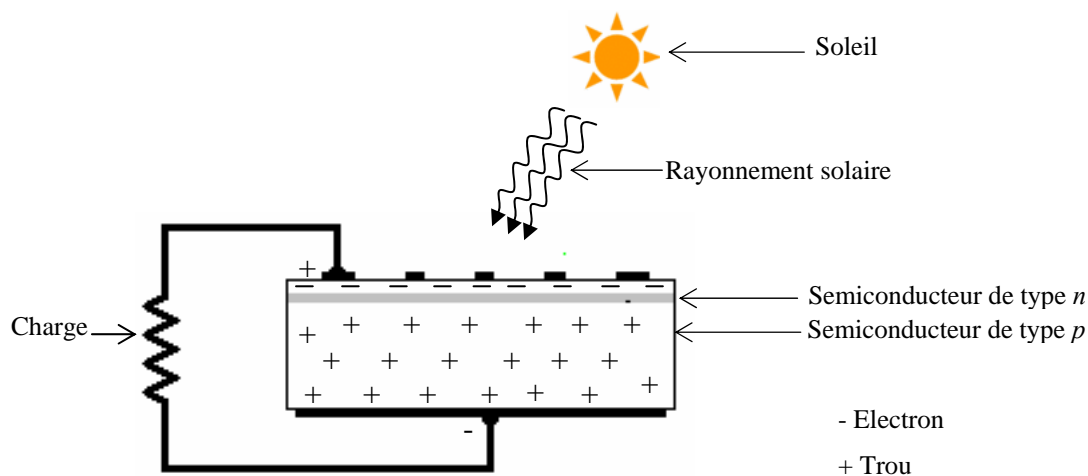


Figure 1.6 : Schéma simplifié d'une cellule solaire sous éclairage.

Un matériau isolant possède un gap d'au moins 8 eV . Pour interagir avec un électron, Le photon incident devra donc fournir une énergie supérieure à 8 eV , ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ 155 nm ; domaine qui ne couvre pas le rayonnement solaire.

Dans un semiconducteur, la structure des bandes de conduction et de valence définissent un gap plus faible que dans le cas des isolants : 0.3 à 2 ou 3 eV . Si le minimum de la bande de conduction coïncide avec le maximum de celle de valence, le gap est direct, les transitions sont donc directes et radiatives.

1.2.3 Les paramètres physiques d'une cellule solaire

1.2.3.1 La caractéristique courant tension $I(V)$ d'une cellule solaire

L'enregistrement de la courbe caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire représente la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule pour une illumination donnée (voir **figure 1.7**). Cette mesure s'effectue sous un simulateur solaire dont le spectre d'illumination s'approche le plus précisément possible du spectre AM1.5 et sous des conditions ambiantes de fonctionnement ; une température et une vitesse d'air ambiant données. Chaque

caractéristique courant tension d'une cellule correspond à des conditions spécifiques de fonctionnement.

Dans le laboratoire, les conditions de test standard (Standard testing conditions STC) sont les suivantes :

- La répartition du rayonnement solaire est de type AM 1.5 ; correspondant au rayonnement solaire parvenant au sol après avoir traversé une atmosphère de masse 1 à 45° ;
- Le rayonnement incident est normal sur la surface de la cellule ;
- La température de la cellule est égale à $+25^\circ\text{C}$ plus ou moins 2°C ;
- La vitesse de l'air circulant autour de la cellule est environ 2 m s^{-1} .

La caractéristique typique d'une cellule solaire est représentée sur la **figure 1.7**. Une cellule photovoltaïque idéale présenterait, pour un éclairement, une température et une vitesse de circulation de l'air ambiant donnés, une courbe en forme de marche : le courant restant constant jusqu'à la tension de circuit ouvert, puis la tension demeurant constante jusqu'à un courant nul, le courant passe brusquement du courant de court circuit I_{cc} à 0.

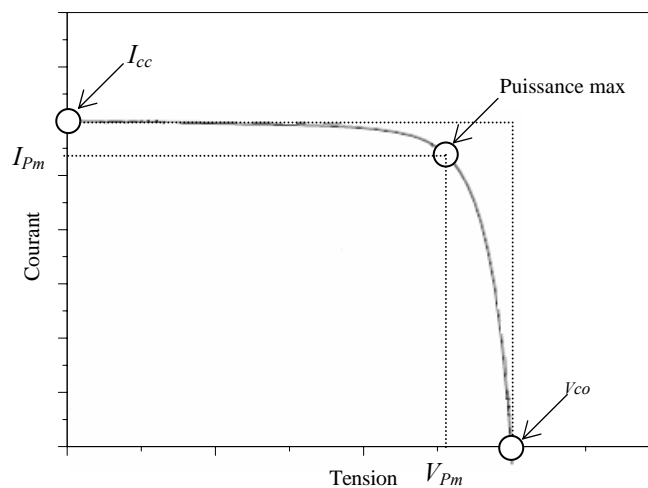


Figure 1.7 : La caractéristique typique d'une cellule solaire pour une illumination donnée.

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

a. Tension de circuit ouvert V_{co}

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

b. Courant du court circuit I_{cc}

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

c. La puissance caractéristique d'une cellule P

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

$$P = V \times I \quad (1.2)$$

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

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

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

d. Puissance max $P_{max\ idéalée}$

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

$$P_{max\ idéalée} = V_{co} \times I_{cc} \quad (1.3)$$

$P_{max\ idéalée}$: Puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt ;

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

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

e. Puissance crête P_m

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

f. Le facteur de forme FF

Le facteur de forme FF (file factor) correspond au rapport $\frac{P_m}{V_{co} I_{cc}}$ [21,22].

$$FF = \frac{V_{Pm} I_{Pm}}{V_{co} I_{cc}} \quad (1.4)$$

g. Le rendement η

Le rendement de la cellule η correspond à la division de la densité de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque ($P_m = V_{Pm} I_{Pm}$) par l'intensité de l'illumination incidente qui est normalisée à $100\ mW\ cm^{-2}$ pour un spectre de AM1.5 [23]

$$\eta = \frac{V_{Pm} I_{Pm}}{P_{in}} = \frac{I_{cc} V_{co} FF}{P_{in}} \quad (1.5)$$

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

1.2.3.2 La réponse spectrale

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

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

1.2.4 Les différents types de cellules solaires

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction ; c'est à dire une jonction avec deux semiconducteurs différents, soit une jonction Schottky ; c'est à dire un contact métal semiconducteur. Dans le marché industriel, ils existent quatre principaux types de cellules solaires à savoir (voir **figure 1.8**) : les cellules monocristallines, les cellules polycristallines, les cellules à couches minces et les cellules organiques.

1.2.4.1 Les cellules monocristallines

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

d'environ 10 cm . Ces cristaux sont ensuite coupés en plaques ultrafines, dopées et connectées. Les cellules monocristallines permettent d'obtenir de hauts rendements, de l'ordre de 18% [21] (le rendement théorique maximal pour des cellules en silicium est de 40% , ce qui est dû au fait qu'une part du rayonnement solaire, celui situé dans le rouge et l'infrarouge, ne contient pas assez d'énergie pour provoquer un effet photovoltaïque). Ces cellules souffrent néanmoins de deux inconvénients : d'une part leur prix élevé, d'autre part une durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée. Cette durée d'amortissement est le temps durant lequel une cellule solaire doit produire de l'énergie pour rembourser l'énergie qui a été nécessaire à sa production. Cette durée peut aller jusqu'à sept ans pour les cellules monocristallines, cellules qui sont néanmoins tout à fait appropriées pour des applications nécessitant de bonnes performances, tels que les véhicules électro-solaires.

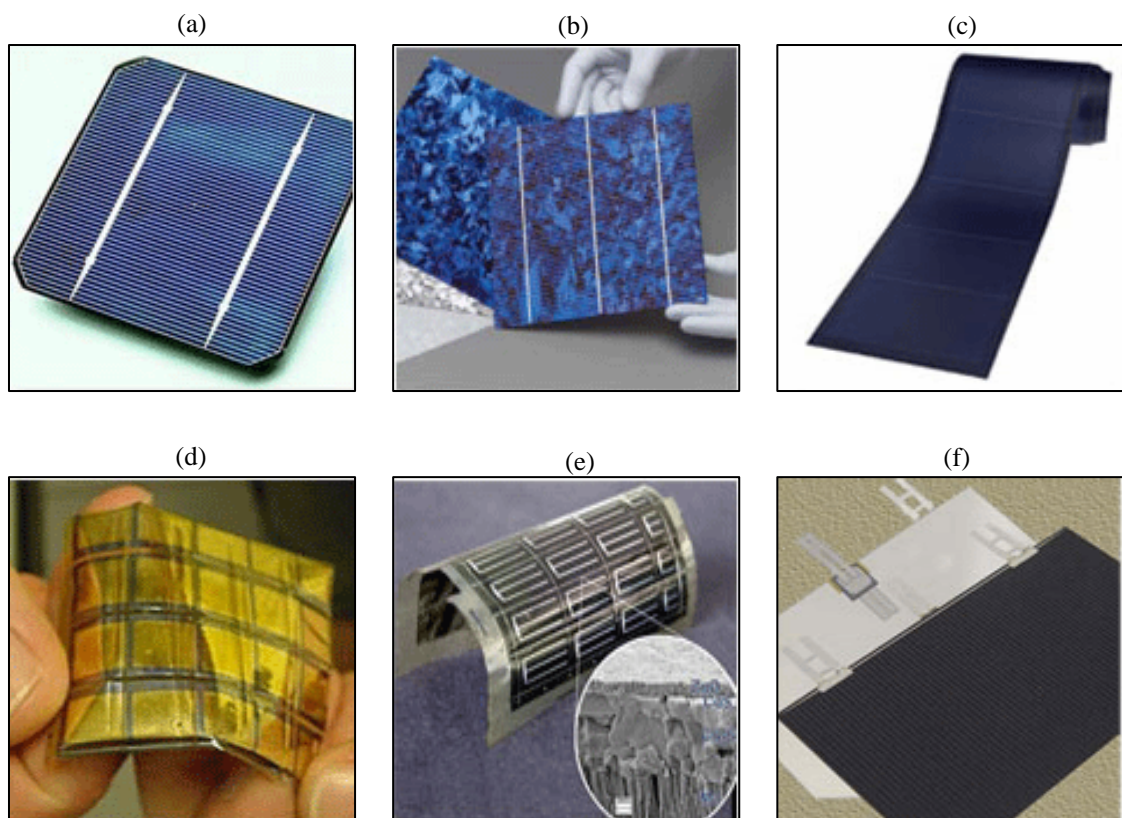


Figure 1.8 : Les différents types de cellules solaires : (a) : cellule solaire à base de Si monocristallin; (b) : cellule solaire à base de Si polycristallin; (c) : cellule solaire à base de Si amorphe; (d) : cellule solaire à base de $CdTe$; (e) : cellule solaire à base de $CuInSe_2$; (f) : cellule solaire multijonctions.

1.2.4.2 Les cellules polycristallines

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

1.2.4.3 Les cellules à couches minces

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

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

Ces cellules sont composées d'un support en verre ou en matière synthétique sur lequel est déposée une fine couche de silicium [24], processus ne nécessitant que très peu d'énergie. Bien que le rendement de telles cellules soit plus bas que celui des cellules cristallines, ce qui est dû à la faible mobilité des porteurs de charge au sein de ces matériaux. Des cellules amorphes avec des rendements excédant les 8 % ont été réalisées [25]. Ce type de cellules trouve ses applications principales dans de petits appareils tels les calculettes, les montres, etc.

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

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est à dire une bande interdite directe de l'ordre de 1.5 eV et une grande absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été l'une des premières étudiées (1960) [19]. En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe en 1972. Malgré des rendements excédant les 15 %, des problèmes non négligeables se posent, à savoir :

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

c. La filière chalcopyrite basée sur le $CuIIVI_2$

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques $CuInSe_2/CdS$ par S. Wagner et coll de Bell Téléphone en 1974-1975 [19]. Wagner et coll avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n $CuInSe_2/CdS$ à partir d'un monocristal $CuInSe_2$, dont la conductivité est de type p, sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 nm d'épaisseur avait été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers la fenêtre CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (70 %) uniformes entre 0.55 et 1.25 μm . Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5 %. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement le $CuGaSe_2$, le $CuInS_2$, le $CuAlSe_2$ et le $CuInSe_2$. Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1.5-2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire.

Le matériau le plus prometteur semble être le $CuInSe_2$, une efficacité de 18.8 % est obtenue par les cellules solaires à base de ce matériau [26]. Cependant, sa faible bande interdite (1.04 eV) limite la tension du circuit ouvert et donc le rendement de la photopile. Et afin de dépasser ce problème, des travaux portent aujourd'hui sur l'introduction des atomes de Ga qui se substituent partiellement à l' In , de façon à élargir sensiblement la bande interdite. Et comme notre travail porte sur l'élaboration de la couche $CuInSe_2$, les caractéristiques structurale, optique, électrique ainsi que les rendements actuels des cellules solaires à base de ce semiconducteur sont décrits dans le chapitre suivant.

1.2.4.4 Les cellules organiques

Comme leurs noms les indiquent, les cellules organiques ; autrement dit, les cellules plastiques, sont composées de semiconducteurs organiques. Ce type de cellules est apparu dans les années 90, elles constituent une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, et elles bénéficient en effet du faible coût des semiconducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Son record de rendement de conversion dépasse les 10 % [21].

1.2.5 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

1.2.5.1 Avantages

- a. Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs ;
- b. Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux ;
- c. Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt ;
- d. Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé. Généralement la maintenance est limitée à une ou deux visites annuelles effectuées par un professionnel ;
- e. La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique, car le produit final est non polluant, silencieux, peu de déchet, pas de ligne électrique supplémentaire et pas de nuisance sonore olfactive.

1.2.5.2 Inconvénients

- a. La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé ;
- b. L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions ;
- c. Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %) ;
- d. Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs Diesel que pour des faibles demandes d'énergie en régions isolées ;
- e. Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis.

1.2.6 Les applications de l'énergie photovoltaïque

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

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

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

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

1.3 Conclusion

Ce chapitre partagé en deux parties, nous a permis en premier lieu de définir les différentes sources d'énergie mondiale ; à savoir les énergies renouvelables et non renouvelables en considérant que l'énergie solaire est l'énergie de future.

En second lieu nous avons présenté un aperçu sur l'historique de l'énergie photovoltaïque, le principe de base de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, l'exploitation de la caractéristique courant tension de la cellule pour calculer ses différents paramètres physiques ainsi que les différents types des cellules solaires commercialisées.

Cette étude bibliographique nous a permis de spécifier le semiconducteur le plus promoteur pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le désiliniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$ noté CIS ou CISE sous sa forme chalcopyrite. Les propriétés physico chimique de ce matériau peuvent être améliorées par le changement d'une proportion d'indium et de sélénium

respectivement par le galium et le soufre pour former des composés quaternaires de type $Cu(In, Ga)(Se, S)_2$, ce qui augmente son efficacité.

Dans le chapitre qui suit, nous décrirons les propriétés fondamentales de ce matériau, ainsi que le principe des techniques d'élaboration utilisées pour sa fabrication.

Chapitre 2

CHAPITRE 2

PROPRIÉTÉS DES COUCHES MINCES CuInSe_2 & TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Dans ce chapitre nous donnerons un aperçu sur les propriétés fondamentales du CuInSe_2 à savoir sa structure cristalline, son diagramme d'équilibre, ses propriétés électrique et optique. Ceci sera suivi par des brefs définitions des techniques et des méthodes expérimentales les plus sollicitées pour le dépôt de ce matériau.

2.1 Introduction

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 dans sa structure chalcopyrite est un semiconducteur promoteur pour les applications photovoltaïques, ce qui dû à ses caractéristiques ; notamment son coefficient d'absorption qui est très élevé dans la gamme du spectre solaire et ses propriétés électrique et optique qui sont variables en fonction des conditions de préparation et des techniques d'élaboration. Ceci permet d'utiliser ce semiconducteur comme matériau de base dans la fabrication des composants électroniques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques.

2.2 Propriétés structurales

2.2.1 Structure cristalline et spectre de diffraction des rayons X du CuInSe_2

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 (noté généralement CIS ou CISe) appartient à la famille I-III-VI₂ des semiconducteurs, il se cristallise sous deux formes allotropiques ; à savoir la structure sphalérite et la chalcopyrite (voir **figure 2.1 (a-b)**) [27,28].

La première structure appartient au système cubique à faces centrées, là où les cations (atomes de Cu et In) sont répartis au hasard sur les sites du réseau et les anions (atomes de Se) sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment un réseau cubique à faces centrées (**figure 2.1.a**). La maille primitive contient donc deux différents types d'atomes, et la structure devient Zinc Blende, comme la structure de ZnS .

La structure chalcopyrite du $CuInSe_2$ (**figure 2.1.b**) appartient au système tétragonal, elle est formée par la superposition suivant l'axe c de deux cellules cubiques. La maille élémentaire primitive de cette structure est constituée de huit atomes (deux atomes de cuivre Cu , deux atomes d'indium In et quatre atomes de sélénium Se). Dans cette structure, l'atome de sélénium a deux liaisons avec l'atome de cuivre et deux liaisons avec l'atome d'indium [29]. Par convention, la petite arête nommée a et la longue arête nommée c ; et pour que cette structure ait une symétrie tétragonale idéale, le rapport $\left(\frac{c}{a}\right)$ doit être égal à 2.

Et comme les forces de liaisons entre l'atome de Se et l'atome de Cu et celles de Se et d' In sont différentes, la structure tétraédrique devient stressée et la valeur de c subit un changement relative par rapport à la valeur de a . Cette distorsion peut être estimée par le rapport $\left(2 - \frac{c}{a}\right)$.

Les paramètres a et c pour le $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite sont respectivement 5.784 \AA et 11.614 \AA [30].

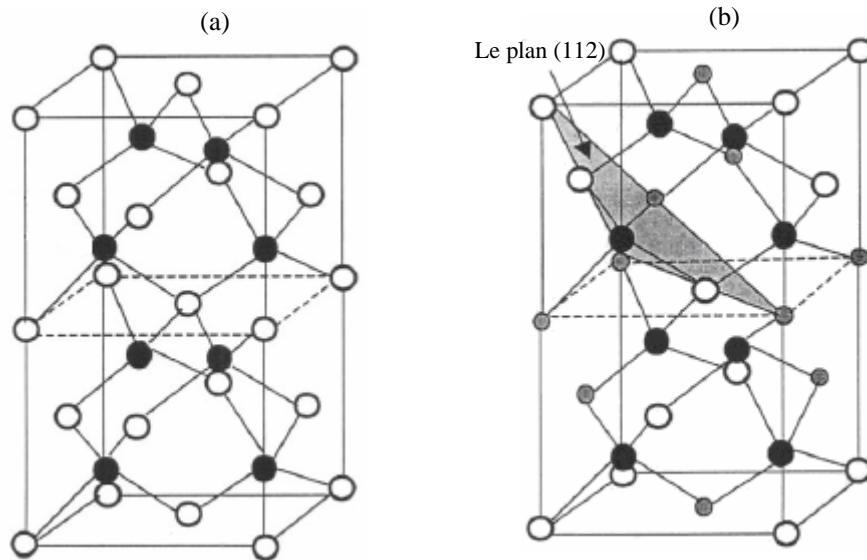


Figure 2.1 : Structure cristalline du semiconducteur $CuInSe_2$, (a) : Structure Zinc blende de ZnS , ● Zn , ○ S , (b) : Structure chalcopyrite, ○ Cu , ○ In et ● Se

Les coordonnées des atomes dans la maille élémentaire sont récapitulées dans le **tableau 2.1**.

Sachant que, μ présente 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 : $a_1 = a(1, 0, 0)$, $a_2 = a(0, 1, 0)$ et $a_3 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \eta\right)$ avec $\eta = \frac{c}{2a}$, et le

volume de la maille primitive V_m , est égal à $a^2 \frac{c}{2}$ [27].

Notons que, la transition de la structure chalcopyrite à la structure sphalérite est effectuée à 1083 K [31].

Le spectre de diffraction des rayons X, ainsi que la liste des pics du spectre du CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite sont présentés respectivement sur la **figure 2.2**, et le **tableau 2.2**.

Tableau 2.1 : Coordonnées des atomes dans la maille primitive du CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite [27].

Cu	$(0, 0, 0), \left(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{4}\right)$
In	$\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right), \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{c}{4}\right)$
Se	$\left(a\left(\frac{1}{4+\mu}\right), \frac{a}{4}, \frac{c}{8}\right), \left(a\left(\frac{3}{4-\mu}\right), \frac{3a}{4}, \frac{c}{8}\right), \left(\frac{a}{4}, a\left(\frac{3}{4+\mu}\right), \frac{3c}{8}\right), \left(\frac{3a}{4}, a\left(\frac{1}{4-\mu}\right), \frac{3c}{8}\right)$

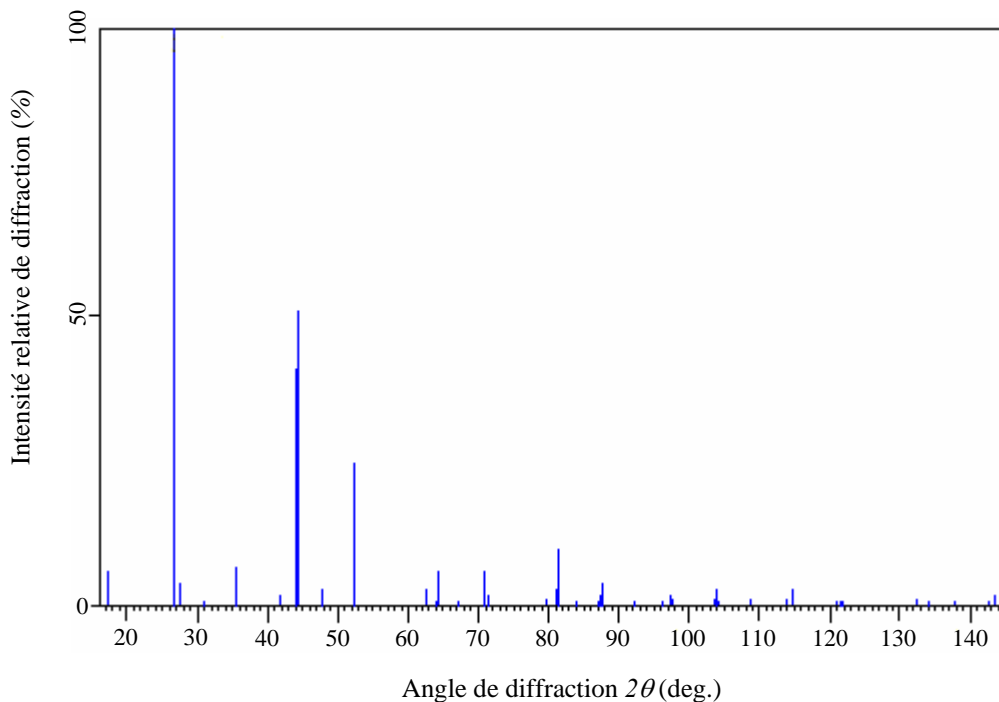


Figure 2.2 : Le spectre de diffraction des rayons X pour le CuInSe_2 [30].

Tableau 2.2 : Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour le $CuInSe_2$ donnée dans la carte : 040-1487, (hkl) : les indices de Miller, d : les distances interréticulaire en Å , 2θ : la position des pics et $Int.$: est l'intensité relative des pics, la longueur d'onde d'irradiation est $\lambda_{Cu} k_{\alpha} = 1.54051 \text{ Å}$ [30].

N°	h	k	l	d (Å)	2θ (deg.)	$Int.$ (%)
1	1	0	1	5.17000	17.137	6.0
2	1	1	2	3.35100	26.579	100.0
3	1	0	3	3.22000	27.681	4.0
4	2	0	0	2.89400	30.873	1.0
5	2	1	1	2.52800	35.481	7.0
6	1	0	5	2.15400	41.907	2.0
7	2	0	4	2.05100	44.119	41.0
8	2	2	0	2.04600	44.233	51.0
9	3	0	1	1.90300	47.755	3.0
10	1	1	6	1.75000	52.230	9.0
11	3	1	2	1.74500	52.391	25.0
12	3	0	5	1.48200	62.634	3.0
13	0	0	8	1.45200	64.080	1.0
14	4	0	0	1.44600	64.378	6.0
15	2	1	7	1.39400	67.089	1.0
16	3	1	6	1.33000	70.785	6.0
17	3	3	2	1.32700	70.969	4.0
18	3	2	5	1.32000	71.403	2.0
19	4	1	5	1.20100	79.790	1.0
20	2	2	8	1.18400	81.172	3.0
21	4	2	4	1.18200	81.339	10.0
22	5	0	1	1.15200	83.928	1.0
23	1	1	10	1.11800	87.102	1.0
24	3	3	6	1.11500	87.395	2.0
25	5	1	2	1.11300	87.592	4.0
26	4	1	7	1.06900	92.205	1.0
27	5	0	5	1.03570	96.103	1.0
28	4	0	8	1.02530	97.405	2.0
29	4	4	0	1.02280	97.724	1.0
30	3	1	10	0.98090	103.497	1.0
31	5	1	6	0.97890	103.794	3.0
32	5	3	2	0.97700	104.079	1.0
33	6	1	1	0.94820	108.659	1.0
34	2	0	12	0.91840	114.015	1.0
35	6	0	4	0.91450	114.771	3.0
36	3	3	10	0.88450	121.124	1.0
37	5	3	6	0.88280	121.516	1.0
38	3	2	11	0.88150	121.819	1.0
39	5	4	5	0.84160	132.491	1.0
40	4	4	8	0.83630	134.169	1.0
41	5	2	9	0.82550	137.857	1.0
42	1	1	14	0.81320	142.613	1.0
43	5	1	10	0.81150	143.329	2.0
44	7	1	2	0.80930	144.281	1.0

2.2.2 Diagramme d'équilibre Cu_2Se et In_2Se_3

Il est connu que les propriétés structurale, électrique et optique des couches chalcopyrites du $CuInSe_2$ sont fortement affectées par la présence d'une phase secondaire au sein de son volume.

Dans la plupart des cas, les phases secondaires qui sont riches en Cu et In se manifestent comme des défauts électriquement actifs apparaissant dans le gap de la couche et affectent les performances du composant électronique à base de ce semiconducteur.

Le diagramme de phase pseudo binaire $Cu-In-Se$ est représenté sur la **figure 2.3**.

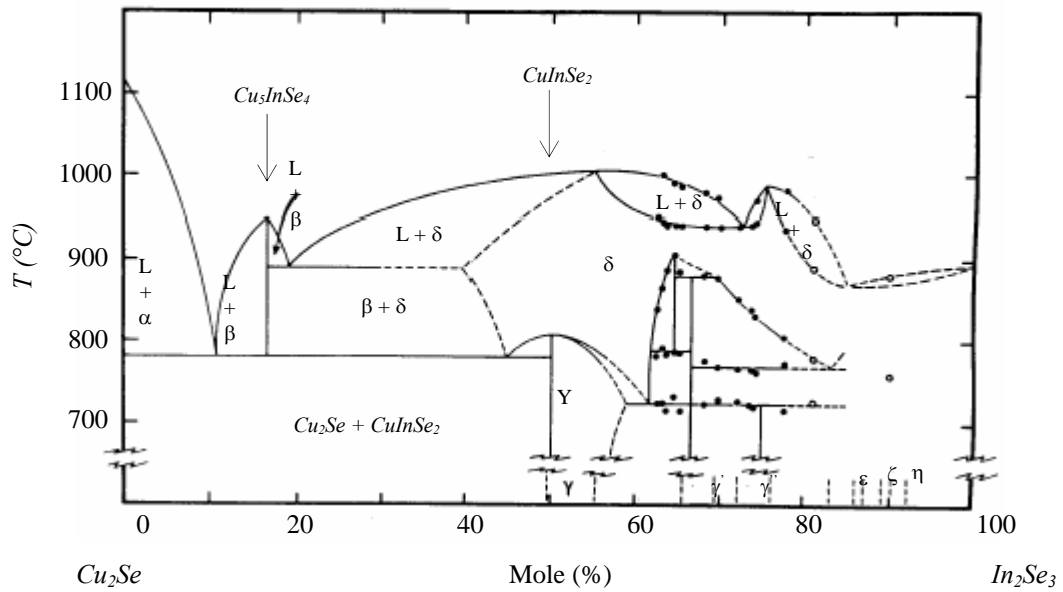


Figure 2.3 : Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu_2Se - In_2Se_3 d'après Fearheiley [32].

Dans ce diagramme de phase, il apparaît que les phases ternaires $Cu_2In_4Se_7$, $Cu_3In_3Se_5$, $CuIn_3Se_5$, Cu_5InSe_4 et $CuIn_5Se_8$ sont susceptibles de se produire. Les phases γ , γ' et γ'' sont respectivement associées au $CuInSe_2$, $Cu_2In_4Se_7$ et $CuIn_3Se_5$. La phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite s'étend d'une composition stœchiométrique de 50 mol % de In_2Se_3 à une composition riche en indium de 55 mol % environ d' In_2Se_3 . Les rapports atomiques $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ correspondants à cette mono phase sont compris entre 0.82 et 1. Dans le cas où le rapport atomique $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ est supérieur à 1, le matériau s'attend à contenir une phase secondaire de type Cu_2Se , et dans le cas contraire *i. e.* le rapport atomique $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ est inférieur à 0.82, le matériau s'attend à contenir des phases secondaires de types $Cu_2In_4Se_7$ et $CuIn_3Se_5$.

La croissance des couches riches en cuivre dans le diagramme In_2Se_3 - Cu_2Se , conduit à la formation des couches avec des tailles de grains élevées nécessaires pour la fabrication des cellules solaires avec des efficacités de conversion élevées.

2.3 Propriétés électriques du $CuInSe_2$

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du $CuInSe_2$, notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau [33-36].

Comme nous avons cité auparavant, on peut réaliser avec ce semiconducteur des homojonctions et des hétérojonctions [37-39]. Autrement dit, ce matériau peut présenter une conductivité de type n ou p et ceci par excès ou manque de sélénium. D'autre part, le $CuInSe_2$ présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stœchiométrie [40]. Des recherches ont montré qu'en agissant sur les rapports $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ on peut changer le type de conduction dans le semiconducteur $CuInSe_2$ [41]. Le **tableau 2.3** rassemble les évolutions des types de conduction du semiconducteur $CuInSe_2$ en fonction des rapports $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ après dépôt.

D'autres travaux ont montré que généralement les atomes de sélénium dans le $CuInSe_2$ se comportent comme des donneurs et conduisent ainsi à une conduction de type n [27,42]. Les couches $CuInSe_2$ qui présentent un excès d'indium et qui contiennent des lacunes de cuivre sont généralement de type p [43].

Tableau 2.3 : Type de conduction dans $CuInSe_2$ en fonction des rapports $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ [27].

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

2.4 Propriétés optiques du CuInSe_2

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_2 ont été largement étudiées par plusieurs groupes de recherche [36, 44 - 50].

Le CuInSe_2 se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe , GaAs , CdS , etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus grand que 10^5 cm^{-1} [51] dans le domaine du visible et le proche infrarouge (**figure 2.4**). De plus, le CuInSe_2 a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.04 eV [37, 52,53].

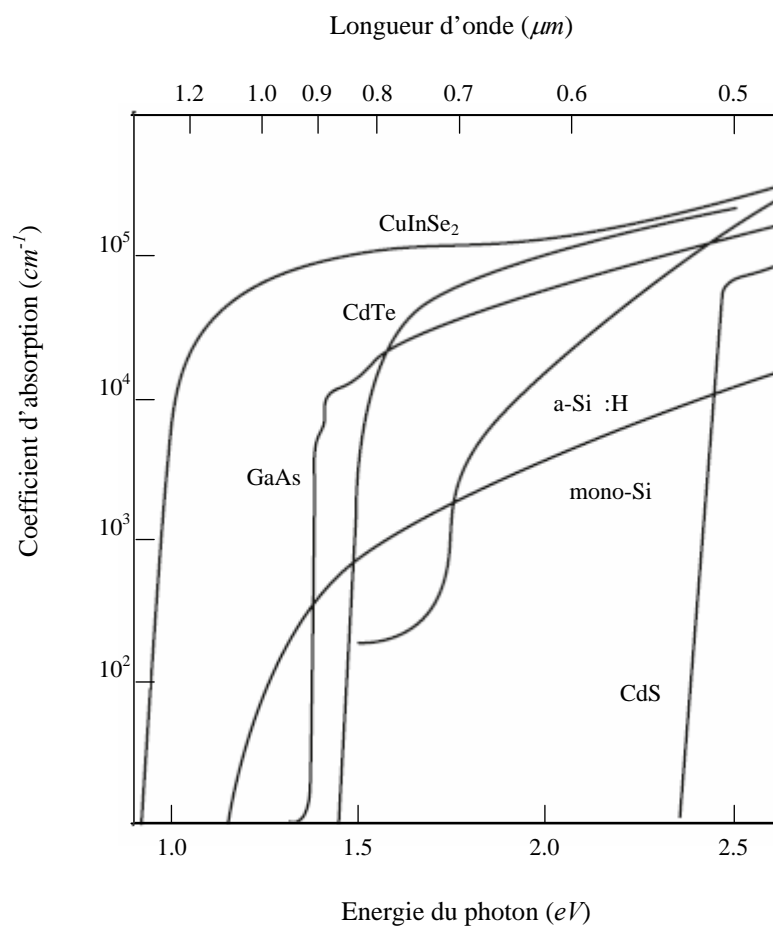


Figure 2.4 : Coefficient d'absorption des matériaux (CuInSe_2 , CdTe , GaAs , a-Si:H , mono-Si et CdS) pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [50].

Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semiconducteur typique est comme suit [54] :

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

avec A, une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E l'énergie d'irradiation. On peut obtenir un gap optique d'une valeur de $E_g = 1.02 \pm 0.02 \text{ eV}$.

Le gap optique du $CuInSe_2$ est une fonction aussi de la température, il peut être décrit approximativement par la relation proposée par Varshni [55] :

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

où E_0 est le gap à 0 K et β est un paramètre du même ordre que la température de Debye θ_d .

2.5 Les avantages du $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite

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 [32, 52,53], cette énergie permet le 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 [56-59]; une couche de $CuInSe_2$ avec une épaisseur de $1 \mu m$ 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 $350 \mu m$;
- c. La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semiconducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers [60-62] ;
- d. La possibilité d'élaboration de ce semiconducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat [63] ;

- 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. [64] ;
- f. Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations [65,66] ;
- g. Excellente résistance aux irradiations [67,68].

2.6 Les techniques d'élaboration de l'absorbeur CuInSe_2

Il est connu généralement, que tous les procédés d'élaboration des films minces se font en trois étapes ; le premier processus est de produire des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques appropriées, le second est de transporter ces espèces vers le substrat, et le troisième processus est de condenser ces espèces sur ce même substrat, soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former un dépôt solide.

La technique d'élaboration de la couche absorbante 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. Une excellente adhésion avec la couche tampon (contact arrière);
- b. Une taille de grains supérieure à $1 \mu\text{m}$;
- c. Pour ne pas affecter la durée de vie et la mobilité des porteurs de charge créés par le rayonnement solaire, la taille des grains, de la couche absorbante, doit être supérieure à l'épaisseur de la couche ;
- d. Le rapport stœchiométrique de la couche absorbante CuInSe_2 , $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ doit être compris entre 0.82 et 1 . Comme nous avons signalé ci-dessus, pour des taux qui n'appartiennent pas à cet intervalle, il y a une formation des phases secondaires qui affectent les performances de la cellule.

Afin d'obtenir la structure cristalline désirée, les recuits thermiques sont avérés essentielles, et pour le CuInSe_2 les recuits sont effectués sous atmosphères des gaz inertes ou sous *Se* [69,70]. Actuellement, plusieurs techniques d'élaboration de la couche absorbante CuInSe_2 sont mises au point. Dans ce qui suit, nous donnerons des brèves définitions des techniques d'élaboration du CuInSe_2 . Les propriétés obtenues ainsi que les performances de la cellule pour chaque technique d'élaboration sont aussi citées.

2.6.1 La pulvérisation cathodique

Cette technique est souhaitable pour déposer des couches $CuInSe_2$ sur des larges surfaces. Dans cette technique, le $CuInSe_2$ à déposer appelé matériau cible est introduit dans une enceinte à vide, sous forme d'une pastille de quelques millimètres d'épaisseur (poudre) ou bien sous forme d'un lingot [71]. Son principe consiste à arracher des atomes de $Cu-In-Se$ par l'intermédiaire d'un plasma. Ce plasma est obtenu grâce à une décharge électrique dans un gaz à faible pression. Ce gaz est généralement de l'argon. Les ions du gaz constituant le plasma sont accélérés vers la cible par l'intermédiaire du potentiel appliqué, bombardant ainsi la cible et éjectent des atomes de cuivre, d'indium et de sélénium. Ces atomes sont éjectés dans toutes les directions de l'espace et une partie va se déposer sur un substrat placé au-dessus de la cible pour constituer une couche $Cu-In-Se$. La couche obtenue est soumise par la suite à des traitements thermiques adéquats qui permettent d'obtenir la phase $CuInSe_2$.

Des couches $CuInSe_2$ déposées par cette technique présentent une taille de grains élevée et une faible densité de défauts, et les cellules photovoltaïques fabriquées à base de ces dernières couches atteignent des rendements de l'ordre de 11.3 % [72].

2.6.2 La coévaporation

Cette technique présente comme avantages ; un contrôle facile de la vitesse d'évaporation des éléments et une possibilité de réaliser des couches très minces. Elle est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule les éléments $Cu-In-Se$ qui vont se déposer sur le substrat.

Sur un contact arrière déposé sur du verre ordinaire, maintenu à une température comprise entre 450 et 550 °C, sont déposés simultanément le sélénium dont le creuset est chauffé entre 300 et 320 °C, le cuivre est chauffé à 1360 °C et l'indium est chauffé à 900 °C. Dans la première phase du dépôt, la température du substrat doit être portée à 550 °C de sorte que la couche de $CuInSe_2$ soit riche en Cu . Dans une deuxième phase, la température du substrat doit passer à 450 °C de sorte que la couche de $CuInSe_2$ soit pauvre en Cu .

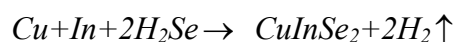
La température maximale de dépôt est limitée par le ramollissement du verre ; il a été constaté en outre que plus la température est élevée et plus s'élargit la distribution des rendements [73].

2.6.3 Sélénisation des couches Cu-In

Cette technique a été utilisée pour la première fois pour l'élaboration des couches $CuInSe_2$ en 1953 [74]. Actuellement, elle est considérée comme l'une des techniques les plus sollicitées pour l'élaboration de l'absorbeur $CuInSe_2$. Son principe consiste à introduire des atomes de sélénium ; dont l'appellation Sélénisation, dans des couches $Cu-In$ élaborées préalablement par différentes

techniques de déposition des couches minces. L'introduction de ces atomes de sélénium est effectuée par le biais des traitements thermiques des couches *Cu-In* sous atmosphère du gaz H_2Se .

La réaction de sélénisation s'écrit :



Basol *et al.* [75,76] ont élaboré des couches $CuInSe_2$ par sélénisation des couches *Cu-In* sous atmosphère de H_2Se , et ils ont fabriqué à base de ces couches des cellules avec un rendement de 11 %.

2.6.4 Technique de dépôt chimique en phase vapeur

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre des gaz ou vapeurs qui contiennent dans leurs compositions le cuivre, l'indium et le sélénium pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé.

La température nécessaire pour provoquer ces réactions chimiques, dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800 - 1000 °C. Cependant, elle peut être considérablement réduite en abaissant la pression de travail ; on parle alors de LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapour Deposition), ou en utilisant des précurseurs Métallo-Organiques (MOCVD). Ces métallo-organiques sont des composants pour lesquels un atome d'un élément *Cu*, *In* et *Se* est lié à un ou plusieurs atomes de carbone d'un groupe d'hydrocarbure organique. Ces précurseurs se décomposent en général à une température peu élevée ; inférieure à 500 °C. Choi et Yu [77] ont utilisé les composants : $[(Me)_2 In(\mu - SeMe)]_2$, $[(Me)_2 Ga(\mu - SeMe)]_2$ comme des précurseurs pour élaborer des doubles couches $CuInSe_2/CuGaSe_2$.

2.6.5 Sol gel

C'est l'une des voies chimiques pour la préparation de $CuInSe_2$. Elle consiste tout d'abord par la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solutions. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé à travers un milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dites humides sont ensuite

transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [78,79]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- a. Le spin-coating ou centrifugation : Consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- b. Le dip-coating ou trempé : Qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

2.6.6 Spray

Cette technique est utilisée pour déposer les couches $CuInSe_2$, et cela à partir d'une solution aqueuse, froide, sur un substrat chauffé, et dont les sources sont généralement le chlorure d'indium $InCl_3$, le chlorure cuivreux $CuCl$ et la diméthylsélénio-urée.

Mooney et Lamoreaux [80], et Gorska *et al.* [45] ont préparé des couches $CuInSe_2$ par cette technique à partir de la même solution, ils ont obtenu la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite à des températures élevées. Le même groupe de recherche mais dans un autre travail [46] ont obtenu la phase chalcopyrite à des températures comprises entre 175 - 210 °C avec l'apparition de In_2O_3 comme phase secondaire. D'autre part, Tomar et Garcia [81] ont élaboré des couches $CuInSe_2$ par cette technique à partir d'une solution qui contient le $CuCl_2$ avec l' $InCl_3$ et le diméthylsélénio-urée sur un substrat SnO_2/In_2O_3 . Sarro *et al.* à leur tour [82] ont élaboré des couches $CuInSe_2$ à partir d'une solution qui contient différentes concentrations de diméthylsélénio-urée, et ils ont obtenu des couches avec une conduction de type p et une résistivité électrique de l'ordre de $10^2 \Omega cm$.

2.6.7 Électrodéposition

La technique d'électrodépôt du $CuInSe_2$ consiste à élaborer ce matériau à partir d'un bain électrolytique contenant les $Cu-In-Se$ sous la forme ($CuCl_2$, $InCl_3$, SeO_2) généralement [83] (**figure 2.5**). Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées. Pour plus d'informations sur le concept de base de l'électrodépôt, veuillez voir les travaux de Walsh [3] et Bodea [6].

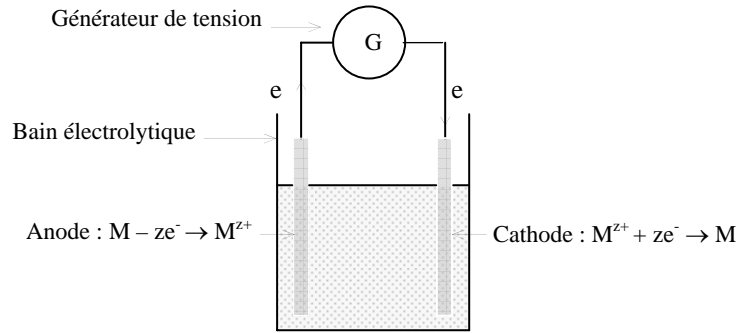


Figure 2.5 : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt des couches minces par l'électrodéposition.

L'électrodéposition des composants ternaires est très difficile, à cause de la différence du potentiel d'équilibre (de dépôt) de chaque élément. Pour le $CuInSe_2$ les réactions électrochimiques de déposition individuelles des éléments sont données par les équations de Nernst comme suit [7] :

1. Pour le Cuivre



$$E = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \right) \quad (2.4)$$

$$E = -0.2998V_{SSE} + 0.0295 \log a_{Cu^{2+}} \quad (2.5)$$

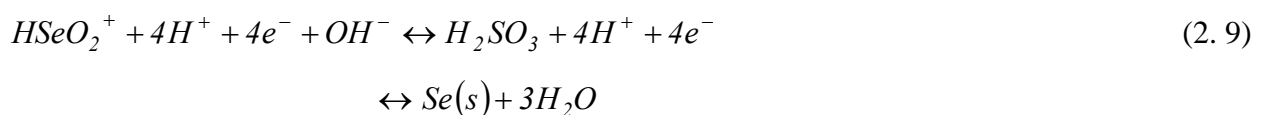
2. Pour l'Indium



$$E = E_{In}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{a_{In^{3+}}}{a_{In}} \right) \quad (2.7)$$

$$E = 0.98V_{SSE} + 0.0197 \log a_{In^{3+}} \quad (2.8)$$

3. Pour le Sélénium



$$E = E_{Se}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{HSeO_2^+}}{a_{Se}} \right) + \frac{3RT}{4F} \ln(C_{H^+}) \quad (2.10)$$

$$E = 0.10V_{SSE} + 0.0148 \text{Log } a_{HSeO_2^+} - 0.043 \text{pH} \quad (2.11)$$

avec E^0 est le potentiel d'équilibre de l'électrode exprimé par rapport à l'électrode de saturation de sulphate (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, C_{H^+} est la concentration des ions d'hydrogène, et F est la constante de Faraday. Nous notons que les potentiels de dépôt des éléments Cu , In et Se sont différents. Et 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.

Bhattacharaya [84] ainsi que Pottier *et al.* [85] 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.* [86] 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.* [87]. et Sahu *et al.* [88] ont déposé des couches $Cu-In-Se$ à partir d'une solution électrolytique sans l'addition des agents complexant.

2.7 Fabrication d'une cellule à base de $CuInSe_2$

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semiconductrices avec une épaisseur totale de $5 \mu m$ (**figure 2.6**). Le substrat de ce composant électronique est en verre.

La première étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'*ITO* de $1 \mu m$ d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation thermique ou pulvérisation cathodique. Cette couche est le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat.

La couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque est la couche absorbante, car, elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous).

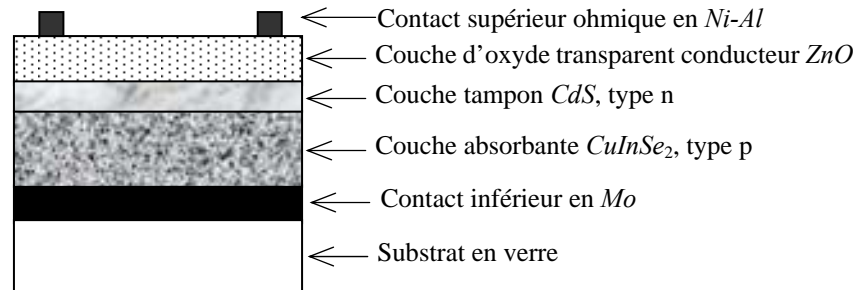


Figure 2.6 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $CuInSe_2$.

2.8 Les couches constituant la cellule solaire à base de $CuInSe_2$

Généralement il existe six couches principales dans une cellule solaire à couches minces (**figure 2.6**) :

- Le substrat : Généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métallique ;
- Le contact inférieur : C'est un contact ohmique, dans la plupart des cas c'est du Mo ou de l' ITO ;
- La couche absorbante : Avec une conduction type p, souvent en Si , $CdTe$, $CuInSe_2$, $Cu(In,Ga)Se_2$, etc. ;
- La couche tampon : Avec une conduction de type n, souvent en CdS , ZnS , etc. ou bien du $CuInSe_2$ pour la fabrication des homojonctions ;
- Une couche d'oxyde transparent conducteur : En ITO (indium tin oxyde) ou ZnO ;
- Le contact supérieur : Sous forme de grille métallique en $Ni-Al$.

Notons que, dans des cas particuliers, une couche dite anti-réfléchissante en MgF_2 est ajoutée.

2.8.1 La couche absorbante

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 $1-10^{-2} (\Omega cm)^{-1}$.

2.8.2 La couche tampon

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 :

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

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

- a. Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semiconducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV ;
- b. Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de 10^3 (Ω cm)⁻¹ ;
- c. Morphologiquement elle doit être très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

2.8.3 La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80 %. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure à 10^3 (Ω cm)⁻¹. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O_3 , de leur alliage *ITO* et de ZnO . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, tandis que, leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO , puis une couche dopée de ZnO : *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. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (*CdS* par exemple) plus épaisse [19].

2.9 Performances d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$

Les rendements des cellules photovoltaïques à base de l'absorbeur $CuInSe_2$ réalisées, sont résumés dans le **tableau 2.4**. Dans la plupart des cas, les rendements élevés sont obtenus sur des cellules photovoltaïques de laboratoire de très petite taille (< 1 cm²). L'augmentation de la

tension en circuit ouvert et la diminution de la densité de courant qui en résulteraient permettraient, d'une part, une réduction du nombre d'interconnexions et d'autre part, éviteraient l'usage de couches d'oxydes transparents fortement conductrices. En outre, les pertes de rendement seraient moins prononcées en fonction de la température, ce qui représente un avantage concurrentiel dans les applications.

Le développement de matériaux de gap un peu plus élevé est d'un intérêt particulier. L'élargissement de la bande interdite par l'introduction d'un taux élevé de *Ga* dans le $CuInSe_2$ n'est possible que dans le cas du procédé d'évaporation, parce que l'on trouve toujours une ségrégation du *Ga* vers le contact arrière dans le procédé de sélénisation.

Tableau 2.4 : Rendements des cellules photovoltaïques à base des absorbeurs de types $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$.

Type de la cellule	Rendement (%)	Rréférences
$CuInSe_2/CdS/ZnO/MgF_2$	14.8	Stolt <i>et al.</i> [89]
$Cu(In, Ga)Se_2/CdS/ZnO/MgF_2$	18.8	Contreras <i>et al.</i> [18]
$Cu(In, Ga)Se_2/CdS/ZnO/MgF_2$	17.7	Tuttle <i>et al.</i> [90]
$Cu(In, Ga)Se_2/CdS/ZnO/MgF_2$	17.6	Hedström <i>et al.</i> [91]
$CuInS_2/CdS/ZnO/MgF_2$	12	Walter <i>et al.</i> [92]
$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$	19.2	Huang [93]
$Cu(In, Ga)Se_2/CdS/ZnO/MgF_2$	19.3	Ramanathan <i>et al.</i> [94]
$Cu(In, Ga)Se_2/CdS$	20	Ramanathan <i>et al.</i> [95]
$Cu(In, Ga)(S, Se)_2$	20	Contreras <i>et al.</i> [96]

Le $CuInS_2$, ayant un gap de $1.5 eV$, est perçu par une partie de la communauté comme particulièrement intéressant [12] pour une production plus écologique de cellules où le sélénium est remplacé par le soufre. Dans les deux procédés (séquentiel et coévaporation), une bonne homogénéité est obtenue parce que le matériau est préparé riche en *Cu* et la stœchiométrie est obtenue par une attaque chimique autoajustante.

La famille des chalcopyrites est aussi particulièrement attractive parce qu'elle offre des semi-conducteurs de gaps compris entre 1 et $2.4 eV$. Cela suggère le développement de cellules photovoltaïques multispectrales capables d'exploiter au mieux les composantes du spectre solaire. De plus, des hauts rendements sont obtenus par la combinaison de $CuGaSe_2$ et de

CuInSe₂ dans une structure tandem. Notons q'une efficacité de 33.9 % est obtenue pour un tandem CGS/CIS pour une illumination de AM 1.5 [97].

Chapitre 3

CHAPITRE 3

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE & TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Il y a plus d'un choix pour obtenir des couches minces $CuInSe_2$, et la méthode d'obtention dépend du domaine d'application. Pour chaque technique, des expériences et des modèles sont développés afin de comprendre et d'améliorer les propriétés de ces produits. À la précision et la réalité, des techniques de dépôt souvent très coûteuses, l'électrodéposition vient apporter leur facilité d'exploitation et leur faible coût de développement.

Ce chapitre consiste donc en premier lieu à représenter la technique utilisée dans ce travail pour élaborer les couches $CuInSe_2$, ainsi que la procédure expérimentale. Et en second lieu la description des différentes techniques de caractérisation structurale morphologique, optique et électrique des couches $CuInSe_2$, ainsi que, la description des modèles utilisés pour l'exploitation des résultats obtenus.

3.1 Introduction

Comme nous avons cité auparavant, plusieurs techniques et méthodes sont mises au point pour déposer des couches minces $CuInSe_2$. Dans notre travail, nous avons utilisé la technique d'électrodéposition chimique pour élaborer ce matériau semiconducteur.

L'électrodéposition est une technique de dépôt en phase liquide des métaux, des semiconducteurs et aussi des couches minces d'oxydes conducteurs. Parmi les avantages de cette technique, la possibilité de déposition des couches sur des substrats de grandes surfaces, la simplicité de ses équipements, le dépôt des couches à des températures considérablement

inférieures vis-à-vis d'autres techniques et la non nécessité au vide. Ces avantages font de l'électrodéposition, une technique non coûteuse [98]. Cependant, les efficacités des cellules solaires à base des couches minces élaborées par cette technique sont relativement inférieures par rapport à celles déposées par d'autres techniques, mais ce n'est pas un problème majeur, car la différence dans les rendements sera compensée par la différence dans les coûts d'élaboration.

Notons que dans la bibliographie, plusieurs chercheurs ont utilisé cette technique pour élaborer des couches $CuInSe_2$ en utilisant un système à trois électrodes : cathode, anode et l'électrode de référence [3-7, 84-88]. La cathode de référence est utilisée pour mesurer la tension cathodique par rapport à elle, généralement elle est de type $Ag/AgCl$, ce qui contamine le bain électrolytique et par conséquent, réduit les performances des cellules solaires.

A notre connaissance Dharmadasa *et al.* [8], sont les seuls chercheurs qui ont utilisé un système à deux électrodes (cathode et anode) pour déposer des couches $CuInSe_2$. Leur but était d'éviter la contamination de la solution dans l'électrolyte, produite par l'électrode de référence, car dans la technologie de la fabrication des cellules solaires, l'introduction d'un atome étranger (impureté) dans la couche absorbante, cause une dégradation énorme dans les performances de la cellule solaire. L'introduction d'une partie par milliard (PPB) d'ion de Ag , cause une réduction dans l'efficacité d'une cellule solaire à base des couches de $CdTe$ électrodéposés [99].

Dans cette optique, le but de notre travail est d'étudier et développer la technique d'électrodéposition, en utilisant un système à deux électrodes d'une part, et d'autre part d'optimiser les conditions expérimentales pour déposer des couches absorbantes de $CuInSe_2$ avec des propriétés structurales, électriques et optiques répondants aux critères photovoltaïques.

3.2 Procédure expérimentale

3.2.1 Dispositif expérimental

Les couches de diséléniure de cuivre et d'indium ont été élaborées par électrodépôt chimique. Et afin d'éviter la contamination des couches par l'électrode de référence, nous avons utilisé un système à deux électrodes (anode et cathode) (**figure 3.1**).

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 [100], nous avons choisi des couches de $1 \mu m$ d'épaisseur d'oxyde d'indium dopé à l'étain (noté *ITO* comme

abréviation du mot Indium Tin Oxyde), déposées sur du verre comme cathode (substrat) pour déposer les couches de $CuInSe_2$ (voir Annexe).



Figure 3.1 : Photographie du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces de $CuInSe_2$.

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). Un Multi-Potentiostat de type VMP2 (Voltammograms Multi-Potentiostat) est utilisé pour contrôler le processus de dépôt et pour l'enregistrement du profil courant-temps. On va mettre l'alimentation dans le mode potentiostatique et nous appliquerons ensuite un potentiel constant à l'électrode de platine. La cellule électrolytique utilisée est schématisée sur la **figure 3.1**.

Notre cellule électrolytique a été laissée ouverte afin de minimiser l'effet destructif du dégagement de l'hydrogène H_2 , car ce dernier est un facteur qui limite la croissance des couches. 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 ($CuCl_2$), le chlorure d'indium ($InCl_3$) et le dioxyde de sélénium (SeO_2) dans l'eau désionisée. Le dépôt a été effectué à température ambiante et sans aucune agitation mécanique.

3.2.2 Traitement thermique

Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous atmosphère neutre (circulation d'argon) à une température fixée à 300 °C. Le four étant horizontal, et la température est contrôlée par un thermocouple lié à un régulateur de température.

3.2.3 Conditions expérimentales

Quatre séries de couches ont été déposées, à savoir :

3.2.3.1 La première série

Dans cette série, nous allons étudier l'effet de la tension de déposition sur les propriétés des couches de $CuInSe_2$. L'électrolyte est constitué de 10 mM de chlorure (II) de cuivre ($CuCl_2$), 40 mM de chlorure d'indium ($InCl_3$) et 20 mM de dioxyde de sélénium (SeO_2), ces composés ont été dilués dans l'eau désionisée. Les couches ont été déposées sur un substrat d'ITO ($R_{\square} = 15 \Omega/\square$), à des tensions - 4, - 6, - 7 et - 8 V. Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à 300 °C, durant 30 min.

3.2.3.2 La deuxième série

Dans cette série nous allons étudier l'effet du temps de recuit sur les propriétés des couches $CuInSe_2$. Nous avons déposé sur un substrat d'ITO ($R_{\square} = 8 \Omega/\square$), quatre échantillons à partir d'une solution qui contient 10 mM de chlorure (II) de cuivre ($CuCl_2$), 40 mM de chlorure d'indium ($InCl_3$) et 20 mM de dioxyde de sélénium (SeO_2), dissoudre dans l'eau désionisée. Les couches ont été déposées à -7 V. Après l'élaboration, ces échantillons subissent un recuit thermique sous atmosphère d'argon à 300 °C, durant 15, 30, 45 et 60 min.

3.2.3.3 La troisième série

Dans cette série, nous comptons étudier l'effet de la composition du bain électrolytique sur les propriétés des couches $CuInSe_2$. Dans cette optique, nous avons préparé quatre bains électrolytiques avec deux différents taux de cuivre et d'indium $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et quatre différents taux de sélénium au cuivre et indium $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$. En premier lieu nous avons fixé le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ à une valeur égale à 0.25 et le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ a pris deux valeurs 0.4 et 0.8. Nous avons fixé ensuite

le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ à une valeur égale à 0.5 et le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ a pris deux autres valeurs 0.6

et 1.33. Ces conditions sont récapitulées dans le **tableau 3.1**.

Ces échantillons ont été déposés sur un substrat d'ITO ($R_{\square}=20 \Omega/\square$), à une tension égale à -7 V, et après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à 300 °C, durant 30 min.

Tableau 3.1 : Composition chimique des électrolytes utilisés pour l'élaboration des couches $CuInSe_2$ en fonction

des taux $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

Composition chimique	L'électrolytes			
	(a)	(b)	(c)	(d)
$CuCl_2$ (mM)	10	10	10	10
$InCl_3$ (mM)	40	40	20	20
SeO_2 (mM)	20	40	20	40
$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$	0.4	0.8	0.6	1.33
$\left(\frac{Cu}{In}\right)$	0.25	0.25	0.5	0.5

Les molarités des éléments Cu , In , Se sont proportionnelles aux molarités des solutions précurseurs à savoir le $CuCl_2$, l' $InCl_3$ et le SeO_2 respectivement. De ce fait, les rapports $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ sont égaux aux rapports des molarités des solutions.

3.2.3.4 La quatrième série

Dans cette série, nous allons étudier l'effet de la résistance carrée du substrat ITO sur les propriétés des couches de $CuInSe_2$. Pour cela, nous avons déposé des couches de $CuInSe_2$ sur trois substrats d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) avec des valeurs de résistance carrée

différentes R_{\square} ; 8, 15 et 20 Ω/\square . Dans cette série, les films déposés sur l'ITO avec 8, 15 et 20 Ω/\square sont respectivement notés film A, film B et film C. La solution électrolytique utilisée pour élaborer ces couches est constituée de 10 mM de chlorure (II) de cuivre ($CuCl_2$), 40 mM de chlorure d'indium ($InCl_3$) et 20 mM de dioxyde de sélénium (SeO_2), dilués dans l'eau désionisée. Les couches ont été déposées à une tension de -7 V. Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à 300 °C, durant 30 min.

Après l'élaboration des quatre séries, nous allons étudier l'effet de quelques paramètres expérimentaux sur les propriétés fondamentales des couches déposées.

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 microscopie électronique à balayage (MEB), 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.

3.3 Techniques de caractérisation

3.3.1 Caractérisation structurale

Les propriétés structurales englobent la structure cristallographique des couches de $CuInSe_2$, ainsi que la morphologie de surface de ces couches.

3.3.1.1 Diffraction des rayons X

La découverte des rayons X a été faite par Wilhem Conrad Röntgen en 1895 [101]. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau, et pouvoir montrer la direction de croissance cristallographique préférentielle des grains constituant le matériau.

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X'Pert, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - θ scans). Dans cette configuration, la profondeur de pénétration de la source des rayons X est beaucoup plus grande que l'épaisseur de nos échantillons. Ainsi, les couches élaborées ont été sondées sur toutes leurs épaisseurs.

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_{α} , ayant une longueur d'onde de 1.5418 Å, 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) [30]. Rappelons que l'intensité du pic diffracté est proportionnelle au nombre des plans diffractants.

Les spectres de diffraction des rayons X d'une poudre de $CuInSe_2$ stoechiométrique sous sa structure chalcopyrite et sphalérite standard, ainsi que celui de l'oxyde de l'indium dopé à l'étain (*ITO*) selon les cartes JCPDS [30] : 40-1487, 23-0208 et 88-0773 sont respectivement présentés dans le chapitre 2 sur la **figure 2.2** et l'annexe sur les **figures A.1** et **A.2**. C'est sur ces spectres de diffraction, propres au $CuInSe_2$ et à l'*ITO*, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction enregistrés sur les spectres DRX de nos échantillons.

3.3.1.2 Exploitation des spectres DRX

Nous allons utiliser les spectres DRX des échantillons pour calculer :

a. La distance interréticulaire d_{hkl}

On calcule la distance interréticulaire d_{hkl} à partir de la formule de Bragg [102] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

avec d_{hkl} la distance interréticulaire, θ est l'angle de diffraction, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde d'irradiation ; elle est égale à 1.4518 \AA dans notre cas.

b. Les paramètres de maille

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

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

D'autre part, pour la structure de $CuInSe_2$ qui est tétragonale, *i.e.* $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ et $a = b \neq c$, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la formule suivante [103] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

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

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

$$a = b = \sqrt{8} d_{220} \quad (3.4.a)$$

$$c = \sqrt{\frac{4}{\left(\frac{1}{d_{112}^2} - \frac{2}{a^2}\right)}} \quad (3.4.b)$$

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

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 [104] :

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (3.5)$$

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

d. La taille des cristallites et les microdéformations

Il est connu que l'élargissement des pics de diffraction des rayons X provient de deux sources principales ; l'élargissement instrumental et l'élargissement provenant de l'échantillon lui-même. Ce dernier est un résultat de la diminution de la taille des cristallites G_s , l'augmentation des microdéformations ε , etc..

L'élargissement observé sur une raie peut être simulé par une convolution d'une fonction de Cauchy et une fonction de Gauss. Dans cette convolution, on considère que la composante Cauchy et la composante Gauss sont respectivement dues à la taille des cristallites et les microdéformations. Et afin de séparer la contribution de la taille des cristallites et les

microdéformations dans l'élargissement des pics, nous utilisons l'approche proposée par Halder et Wagner [105,106]. Dans ce qui suit, nous proposons une description brève de ce model :

$$\left(\frac{\beta_{stru}^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{\langle G_s \rangle} \frac{\beta_{stru}^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (3.6)$$

où d^* est la distance interréticulaire considérée dans le réseau réciproque, et β_{stru}^* est donné par la formule suivante :

$$\beta_{stru}^* = \beta_{exp}^* - \frac{(\beta_{instr}^*)^2}{\beta_{exp}^*} \quad (3.7)$$

avec β_{exp}^* et β_{instr}^* sont exprimés dans le réseau direct par les expressions suivantes :

$$\beta_{exp}^* = \beta_{exp} \frac{\cos \theta}{\lambda} \quad (3.8)$$

et

$$\beta_{instr}^* = \beta_{instr} \frac{\cos \theta}{\lambda} \quad (3.9)$$

où β_{exp} et β_{instr} sont respectivement l'élargissement expérimental ; *c.a.d.* observé sur le pic de diffraction et l'élargissement instrumental, et λ est la longueur d'onde d'irradiation.

Après le calcul de β_{stru}^* et d^* pour les différentes conditions expérimentales d'élaboration des

échantillons, nous présentons les évolutions de $\left(\frac{\beta_{stru}^*}{d^*}\right)^2$ en fonction de $\frac{\beta_{stru}^*}{(d^*)^2}$, nous obtenons

une droite dont la pente est l'inverse de la taille des cristallites et l'intersection de l'extrapolation

de cette droite avec l'axe des $\left(\frac{\beta_{stru}^*}{d^*}\right)^2$ est proportionnelle à la microdéformation ε . Ce modèle

n'est applicable que pour une structure où il apparaît trois pics et plus.

Nous pouvons également calculer la taille moyenne des cristallites par la formule de Scherrer [102, 107] :

$$G_s = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.10)$$

où

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

β : est la différence entre la largeur à mi-hauteur de la raie (112) observée sur le spectre de diffraction expérimentale du CuInSe_2 et la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

3.3.1.3 Caractérisation morphologique

Cette caractérisation permet de visualiser la surface des couches. Pour caractériser nos couches à une échelle macroscopique, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais). Son principe est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface de l'échantillon et l'image obtenue est le résultat d'interaction de ces électrons et l'échantillon.

Cette interaction produit des électrons retrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faibles énergies et produits sur une profondeur inférieure à 5 nm), des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis (voir **figure 3.2**).

Dans le MEB, les électrons retrodiffusés, secondaires et Auger sortants de l'échantillon sont détectés séparément, ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés (**figure 3.2**).

L'agrandissement est donné par le rapport entre la zone balayée sur le tube cathodique et la zone balayée sur l'échantillon. La résolution spatiale dépend de la taille du faisceau qui balaye l'échantillon et du type d'électrons détectés. Les échantillons à observer doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un dépôt fin d'or ou de carbone, pour éviter une accumulation des électrons sur la surface qui rend l'observation impossible.

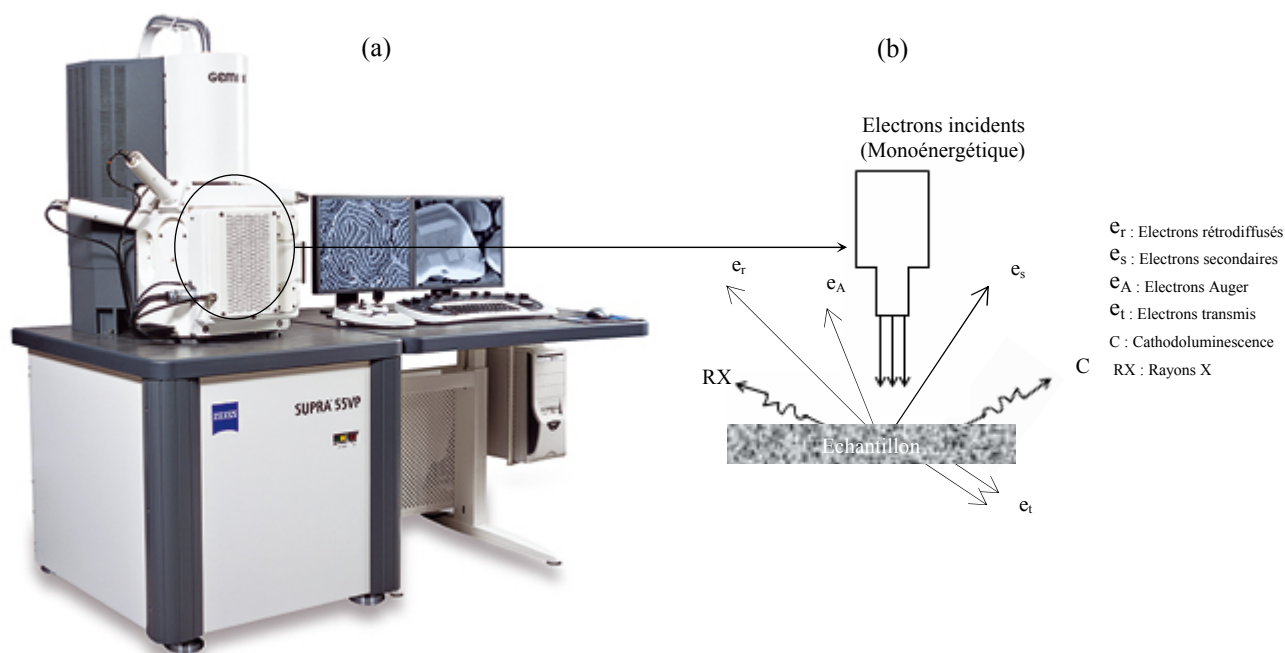


Figure 3.2 : (a) : Photographie du microscope électronique à balayage que nous avons utilisé pour la caractérisation morphologique des films.
 (b) : Les électrons résultants de l'interaction des électrons issus de la colonne avec la surface de l'échantillon.

Le microscope que nous avons utilisé durant notre travail est un modèle SUPRA 55VP équipé d'une colonne qui contient le canon à émission de champ FEG (Field effect gun) avec un détecteur d'électrons secondaires (in lens), un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur d'électrons secondaires en mode PV. Il est couplé avec un dispositif d'analyse RX en mode dispersion d'énergie (EDS) de marque Oxford, un logiciel Inca 350 et un refroidisseur dry-cool, ceci permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon à partir des raies d'émission X caractéristiques des atomes.

3.3.2 Caractérisation optique

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ est défini de la manière suivante [108] :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(E)x} \quad (3.11)$$

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

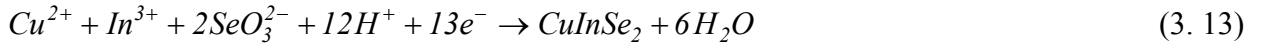
Dans notre laboratoire, on dispose d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-3101 PC qui travaille dans le domaine de longueur d'onde variant de 300 à 1800 nm. Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Notons que nous allons estimer le gap optique E_g des couches élaborées à partir des spectres de transmittance optique. Pour cela, il nous faut la valeur de l'épaisseur de chaque couche déposée.

3.3.2.1 Calcul de l'épaisseur

L'épaisseur des couches est calculée à partir de la formule suivante [98, 109-111] :

$$d = \frac{I}{n_e FS} \left(\frac{itM}{\rho_{CuInSe_2}} \right) \quad (3.12)$$

avec n_e est le nombre des électrons transférés, il est égal à 13 suivant la réaction de dépôt :



$F = 96500 C$ est la constante de Faraday, S est la surface de l'électrode, i est le courant appliqué, t est le temps de dépôt, $M = 336.28 g mol^{-1}$ et $\rho_{CuInSe_2} = 5.77 g cm^{-3}$ sont respectivement la masse molaire et la densité du $CuInSe_2$ [112]. Dans ce travail, nous fixons les valeurs des épaisseurs de tous les échantillons à $0.9 \mu m$, en imposant la valeurs du produit (it) durant le dépôt.

3.3.2.2 Mesure du gap optique E_g

En connaissant l'épaisseur, le coefficient d'absorption optique α est donné par la formule suivante [113-117] :

$$\alpha = \frac{I}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (3.14)$$

où T est la transmittance, $R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2}$ est le coefficient de réflexion, d est l'épaisseur des films et n_R est l'indice de réfraction, il est égal à 2.8 pour le $CuInSe_2$ [118].

Nous rappelons que le $CuInSe_2$ est un semiconducteur à gap direct, donc son coefficient d'absorption α dans la gamme UV suit la formule [111, 119-122] :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^2 \quad (3.15)$$

avec h est la constante de Plank, ν est la fréquence d'irradiation, E_g est le gap optique et A est une constante.

Afin d'estimer le gap optique, nous traçons l'évolution du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident $(h\nu)$, on obtient une droite dont la pente est proportionnelle au gap optique.

3.3.3 Caractérisation électrique

Dans notre travail, la caractérisation électrique est basée sur les mesures de la résistivité ρ . La résistivité est une caractéristique intrinsèque du matériau.

Nous avons utilisé la méthode des quatre pointes pour mesurer la résistivité. Le principe de cette méthode est le suivant : Une sonde composée de quatre pointes métalliques en tungstène, alignées et équidistantes ($s = 1 \text{ mm}$) est appliquée sur la surface de l'échantillon (voir **figure 3.3**).

Un courant I est injecté entre les deux pointes externes, et la tension V est mesurée entre les deux pointes centrales.

La relation qui lie la résistivité au courant et à la tension dépend de la géométrie de l'échantillon à analyser. On distingue deux cas :

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

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.16)$$

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

$$\rho = \left(\frac{\pi d}{\ln 2} \right) \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.17)$$

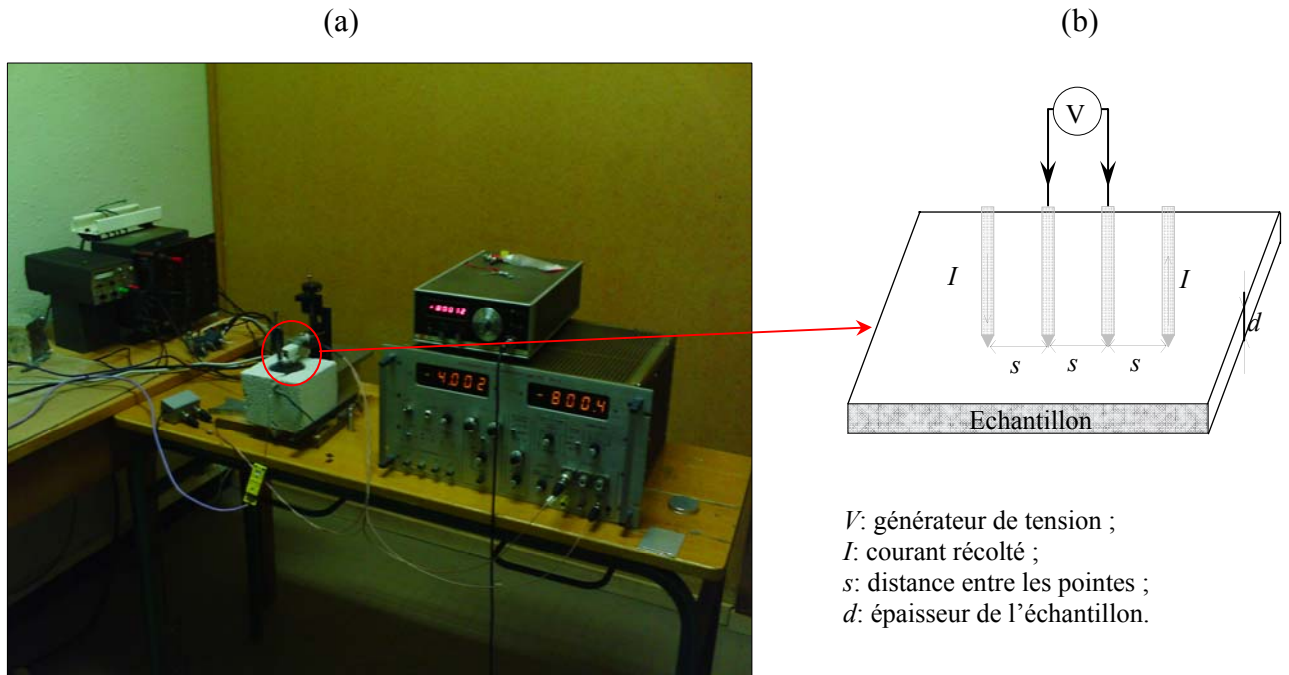


Figure. 3.3: (a): Photographie de la méthode des quatre points que nous avons utilisé pour les mesures de la résistivité des films.
 (b): Schéma synoptique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes.

Notons que les épaisseurs de nos échantillons sont inférieures à la distance entre les pointes, donc nous allons appliquer l'équation (3.17) pour mesurer la résistivité électrique des films.

Les mesures de la diffraction des rayons X, les mesures de la résistivité électrique ainsi que la microscopie électronique à balayage présentées dans ce travail ont été effectuées au niveau du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI), Université Clermont-Ferrand, tandis que les mesures optiques ont été faites au niveau de Laboratoire des Couches Minces et Interfaces Université Mentouri Constantine.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la procédure expérimentale suivie durant notre travail pour élaborer quatre séries d'échantillons (couches minces $CuInSe_2$) pour différentes conditions à savoir ; la tension de déposition, le temps de recuit, la composition du bain électrolytique et enfin la résistance carrée du substrat. Les principes des différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour exploiter les résultats ont été également décrits dans ce chapitre.

Chapitre 4

CHAPITRE 4

RÉSULTATS & DISCUSSION

Dans ce chapitre nous exposons les résultats sous forme de courbes, obtenus grâce aux caractérisations structurale, morphologique, optique et électrique des quatre séries d'échantillons afin d'évaluer l'influence des conditions d'élaboration (la tension de dépôt, le temps de recuit, la composition molaire de la solution électrolytique et la résistance carrée du substrat) sur les différents paramètres des films déposés. Nous allons essayer ensuite d'interpréter ces résultats et de les comparer avec des travaux déjà effectués.

PARTIE 1

EFFET DE LA TENSION DE DÉPOSITION SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES CuInSe_2

4.1.1 Introduction

Dans cette première partie de ce chapitre, nous comptons étudier l'effet de la tension de déposition sur les propriétés fondamentales des couches CuInSe_2 . À cet effet, nous avons élaboré quatre échantillons à partir d'une solution aqueuse, qui contient 10 mM de chlorure (II) de cuivre (CuCl_2), 40 mM de chlorure d'indium (InCl_3) et 20 mM de dioxyde de sélénium (SeO_2). Les couches sont déposées à température ambiante, sous une tension qui varie de -4 à -8 V et sans aucune agitation mécanique.

Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à une température de 300 °C durant 30 min (voir § 3.2.3.1).

4.1.2 Caractérisation des films

4.1.2.1 Caractérisation structurale

Sur les **figures 4.1 (a-d)** et **4.2 (a-d)**, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films élaborés respectivement avant et après recuit, et pour différentes tensions de dépôt : (a) : - 4 V, (b) : - 6 V, (c) : - 7 V et (d) : - 8 V.

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

Avant recuit (**figure 4.1 (a-d)**), on observe des pics situés à $2\theta \approx 21.26^\circ$, 30.22° , 35.26° , 37.66° , 50.63° et 60.37° . Toutes ces raies sont caractéristiques de la phase *ITO* (du substrat), et elles sont en accord avec le fichier standard JCPDS N° : 88-0773 (voir **Annexe**). Ces derniers pics correspondent respectivement aux plans réticulaires (012) , (003) , $(21\bar{2})$, (220) , $(12\bar{4})$ et $(14\bar{3})$. Donc on peut conclure qu'indépendamment de la tension de dépôt, les couches élaborées sont amorphes.

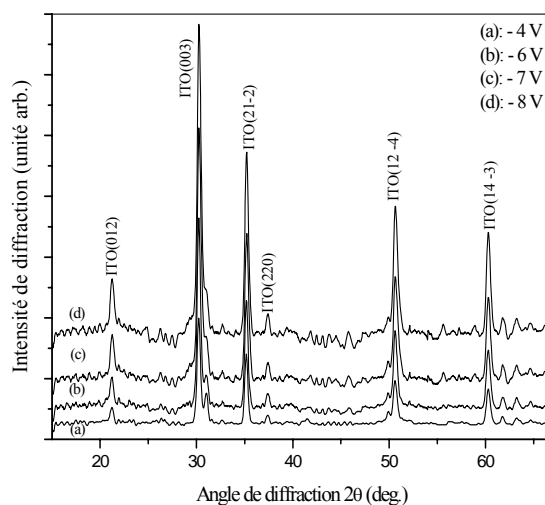


Figure 4.1 : Spectres de diffraction des rayons X avant recuit des couches *Cu-In-Se* en fonction de la tension de dépôt, (a) : - 4 V, (b) : - 6 V, (c) : - 7 V et (d) : - 8 V.

Après recuit **figure 4.2 (a-d)**, on constate d'une part, l'apparition des mêmes raies caractéristiques de la phase *ITO*, ceci indique que le substrat n'est pas affecté par la température de recuit. D'autre part la présence de nouveaux pics situés à des positions bien définies confirme la cristallisation des couches élaborées après les traitements thermiques effectués.

Pour le spectre du film déposé à -4 V (**figure 4.2 (a)**), et en plus des pics caractérisants l'*ITO*, on observe quatre autres pics situés à $2\theta = 27.82^\circ$, 45.26° , 55.66° et 85.5° . Ces quatre pics correspondent aux plans réticulaires (*111*), (*220*), (*311*) et (*422*) de la phase *CuInSe₂* sous sa structure sphalérite (carte JCPDS N° : 23-0208) [30]. Rappelons que, la structure sphalérite appartenant au système cubique à faces centrées, et dans cette structure, les cations sont réparties sur les sites du réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées (§2.2.1). Les propriétés de cette structure ne sont pas convenables pour les applications photovoltaïques, ce qui nous amène à écarter cet échantillon de notre étude.

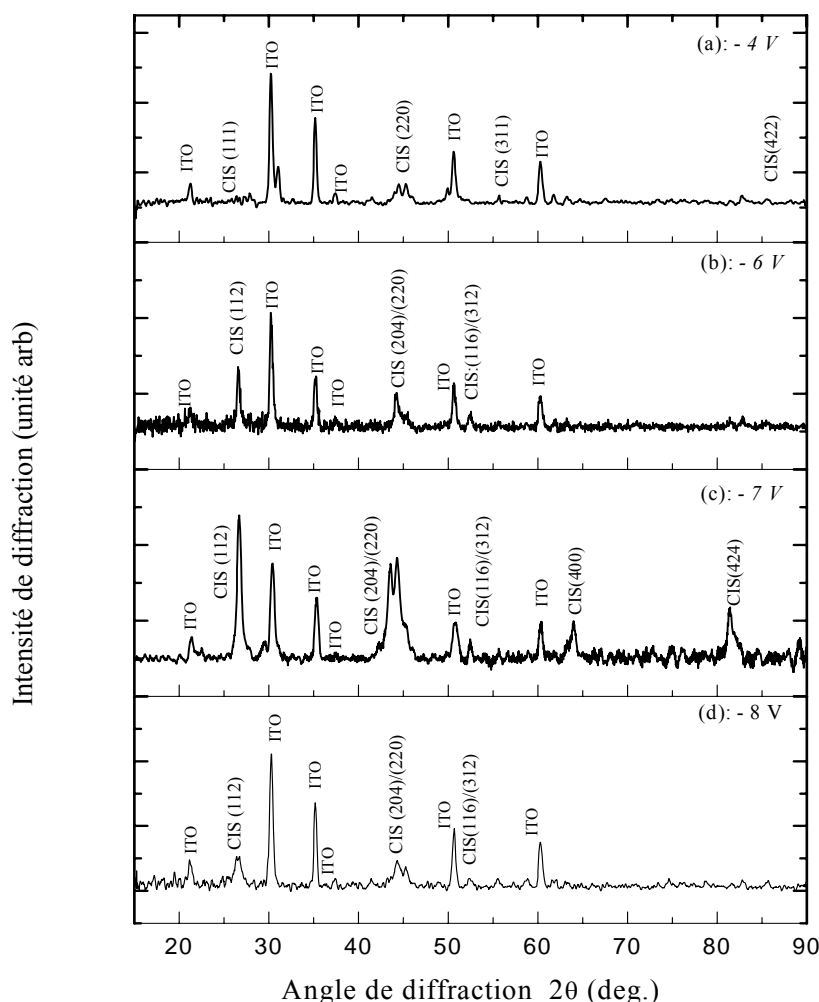


Figure 4.2 : Spectres de diffraction des rayons X des couches *CuInSe₂* en fonction de la tension de déposition après les traitements thermiques, (a) : -4 V , (b) : -6 V , (c) : -7 V et (d) : -8 V . Les pics notés *ITO* sont caractéristiques de la phase de l'oxyde de l'indium dopé à l'étain.

Sur les spectres DRX des échantillons déposés à -6 V , -7 V et -8 V , ils apparaissent très nettement des raies situées à $2\theta \approx 26.66^\circ$, 44.46° et 52.54° . En se basant sur le spectre standard de diffraction, propre au CuInSe_2 (carte JCPDS, N° : 40-1487 [30]), nous constatons que ces raies correspondent aux pics les plus intenses de cette phase dans sa structure chalcopyrite. Ces raies correspondent aux plans réticulaires suivants : (112) , $(204)/(220)$ et $(116)/(312)$. Pour l'échantillon déposé à -7 V (**figure 4.2(c)**), ils apparaissent, en plus des pics précédemment cités, deux autres pics situés respectivement à $2\theta \approx 64.34^\circ$ et 81.66° . Ces deux dernières raies correspondent aux plans réticulaires (400) et (424) de la structure chalcopyrite de la phase CuInSe_2 .

Nous remarquons que le pic qui correspond aux plans (112) est le plus intense pour tous les spectres, cela indique 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 [104].

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 (3.5).

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 CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite, montre que $R_{I(112)} = 0.3$.

Nous avons tracé sur la **figure 4.3** la variation du taux de texturation en fonction de la tension appliquée. Il nous apparaît en premier lieu que toutes les valeurs calculées sont supérieures à 0.3 (la valeur de référence), 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 déposé à -7 V présente le taux de texturation suivant l'axe $[112]$ le plus élevé.

L'intensité du pic correspond aux plans réticulaires (112) est présentée sur la **figure 4.4**. Remarquons de cette figure, que l'échantillon élaboré à -7 volts présente l'intensité la plus élevée du pic (112) . Ce qui traduit que ce film a une meilleure qualité cristalline.

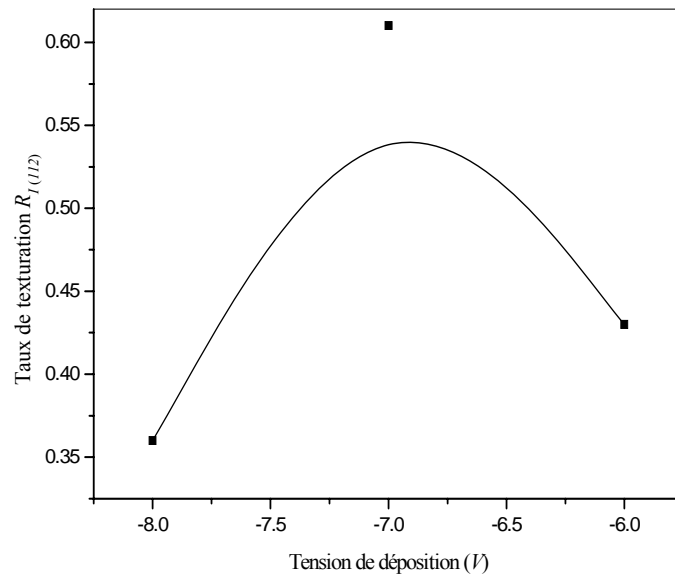


Figure 4.3 : Évolution du taux de texturation en fonction de la tension de dépôt.

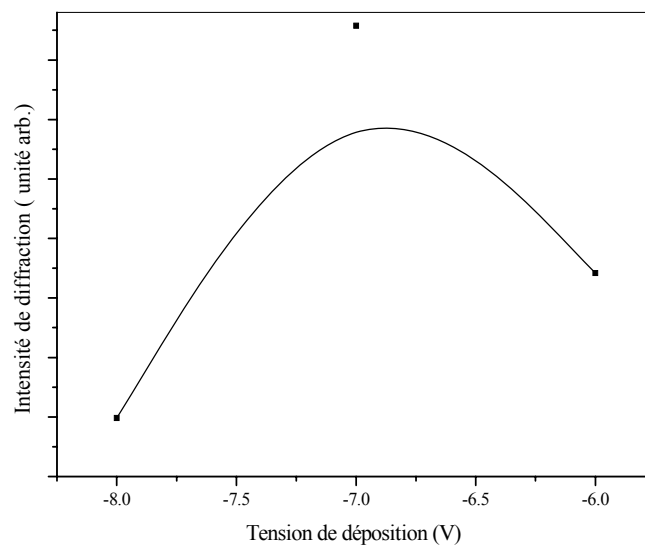


Figure 4.4 : Évolution de l'intensité du pic qui correspond aux plans réticulaires (112) de la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite.

Les paramètres cristallins ainsi que le volume de la maille primitive des trois films qui présentent la structure chalcopirite du $CuInSe_2$ ont été calculés comme il est indiqué dans le § 3.3.1.2. Les résultats sont récapitulés dans le **tableau 4.1**.

Les paramètres de maille calculés montrent un excellent accord avec ceux du fichier standard JCPDS N° : 40-1487 [30], et les résultats publiés dans la littérature. Les paramètres cristallins du $CuInSe_2$ ont été reportés par Hahn en 1953 comme $a=b=5.782 \text{ \AA}$ et $c=11.621 \text{ \AA}$ [74].

Tableau 4.1 : Les paramètres cristallins a et c , le volume de la maille primitive V_m et le rapport $\left(\frac{c}{a}\right)$.

Tension de dépôt (V)	- 6	-7	- 8
$a(\text{ \AA})$	5.791	5.872	5.776
$c(\text{ \AA})$	11.676	11.222	11.530
$V_m(\text{ nm}^3)$	0.39	0.38	0.38
c/a	2.016	1.911	1.998

Fearheily *et al.* ont montré de leur côté qu'au voisinage de la structure stœchiométrique, $a=b=5.814\pm 0.003 \text{ \AA}$, $c=11.63\pm 0.04 \text{ \AA}$ et $\left(\frac{c}{a}\right)=2.000\pm 0.008$. 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 [123].

On peut remarquer que, se ne sont pas seulement les paramètres cristallins a , b et c qui sont affectés par la tension de dépôt, mais aussi le taux $\left(\frac{c}{a}\right)$ (voir **tableau 4.1**). Ce taux donne la déviation par rapport à la tétragonale idéale. Notons que le rapport est égal à 2 pour une structure tétragonale idéale [124]. 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.

La distance interréticulaire des plans (112) , d_{112} , calculée à partir de la formule de Bragg (§3.3.1.2), pour les tensions - 6 V, - 7 V et - 8 V est présentée sur la **figure 4.5**. Les valeurs obtenues, sont en bonne concordance avec celle donnée dans la carte JCPDS (N° : 40-1487[30]) ($d_{112}=3.3510 \text{ \AA}$).

Fahoum *et al.* [7] ont déposé des couches $CuInSe_2$ par la technique d'électrodéposition et ils ont trouvé les valeurs suivantes des distances interréticulaires de la structure chalcopyrite du $CuInSe_2$: $d_{112} = 3.33 \text{ \AA}$, $d_{204/220} = 2.04 \text{ \AA}$, $d_{312/116} = 1.75 \text{ \AA}$, respectivement avec des intensités relatives 100, 32 et 14. Cependant, Frearheily *et al.* ont trouvé une valeur de 3.3474 \AA [123].

On remarque également sur la **figure 4.5**, une augmentation de la valeur de d_{112} , en fonction de la tension appliquée ; autrement dit que la position du pic correspondant à la famille des plans réticulaires (112) se décale vers les angles les plus élevés.

La taille des cristallites ainsi que les microdéformations ont été calculées en se basant sur le modèle proposé dans le § 3.3.1.2. Les résultats de calcul sont récapitulés sur la **figure 4.6**. Nous remarquons de cette figure que la taille des cristallites est une fonction décroissante de la tension et vice versa pour les microdéformations. A partir du comportement de ces deux grandeurs, on peut déduire que la présence des microdéformations influe sur la croissance des grains; quand les microdéformations sont élevées, le grain ne peut pas se développer et par conséquent s'élargir.

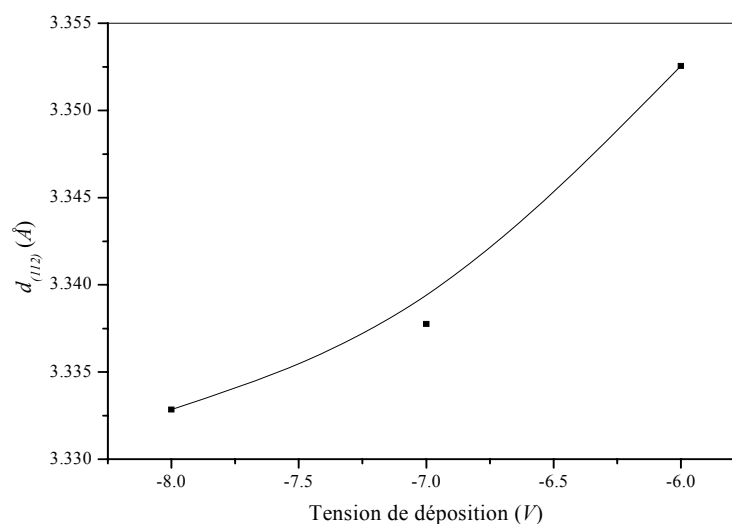


Figure 4.5 : Évolution de la distance interréticulaire des plans (112) en fonction de la tension de dépôt.

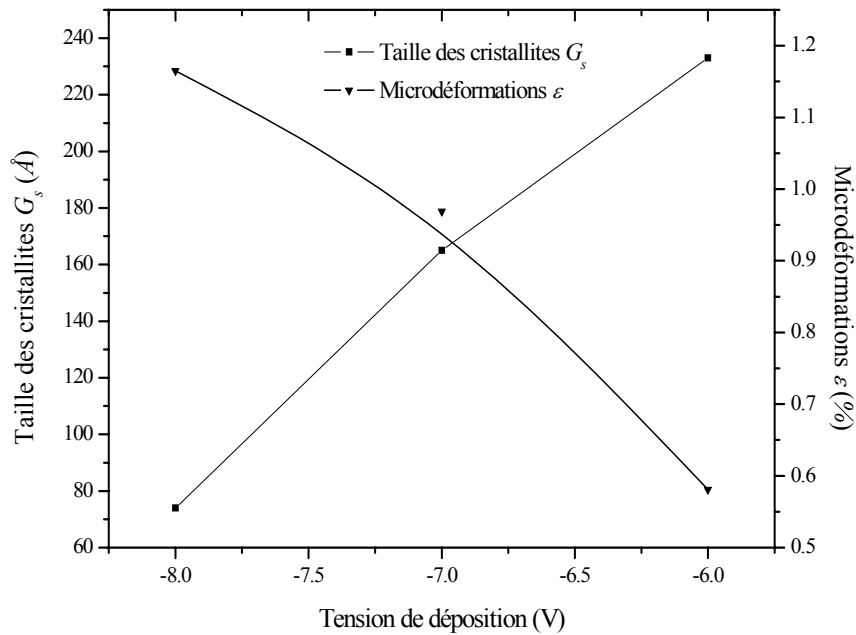


Figure 4.6 : Évolution de la taille des cristallites et les microdéformations en fonction de la tension de dépôt.

4.1.2.2 Caractérisation morphologique

L'observation des surfaces des films en microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative des couches.

Les images du MEB des films déposés à $-6 V$, $-7 V$ et $-8 V$ sont représentées respectivement sur la **figure 4.7 (a-c)**. La surface du film déposé à $-6 V$ (**figure 4.7 (a)**) montre un fond homogène et peu dense, avec une distribution non homogène des grains de $0.5 \mu m$ de taille.

Les films déposés à $-7 V$ et $-8 V$ (**figure 4.7 (b, c)**) présentent des surfaces uniformes, compactes et homogènes.

Stratieva *et al.* [125] ont préparé des couches de $CuInSe_2$ par la méthode d'électrodéposition, ils ont montré que pour une tension cathodique qui passe de $-0.7 V_{vs}$ à $-1 V_{vs}$, la taille moyenne des grains mesurée par le MEB, varie de 0.1 à $0.2 \mu m$ avant recuit, et de 1 à $3 \mu m$ après recuit sous atmosphère de Se .

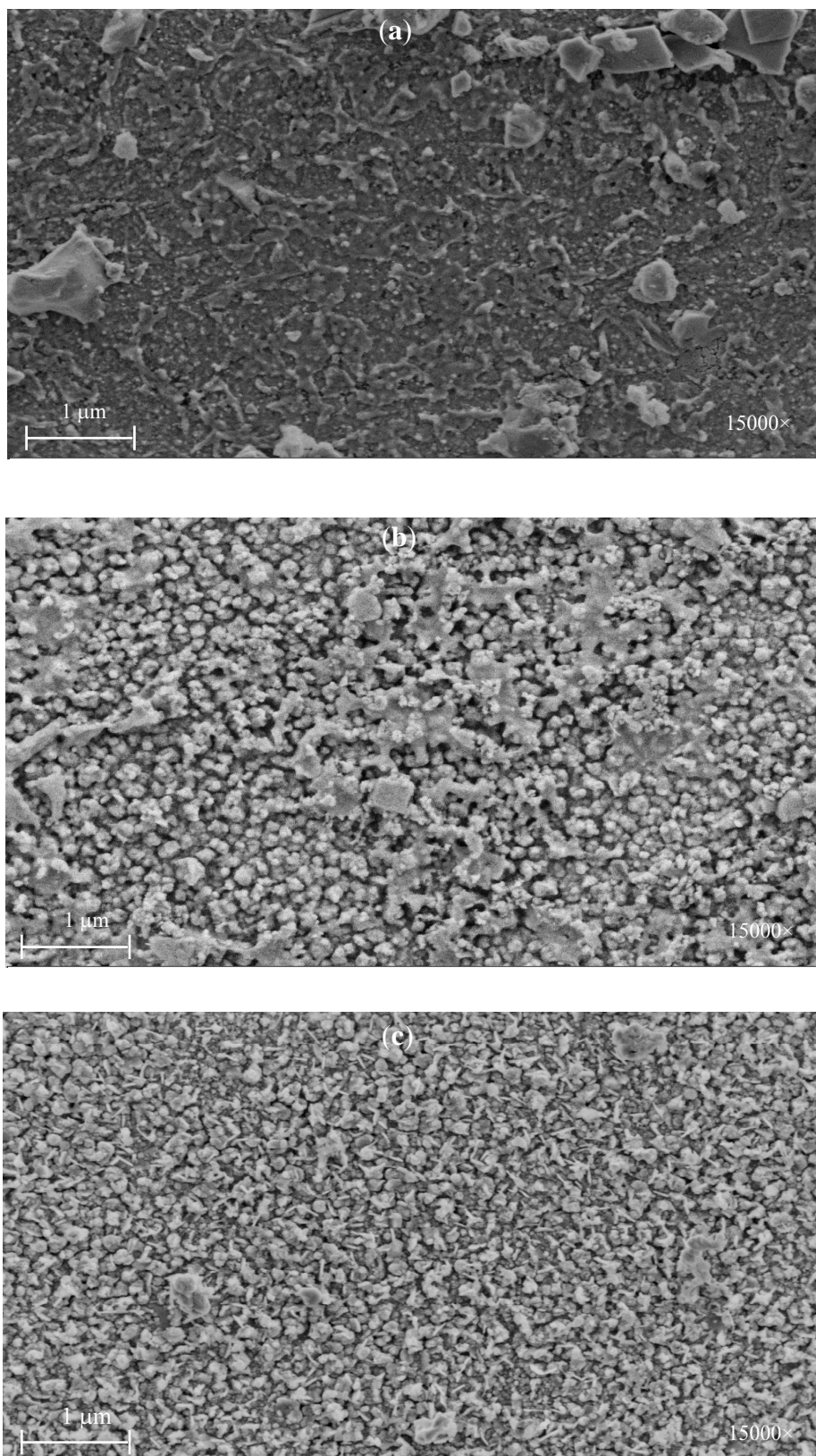


Figure 4.7 : Les images du MEB des couches CuInSe_2 pour différentes tensions de dépôt (a) : - 6 V, (b) : - 7 V et (c) : - 8 V.

Fahoum *et al.* de leur côté [7] ont trouvé des valeurs comprises entre 3 et 6 μm . Dans un autre travail, Chraïbi *et al.* [126] ont mesuré une taille moyenne des grains de 8.56 à 141 nm des couches de CuInSe_2 élaborées par électrodéposition, avant et après recuit respectivement.

4.1.2.3 Caractérisation optique

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, le CuInSe_2 est un semiconducteur à gap direct, donc on peut estimer son gap à partir de l'extrapolation de la courbe qui présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (**figure 4.8**). Les résultats de E_g calculés à partir de l'équation (3.15) pour différentes valeurs de tension sont illustrés sur la **figure 4.9**.

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 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 $V=-7$ volts.

D'une façon générale, les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les valeurs publiées dans la bibliographie. Horig *et al.* [127] 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.* [128]. Ashour [129] a élaboré des couches de 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.

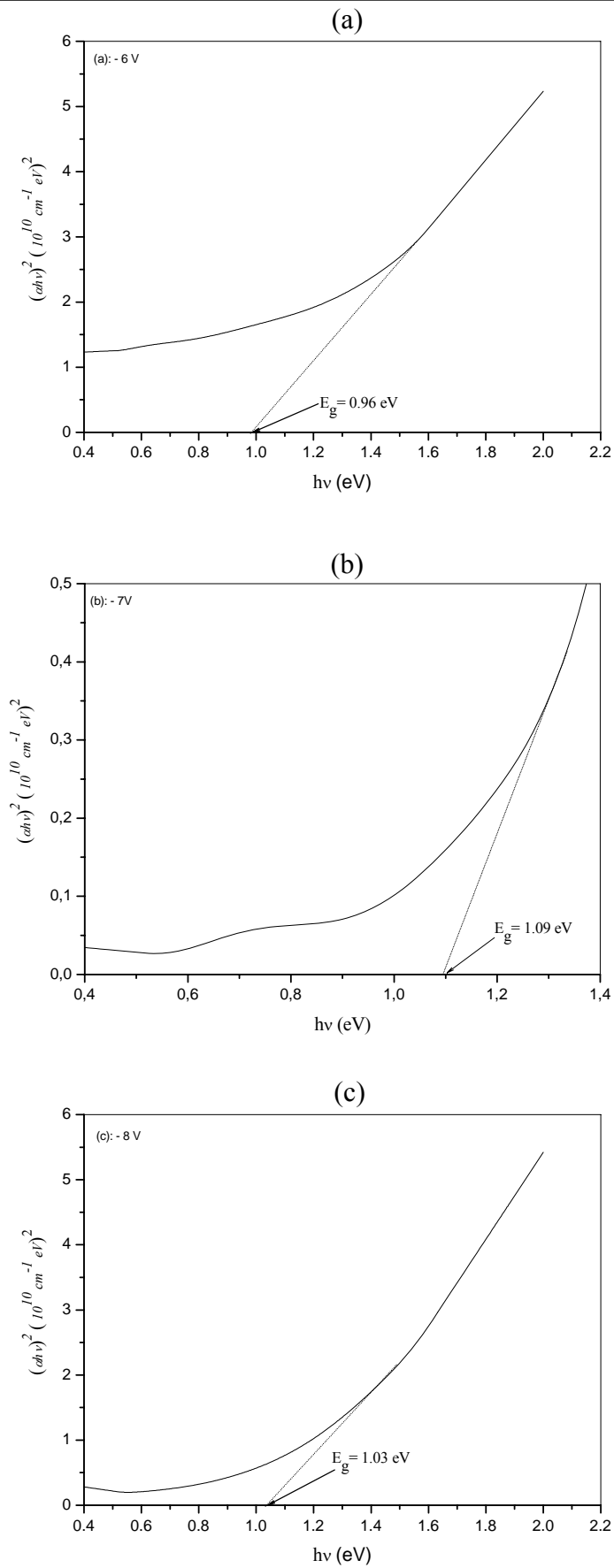


Figure 4.8 : Variation de $(ahv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation ($h\nu$) des couches déposées à différentes tensions: (a) : - 6 V, (b) : - 7 V et (c) : - 8 V.

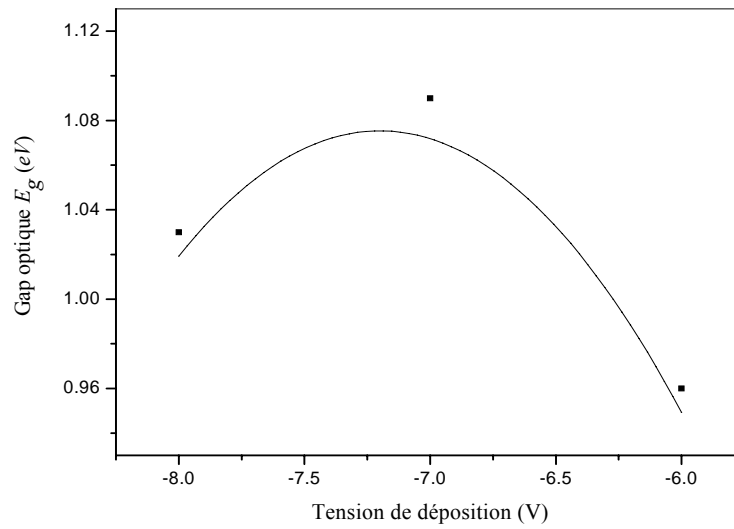


Figure 4.9 : Évolution du gap optique E_g en fonction de la tension de déposition

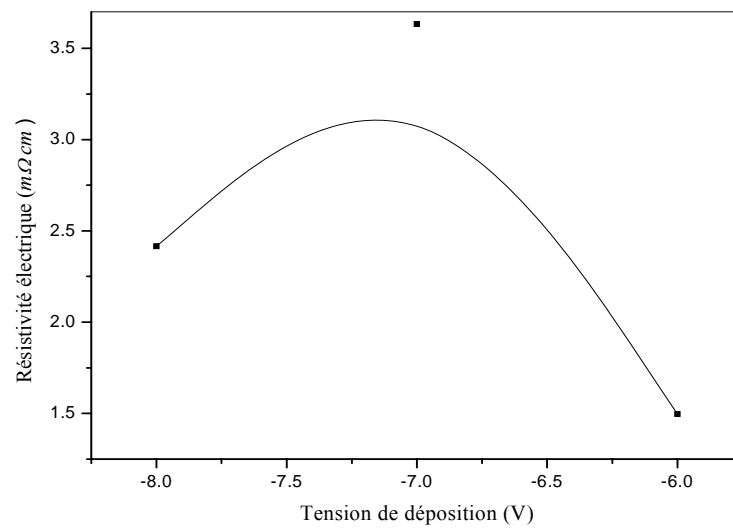


Figure 4.10 : La résistivité électrique en fonction de la tension de déposition

4.1.2.4 Caractérisation électrique

Pour la caractérisation du transport dans nos films, nous avons utilisé la méthode des quatre pointes pour mesurer la résistivité électrique. L'évolution de la résistivité électrique des films élaborés en fonction de la tension de déposition est représentée sur la **figure 4.10**.

Nous constatons que la résistivité électrique du film déposé à -7 V présente la résistivité la plus élevée, et elle est minimale pour le film déposé à -6 V .

Nous notons qu'en général les valeurs de la résistivité obtenues sont adéquates pour les applications photovoltaïques.

La caractérisation des films élaborés montre que le film déposé à -7 V présente des propriétés optimales pour la production des couches minces de CuInSe_2 utilisées dans la fabrication de la couche absorbante des cellules solaires.

4.1.3 Conclusion

Dans cette première partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la tension de déposition sur les propriétés structurale, morphologique, optique et électrique des couches de CuInSe_2 .

Notons qu'avant le traitement thermique, les spectres des couches réalisées indiquent uniquement la phase *ITO* et les couches élaborées étaient amorphes. Après recuit sous atmosphère d'argon à 300 °C durant 30 min , la phase tétragonale du CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite est obtenue pour les films déposés à -6 V , -7 V et -8 V . Nous avons observé sur les spectres DRX des films déposés à -6 V et -8 V , l'apparition des trois premiers pics caractérisant la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite. Le film déposé à -7 V montre deux pics de plus, situés à $2\theta=64.6^\circ$ et 81.3° .

Le film déposé à -4 V , montre les deux raies les plus intenses de la phase CuInSe_2 sous sa structure sphalérite, pour cela nous l'avons écarté de notre étude.

La taille des cristallites des films ayant la phase chalcopyrite est une fonction décroissante de la tension de déposition. Le film déposé à -7 V présente une meilleure cristallinité, une orientation préférentielle suivant l'axe $[112]$ plus élevé et un gap optique de 1.09 eV . Ce film présente les propriétés optimales pour l'élaboration de la couche absorbante des cellules solaires à base des couches minces. Afin d'améliorer les propriétés du film déposé à -7 V , nous comptons étudier les effets du temps de recuit, la composition du bain électrolytique et de la résistance carrée du substrat sur les propriétés des couches CuInSe_2 dans les parties qui suivent.

PARTIE 2

EFFET DU TEMPS DE RECUIT SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES CuInSe_2

4.2.1 Introduction

Dans cette seconde partie de ce chapitre, nous comptons étudier l'effet du temps de recuit sur les propriétés fondamentales des couches CuInSe_2 . À cet effet, nous avons élaboré une série d'échantillons à partir d'une solution aqueuse qui contient 10 mM de chlorure (II) de cuivre (CuCl_2), 40 mM de chlorure d'indium (InCl_3) et 20 mM de dioxyde de sélénium (SeO_2). Les couches sont déposées à la température ambiante, sous une tension de -7 V et sans aucune agitation mécanique.

Après le dépôt, et afin d'éviter les phénomènes d'oxydation, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à une température de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durant $15, 30, 45$ et 60 min .

4.2.2 Caractérisation des films

4.2.2.1 Caractérisation structurale

Sur la **figure 4.11 (a-e)**, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films, respectivement (a) : avant recuit, et après recuit à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durant (b) : 15 , (c) : 30 , (d) : 45 et (e) : 60 min .

Avant recuit (**figure 4.11 (a)**), on note que le spectre de diffraction montre uniquement les pics les plus intenses de la phase d'oxyde d'indium dopé à l'étain ; noté *ITO* sur les spectres (fichier standard JCPDS (88-0773)) [30]. La phase CuInSe_2 est complètement absente dans tous les films. Ces pics sont situés à $2\theta \approx 21.26^\circ, 30.22^\circ, 35.26^\circ, 37.66^\circ, 50.5^\circ$ et 60.3° et qui correspondent respectivement aux plans réticulaires (012) , (003) , $(21\bar{2})$, (220) , $(12\bar{4})$ et $(14\bar{3})$. Donc, on constate qu'avant recuit, les couches préparées sont amorphes.

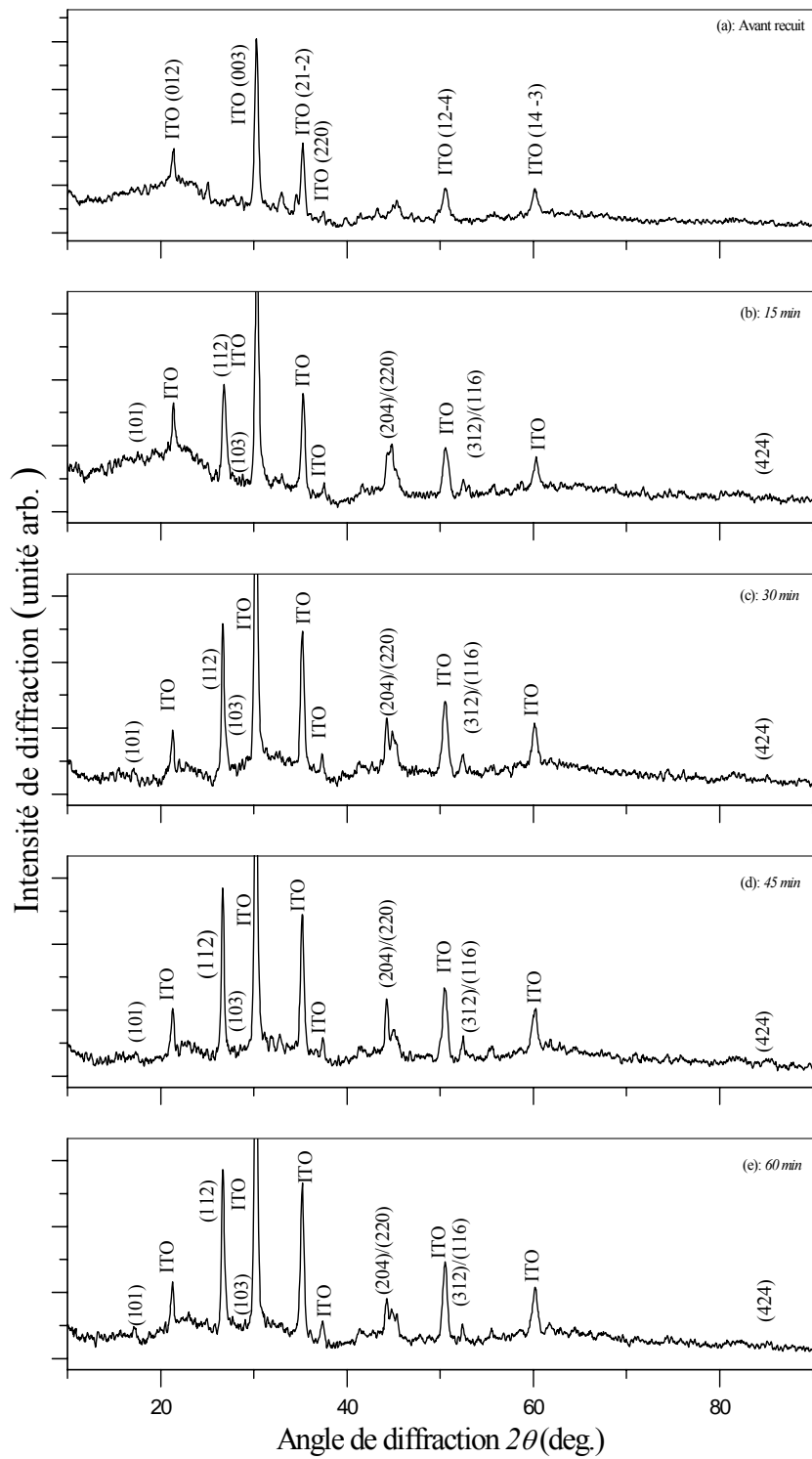


Figure 4. 11 : Spectres de diffraction des rayons X des couches $CuInSe_2$, (a): avant recuit et après recuit à $300\text{ }^\circ\text{C}$ durant (b) : 15 min , (c) : 30 min , (d) : 45 min et (e) : 60 min .

Après recuit (**figure 4.11 (b-e)**), et en plus des pics caractéristiques du substrat d'*ITO*, les spectres de diffraction, montrent de nouveaux raies situées à $2\theta \approx 17.10^\circ$, 26.66° , 27.66° , 44.3° , 52.5° et 81.66° . Ces derniers pics correspondent aux pics les plus intenses donnés dans le fichier JCPDS, N° 40-1487 [30] pour la phase *CuInSe₂* sous sa structure chalcopyrite, et qui correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants : (101) , (112) , (103) , $(204)/(220)$, $(116)/(312)$ et (424) .

Donc, après le traitement thermique à 300°C et quelque soit le temps de recuit, les films présentent la phase *CuInSe₂* sous sa structure chalcopyrite. Le pic qui correspond aux plans (112) est le pic dominant, ce qui indique que la croissance des couches élaborées est suivant l'axe $[112]$. Le reste des pics spécifiques à la structure chalcopyrite du *CuInSe₂* n'apparaissent pas sur les spectres à cause de leur faible intensité par rapport au pic (112) .

Les résultats de calcul du taux de texturation des couches $R_{I(112)}$, en appliquant l'équation (3.5) sont rapportés sur la **figure 4.12**.

Cette figure montre que pour tous les films ce taux est supérieur à 0.3 (la valeur de référence), et qu'il augmente avec le temps de recuit. Ce qui confirme que $[112]$ est l'axe d'orientation préférée et que la texturation des films suivant cet axe augmente avec le temps de recuit. Cela est dû probablement à la diminution de la concentration des défauts.

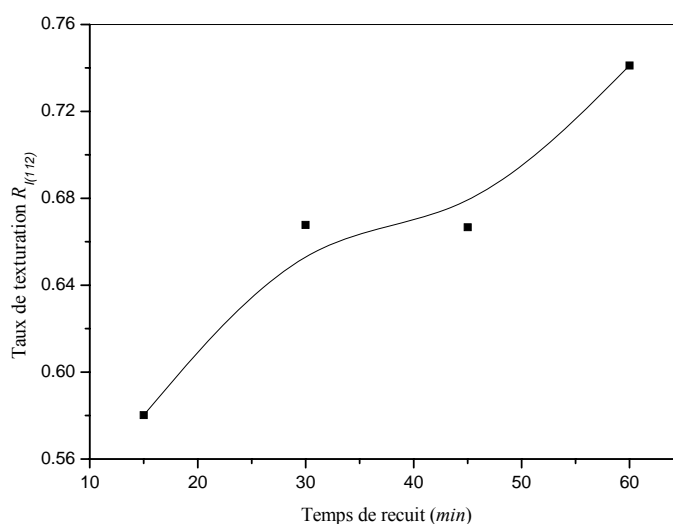


Figure 4.12 : Évolution du taux de texturation en fonction du temps de recuit

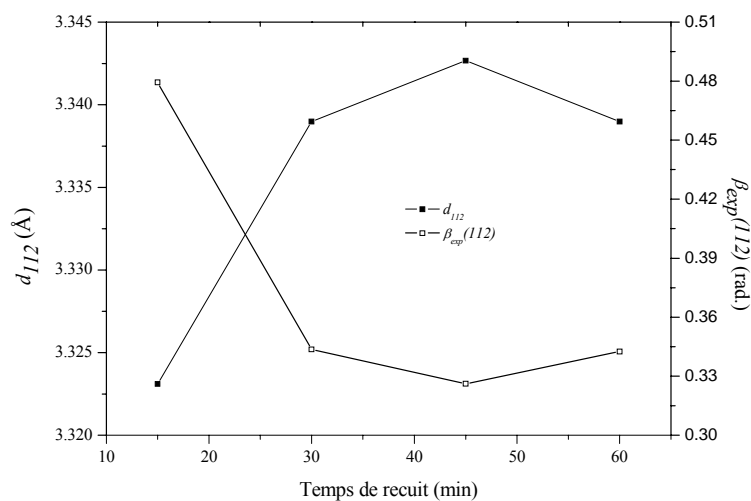


Figure 4.13 : Représentation de la distance interréticulaire des plans (112) et la largeur à mi-hauteur du pic (112) en fonction du temps de recuit.

À l'exception de la contribution instrumentale, l'élargissement du pic (112) provient de deux autres sources, à savoir la taille des cristallites et les microdéformations dans le réseau. La largeur à mi-hauteur de la raie (FWHM) (Full width at half maximum) ainsi que la distance interréticulaire qui correspond aux plans réticulaires (112), respectivement notés $\beta_{exp}(112)$ et d_{112} , en fonction du temps de recuit sont représentées sur la **figure 4.13**.

Les valeurs de d_{112} obtenues sont en bonne concordance avec celle de la carte JCPDS, N. 40-1487 ($d_{112} = 3.3510 \text{ \AA}$) [30] et aussi celles publiées dans la littérature [7,123]. De la **figure 4.13**, nous constatons que pour un temps de recuit qui varie de 15 à 45 min, d_{112} passe de 3.323 à 3.342 Å, et elle est égale à 3.338 Å pour un temps de 60 min. Ceci traduit le déplacement de la position du pic (112) vers les angles les plus élevés (voir **figure 4.14**), et par conséquent le changement des paramètres cristallins de la maille (**figure 4.15**). On note également que la distance interréticulaire d_{112} du film recuit durant 45 min est la plus élevée et la plus proche de celle donnée dans la carte JCPDS.

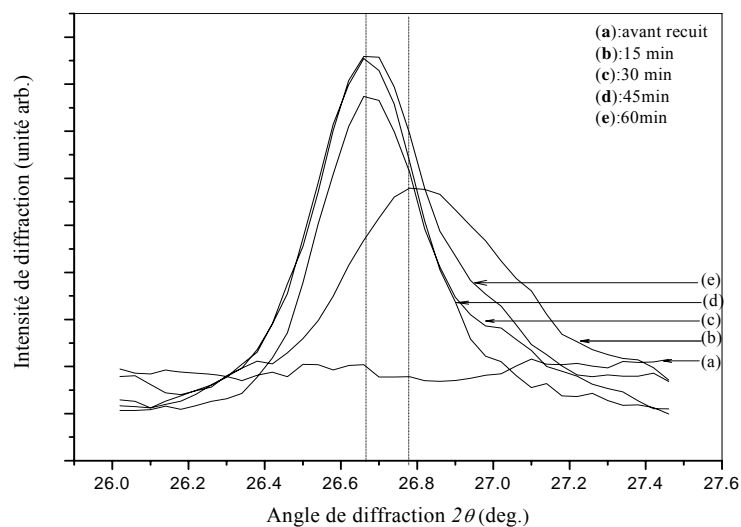


Figure 4.14 : Position du pic (112) de CuInSe_2 pour différents temps de recuit. (a) : sans recuit et après recuit à 300°C durant (b) : 15 min, (c) : 30 min, (d) : 45 min et (e) : 60 min.

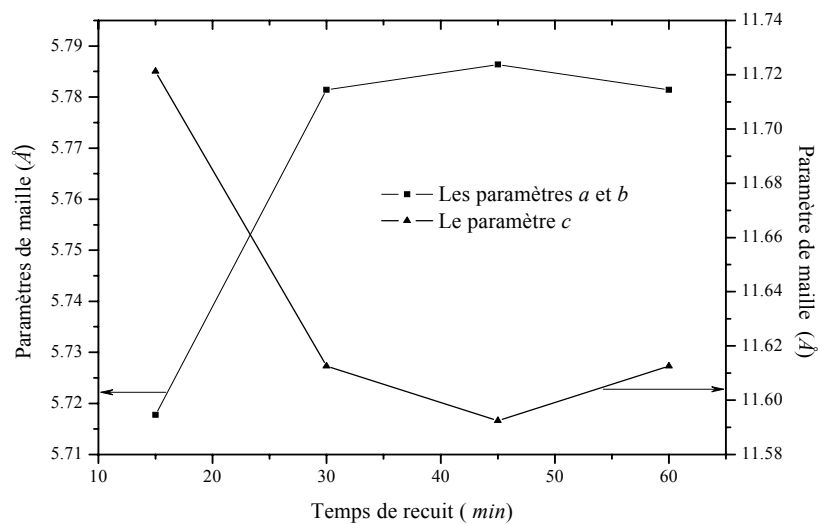


Figure 4.15 : Évolution des paramètres cristallins en fonction du temps de recuit

De la **figure 4.13** il apparaît également que l'évolution de $\beta_{exp}(112)$ suit l'inverse de d_{112} . L'allure de $\beta_{exp}(112)$ est une fonction décroissante du temps de recuit, et le pic (112) du film recuit à 45 min est le plus intense et le plus étroit. Donc on peut conclure que, ce film exhibe une meilleure cristallinité. Ceci est dû probablement à la réduction des défauts de structure et les contraintes internes, et par conséquent le réarrangement des atomes dans le réseau cristallin du film.

Nous avons utilisé le modèle proposé dans le chapitre précédent pour calculer la taille des cristallites G_s . Les résultats de calcul sont schématisés sur la **figure 4.16**. Nous remarquons que la taille des cristallites est une fonction croissante du temps de recuit, et elle varie de 195 à 515 Å. Ceci est dû aux défauts qui se recombinent et se déplacent pour atteindre les surfaces des films avec la prolongation du temps de recuit.

En se basant sur le même modèle, nous calculons les microdéformations pour les différents films.

La **figure 4.17** montre l'évolution des microdéformations ε en fonction du temps de recuit. De cette figure, nous constatons que pour un temps de recuit égal à 30 min, la valeur des microdéformations est relativement la moins élevée.

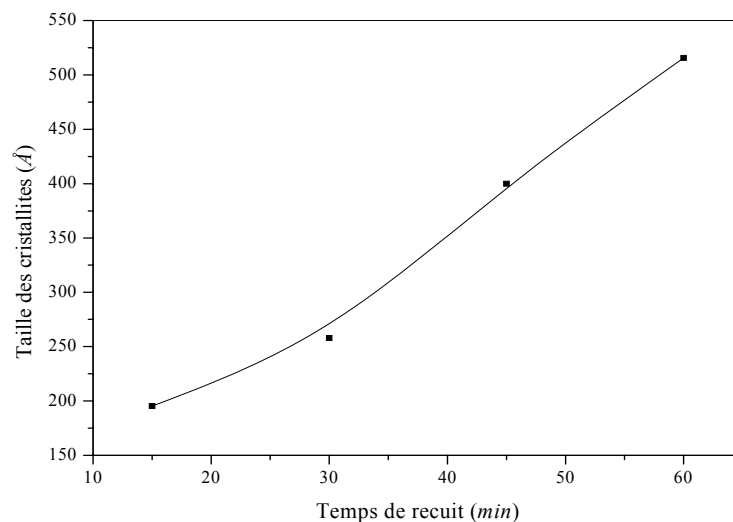


Figure 4.16 : Taille des cristallites en fonction du temps de recuit.

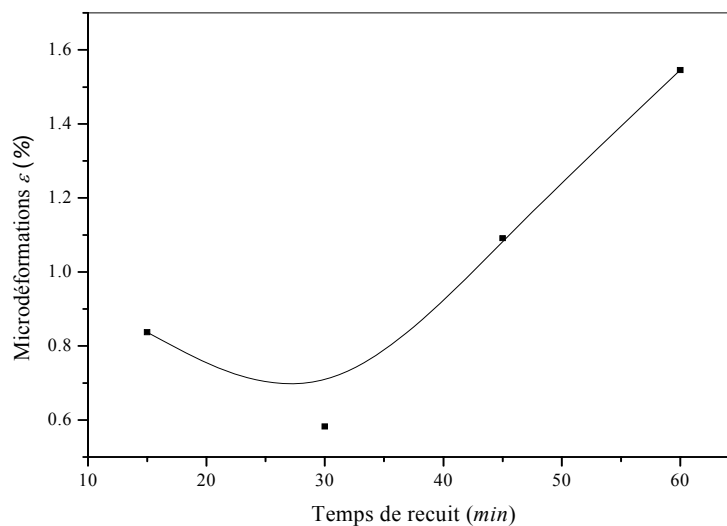


Figure 4.17 : Variation des microdéformations en fonction du temps de recuit

4.2.2.2 Caractérisation morphologique

Les images du MEB des films recuits à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 15 , 30 , 45 et 60 min sont représentées respectivement sur la **figure 4.18 (a-d)**.

Le film qui a subi un recuit durant 15 min (**figure 4.18 (a)**) montre une surface lisse, homogène et des grains avec des petites tailles.

Le film recuit durant 30 min (**figure 4.18 (b)**) présente également une surface homogène, sur laquelle se distribuent des grains avec une taille moyenne de l'ordre de $0.5\text{ }\mu\text{m}$.

Les deux autres films (**figure 4.18 (c,d)**) ont un fond compact et homogène sur lequel sont distribués d'une façon homogène des grains sphériques avec des tailles de 1 et $1.5\text{ }\mu\text{m}$ d'environ. Donc on peut conclure que, les couches deviennent plus homogènes et la taille des grains plus large avec l'augmentation du temps de recuit.

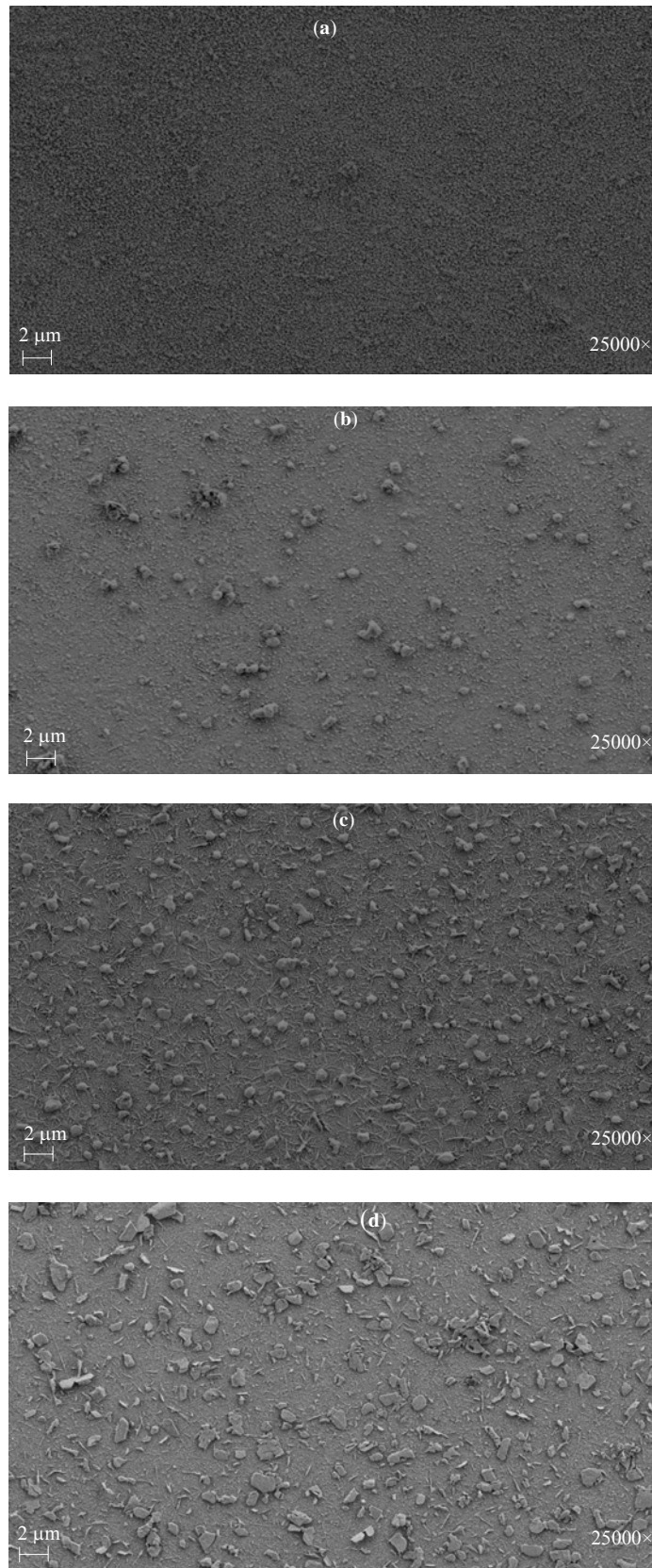


Figure 4.18 : Les images du MEB des couches $CuInSe_2$ pour différents temps de recuit, (a) : 15 min, (b): 30 min, (c): 45 min et (d): 60 min

4.2.2.3 Caractérisation optique

Sur la **figure 4.19**, nous avons illustré la courbe de transmission optique en fonction de la longueur d'onde d'irradiation pour les films élaborés et après recuits durant différents temps. 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 $CuInSe_2$, qui est d'environ $1.04 eV$.

Tous les photons d'énergie supérieure au gap sont absorbés au lieu d'être transmis. En ce qui concerne les énergies inférieures au gap, la transmission totale est à 45 % jusqu'à environ $1200 nm$. Elle diminue ensuite pour des longueurs d'onde supérieures à $1200 nm$. Cette diminution est due à l'absorption par les porteurs libres.

Pour différents temps de recuit nous avons rapporté sur la **figure 4.20** l'évolutions de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

La variation du gap optique des films en fonction du temps de recuit est représentée sur la **figure 4.21**.

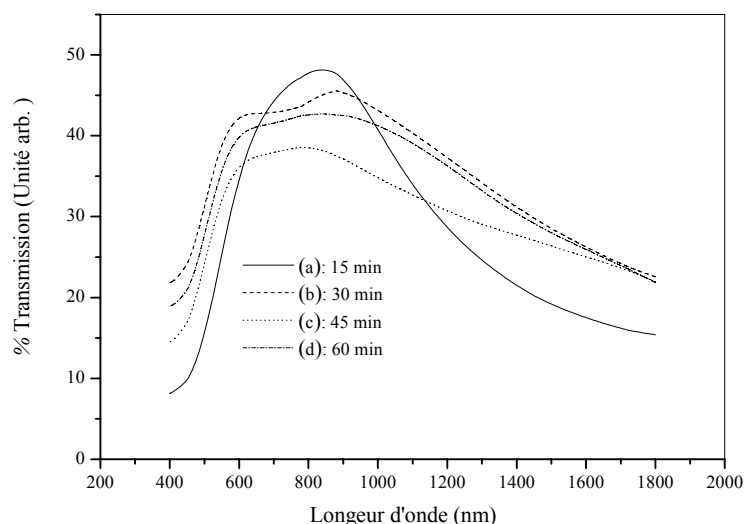


Figure 4.19 : Transmission optique en fonction de la longueur d'onde des couches $CuInSe_2$ après recuit à $300\text{ }^{\circ}C$ durant : (a) : 15 min, (b) : 30 min, (c) : 45 min et (d) : 60 min.

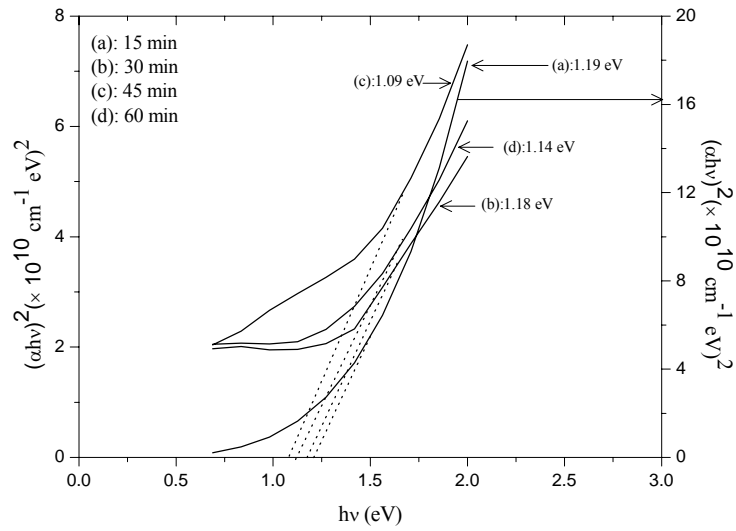


Figure 4.20 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation ($h\nu$) des couches élaborées après un recuit à $300\text{ }^\circ\text{C}$ durant: (a) : 15 min, (b) : 30 min, (c) : 45 min et (d) : 60 min.

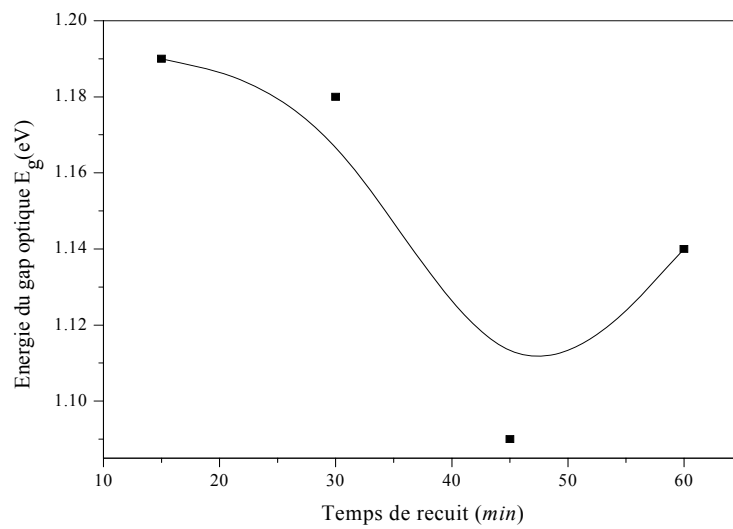


Figure 4.21 : L'évolution du gap optique E_g en fonction du temps de recuit

Nous constatons que les gaps optiques des films recuits durant 15 et 30 min sont élevés. Ce qui est probablement dû à la formation des phases secondaires à savoir la phase In_2Se_3 et $InSe$, car ces phases ont des faibles énergies libres de formations ; $\Delta G^0(In_2Se_3) = -75.065 \text{ kcal. mol}^{-1}$ et $\Delta G^0(InSe) = -26.883 \text{ kcal. mol}^{-1}$ [27]. Notons que par la DRX nous n'avons pas pu observer les raies spécifiques de ces phases secondaires.

Le gap optique du film recuit durant 45 min est de l'ordre de 1.09 eV (voir **figure 4.21**), il est inférieur par rapport à celui des films recuits durant 15, 30 et 60 min.

Comme il est indiqué ci-dessus, cette diminution est due au réarrangement des atomes dans le réseau cristallin et la disparition de quelques défauts avec la prolongation du temps de recuit. Ces défauts apparaissent comme des centres profonds et peu profonds dans le gap des films.

Le gap optique de l'ensemble des films est inférieur à l'énergie optimale de l'absorbance du spectre solaire, et elles sont en bonne concordance avec celles publiées dans la littérature [111,130].

4.2.2.4 Caractérisation électrique

L'évolution de la résistivité électrique des films élaborés en fonction du temps de recuit est représentée sur la **figure 4.22**.

Similaire au gap optique, nous constatons que la résistivité électrique du film recuit pendant 15 min présente la résistivité la plus élevée. Ce dernier film présente une largeur à mi-hauteur du pic (112) plus élevée et une taille de cristallites relativement petite (**figure 4.13** et **figure 4.16**) ; ce qui traduit que ce film contient plus de défauts de structure qui influent sur la mobilité et la concentration des porteurs de charge, et par conséquent l'augmentation de la résistivité. Le film recuit pendant 30 min montre la résistivité la plus faible, ceci confirme que ce dernier est moins stressé. Au delà de 30 min de recuit, nous constatons une augmentation légère de la résistivité malgré l'augmentation de la taille des cristallites avec le temps de recuit dans cette région.

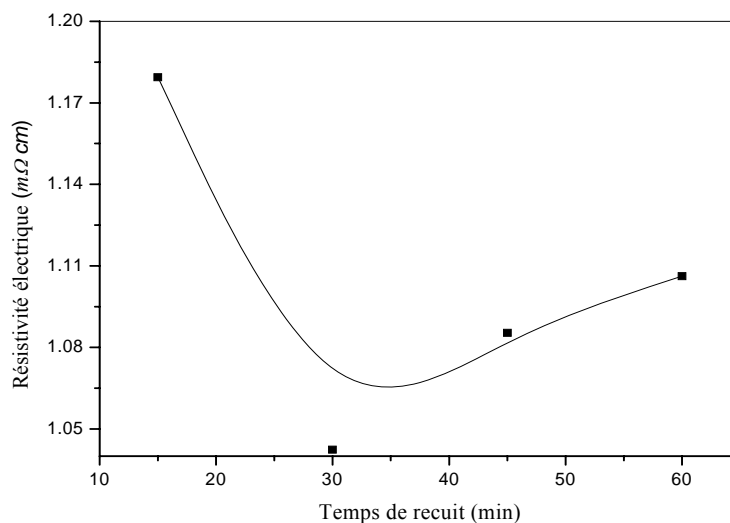


Figure 4.22 : L'évolution de la résistivité électrique ρ en fonction du temps de recuit.

Nous notons que les valeurs de la résistivité obtenues sont faibles, et elles sont adéquates pour les applications photovoltaïques.

Bouabid *et al.* ont étudié les effets des paramètres de dépôt et de recuit thermique sur les propriétés des couches $CuInSe_2$ élaborées par l'électrodéposition. Ils ont mesuré une résistivité électrique des couches de l'ordre de $10 \Omega cm$, 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 [131]. Béchiri *et al.*, ont élaboré des couches $CuInSe_2$ par coévaporation, et ils ont mesuré une résistivité de l'ordre de $0.03 \Omega cm$. De leur côté, ceci est expliqué par deux phénomènes physiques : soit les films élaborés sont des semiconducteurs dégénérés, soit la formation de la phase $CuInSe_2$ est accompagnée par la formation des phases métalliques ou quasi-métalliques dans les joints de grains [132].

Ashour *et al.* [133] ont étudié l'effet de la température de recuit ainsi que le temps de recuit sur les propriétés des couches $CuInSe_2$. 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

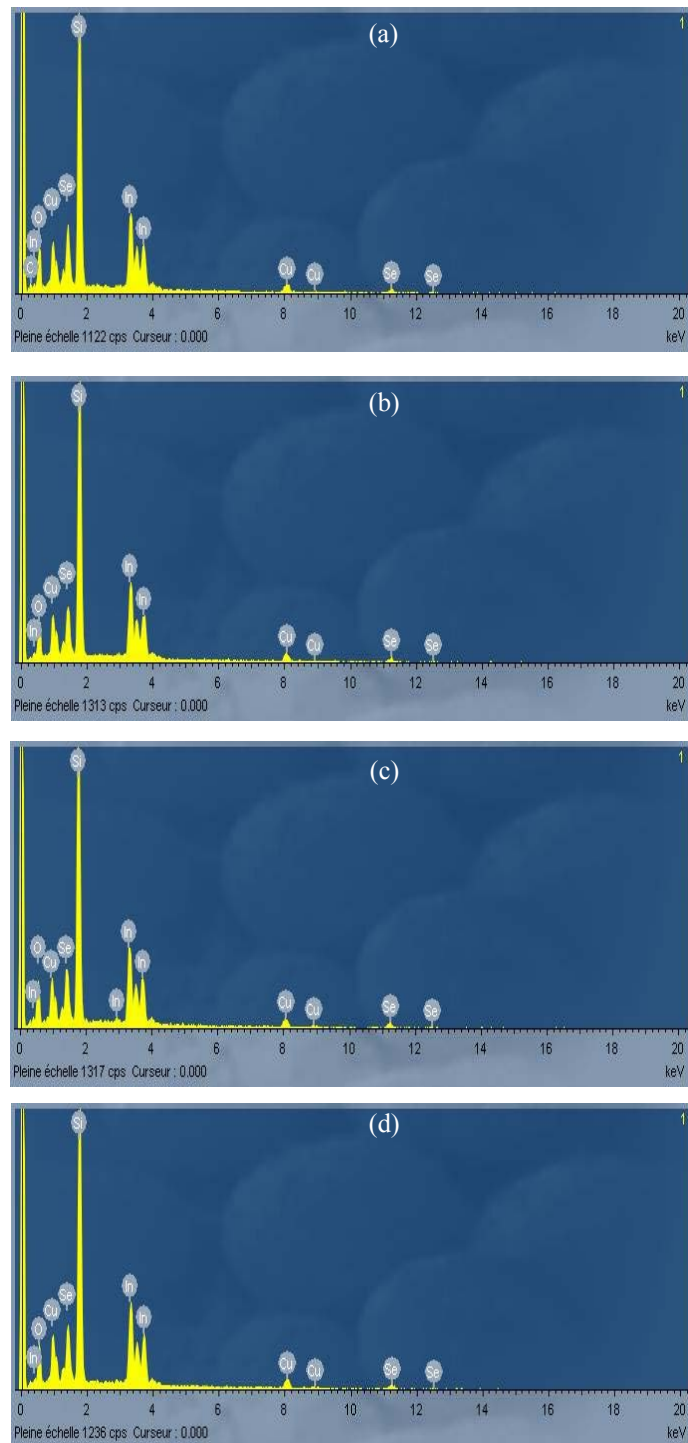


Figure 4.23 : Spectres EDS des couches élaborées pour différents temps de recuit, (a) : 15 min, (b) : 30 min, (c) : 45 min et (d) : 60 min.

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 eV.

A des températures élevées, Seto [134] constate que le transport est effectué par l'émission thermoïonique à travers les joints de grains.

Dans notre travail, nous avons confirmé la présence d'oxygène dans les films par la spectrométrie par dispersion d'énergie EDS (**figure 4.23**). On rappelle que l'équipement de cette analyse est combiné avec le microscope électronique à balayage. Il faut rappeler également que la présence d'oxygène peut se provenir du substrat (*ITO*).

La caractérisation des films élaborés montre que le film recuit durant 45 min présente des propriétés optimales pour la production des couches $CuInSe_2$ pour la fabrication de la couche absorbante des cellules solaires.

4.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du temps de recuit sur les propriétés structurale, morphologique, optique et électrique des couches $CuInSe_2$.

Notons qu'avant les traitements thermiques, les spectres des couches montrent uniquement la phase *ITO* et les couches élaborées sont amorphes. Après recuit sous atmosphère d'argon à 300 °C durant 15 , 30 , 45 et 60 min la phase tétragonale du $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite est obtenue pour tous les films. La caractérisation par DRX montre l'orientation préférentielle suivant l'axe [112] des films élaborés quelque soit le temps de recuit.

La taille des cristallites des films est une fonction croissante du temps de recuit. Le film recuit pendant 45 min présente une meilleure cristallinité, un taux d'orientation préférentielle suivant l'axe [112] plus élevé et un gap optique de l'ordre de 1.09 eV. Ce film présente les conditions optimales pour l'élaboration de la couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires à base des couches minces.

PARTIE 3

EFFET DE LA COMPOSITION DU BAIN ÉLECTROLYTIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES CuInSe_2

4.3.1 Introduction

Dans cette troisième partie de ce chapitre, nous allons étudier l'effet des taux molaires $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ et $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right)$ dans la solution électrolytique sur les propriétés fondamentales des couches CuInSe_2 .

Dans cette optique, nous avons élaboré une série d'échantillons avec des compositions électrolytiques différentes.

Dans la première série, nous fixons le rapport $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ à une valeur égale à 0.25 et le rapport $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right)$ prend deux valeurs : 0.4 et 0.8. Dans la seconde série, nous fixons le rapport $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ à une valeur égale à 0.5 et le rapport $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right)$ dans les solutions prend deux autres valeurs : 0.6 et 1.33. La composition molaire des bains électrolytiques utilisés pour l'élaboration des films est rassemblée dans le **tableau 3.1**. Les échantillons élaborés sont déposés à la température ambiante, à une tension de -7 V, et sans aucune agitation mécanique. Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à une température de 300 °C durant 30 min.

4.3.2 Résultats de caractérisation

4.3.2.1 Caractérisation structurale

Les spectres de diffractions des rayons X des échantillons élaborés, avant recuit, pour les deux valeurs du rapport $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$, et pour différents taux $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}\right)$, sont représentés sur la **figure 4.24** et **figure 4.25**.

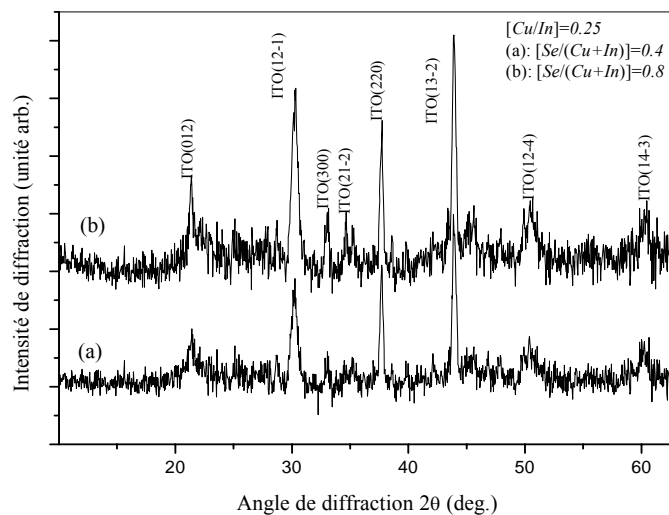


Figure 4.24 : Spectres DRX avant recuit des couches Cu-In-Se déposées sur des substrats de l'ITO pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25$ et pour (a): $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.4$ et (b): $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.8$

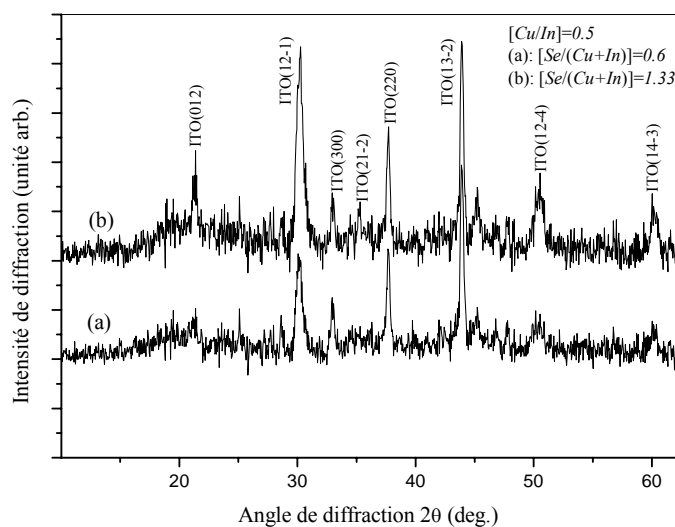


Figure 4.25 : Spectres DRX avant recuit des couches Cu-In-Se déposées sur des substrats de l'ITO pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5$ et pour (a): $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6$ et (b): $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33$

Sur ces quatre spectres, nous observons l'apparition de huit raies situées à $2\theta \approx 21.35, 30.20, 33.09, 35.42, 37.75, 43.90, 50.51$ et 60.02 . Ces pics correspondent aux plans réticulaires $(012), (12\bar{1}), (300), (21\bar{2}), (220), (13\bar{2}), (12\bar{4})$ et $(14\bar{3})$ de l'ITO. Donc, indépendamment de la composition électrolytique, autrement dit des rapports $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu+In}\right)$, les films préparés sont amorphe et les spectres de diffraction montrent uniquement la phase ITO.

Les spectres DRX des échantillons élaborés, pour les deux valeurs du rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, après recuit sous atmosphère d'argon à $300\text{ }^\circ\text{C}$ durant 30 min , sont représentés sur la **figure 4.26** et **figure 4.27**.

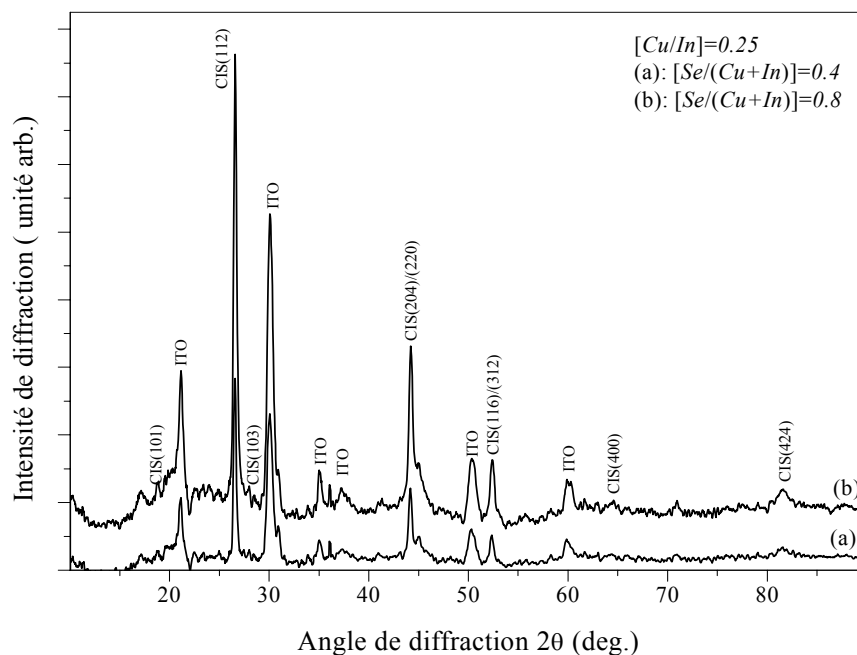


Figure 4.26 : Spectres DRX des couches $CuInSe_2$ après recuit déposées sur des substrats de l'ITO pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25$ et pour (a): $\left(\frac{Se}{Cu+In}\right) = 0.4$ et (b): $\left(\frac{Se}{Cu+In}\right) = 0.8$

Nous notons, qu'après les recuits thermiques, tous les spectres de diffraction montrent les raies les plus intenses du substrat *ITO* situées aux mêmes positions indiquées ci-dessus.

L'ensemble de ces spectres de diffraction (**figure 4.26** et **figure 4.27**), montrent également des raies situées à $2\theta \approx 17.10^\circ$, 26.66° , 27.66° , 44.3° , 52.5° , 64.34° et 81.66° . Ces derniers pics correspondent aux pics les plus intenses de la phase tétragonale de $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite [30]. Ils correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants : (101) , (112) , (103) , $(204)/(220)$, $(116)/(312)$, (400) et (424) . Comme il était le cas pour les deux premières séries, il apparaît très nettement que le pic correspondant aux plans (112) , est le plus intense.

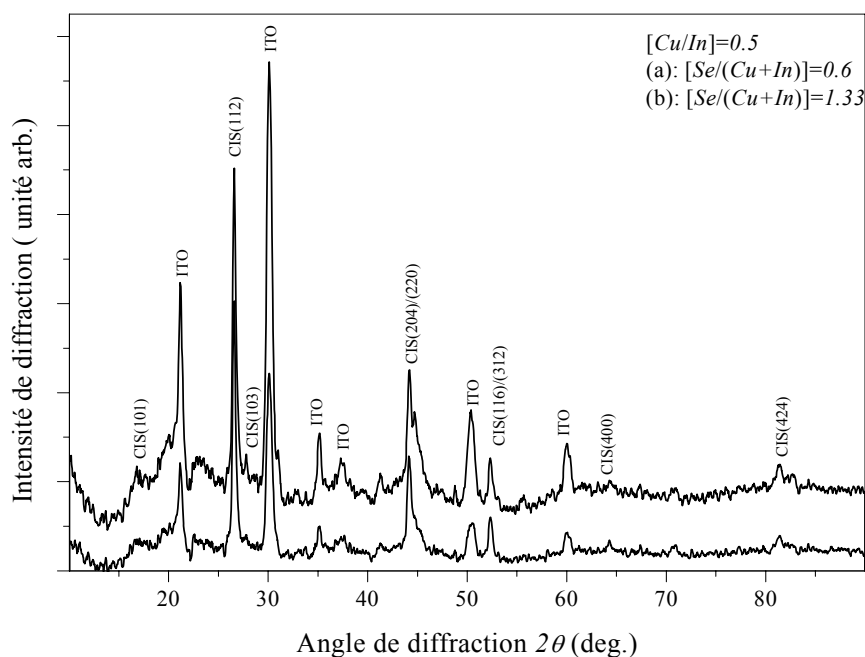


Figure 4.27 : Spectres DRX des couches $CuInSe_2$ après recuit déposées sur des substrats de l'*ITO*

pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5$ et pour (a): $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6$ et (b): $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33$

Pour cela, et en se basant sur l'équation (3.5), nous calculons le coefficient de texturation $R_{I(112)}$ des couches réalisées pour les différents valeurs des taux $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le **tableau 4.2**. Toutes ces valeurs sont supérieures à 0.3, ce qui confirme que les couches élaborées ont tous un axe d'orientation préférentielle de croissance suivant la direction [112]. Nous n'avons pas remarqué un changement du taux $R_{I(112)}$ en fonction des taux molaires, c'est-à-dire que ces derniers n'influent pratiquement pas sur la texturation des films élaborés.

Donc la caractérisation structurale des films nous permet de conclure que pour les deux valeurs du rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, les couches élaborées présentent la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite avec [112] comme axe d'orientation préférentielle de croissance.

La largeur à mi-hauteur FWHM ainsi que la distance interréticulaire des plans réticulaires (112) ; respectivement notées $\beta_{exp}(112)$ et d_{112} , pour les différentes conditions de préparation des échantillons, sont récapitulées dans le **tableau 4.2**.

Les valeurs de d_{112} obtenues sont proches de celle donnée dans la carte JCPDS N° : 40-1487 [30] qui est égale à 3.351 \AA , et aussi avec celles publiées dans la littérature [7,123]. D'autre part, à partir de ces valeurs, nous constatons que d_{112} n'est pas beaucoup affectées par le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ mais elle décroît avec le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ pour les deux valeurs de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, d_{112} passe de 3.354 à 3.347 et de 3.352 à 3.341 \AA pour $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ variant de 0.4 à 0.8 et de 0.6 à 1.33 .

On remarque aussi que pour une valeur fixe de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, la distance interréticulaire d_{112} est inversement proportionnelle à $\beta_{exp}(112)$.

Les résultats du calcul de la taille des cristallites par l'équation (3.6) sont également récapitulés dans le **tableau 4.2**. Pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ fixe la taille des cristallites diminue avec le taux molaire du sélénium au cuivre et indium $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

Terasako *et al.* [135] ont étudié l'effet du taux $\left(\frac{In}{Cu + In}\right)$ sur les propriétés structurale et optique des couches minces de $CuInSe_2$ préparées par la technique spray pyrolysis, et ils ont trouvé que les paramètres cristallins des films diminuent avec l'augmentation de la valeur de $\left(\frac{In}{Cu + In}\right)$. Ils ont observé également un déplacement du pic (112) de $2\theta = 26.63^\circ$ à $2\theta = 26.93^\circ$ pour une variation de $\left(\frac{In}{Cu + In}\right)$ de 0.54 à 0.78. Ils ont observé une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant aux plans réticulaires (112) en fonction du $\left(\frac{In}{Cu + In}\right)$, ils expliquent cette augmentation par les fluctuations spatiales des constituants des films.

4.3.2.2 Caractérisation morphologique

Sur la **figure 4.28**, nous avons représenté les images du MEB des échantillons déposés avec un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ égal à 0.25, et pour deux différentes valeurs de $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$; (a) : 0.4 et (b) : 0.8.

La surface du film déposé à partir de l'électrolyte (a) est constituée de grains uniformes avec une taille de l'ordre de 150 nm, et il présente une structure compacte et dense. La surface du film déposé à partir du bain (b) montre un fond contenant des petits grains homogènes sur lesquelles sont distribués relativement des gros grains avec une taille de l'ordre de 1 μm .

Sur la **figure 4.29**, nous avons rapporté les images du MEB des échantillons déposés avec un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ égal à 0.5, et pour deux différentes valeurs de $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$; (a) : 0.6 et (b) : 1.33.

Le film déposé à partir du bain (c) montre une distribution des grains plus homogène, avec une taille moyenne de 0.3 μm .

La surface du film déposé du bain électrolytique (d) montre un fond dense et homogène constitué de petits grains, sur ce fond sont distribués des grains brillants avec un diamètre de 1 μm .

Bindu *et al.* [63] ont étudié l'effet du taux $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ sur les propriétés des couches $CuInSe_2$ élaborées.

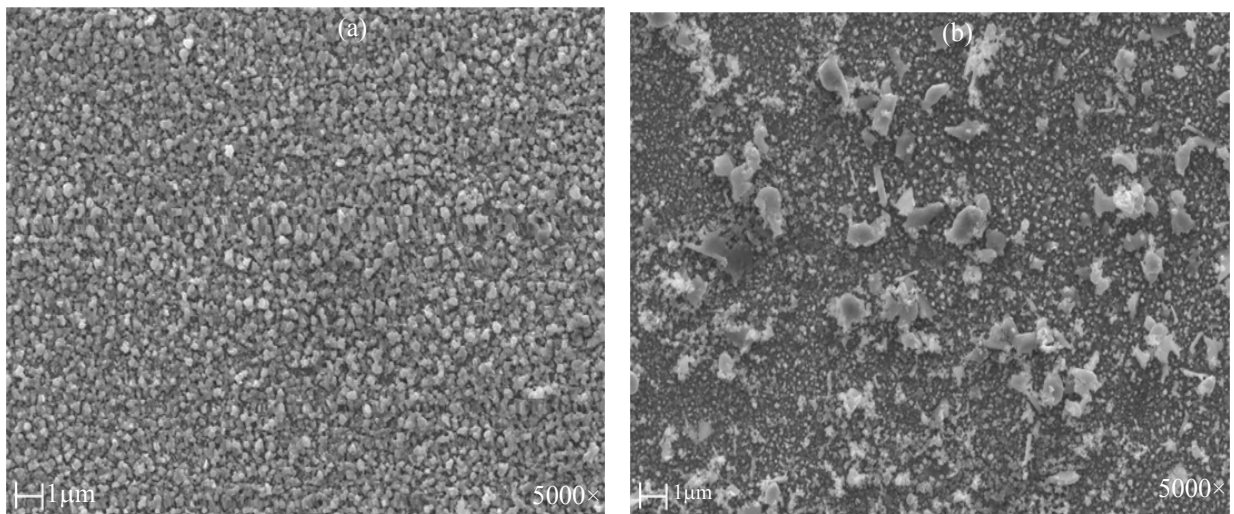


Figure 4.28 : Les images du MEB des couches $CuInSe_2$ déposées sur des substrats de l'*ITO* pour un taux de

$$\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25 \text{ et pour (a): } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.4 \text{ et (b): } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.8$$

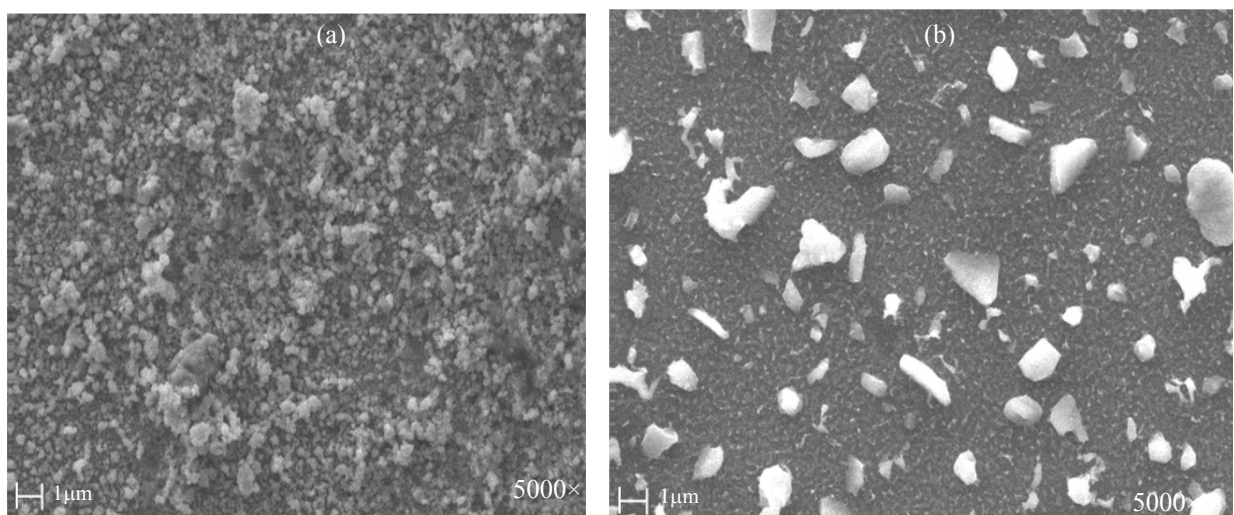


Figure 4.29 : Les images du MEB des couches $CuInSe_2$ déposées sur des substrats de l'*ITO* pour un

$$\text{taux de } \left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5 \text{ et pour (a): } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6 \text{ et (b): } \left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33$$

Ils ont déposé les couches *Cu-In* par évaporation thermique, puis ils ont déposé le sélénium par voie sol-gel. Après la caractérisation, ils ont montré que la taille moyenne des grains est une fonction croissante du taux $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, elle atteint son maximum pour une valeur de $1.6 \mu m$.

4.3.2.3 Caractérisation optique

Comme nous avons cité dans le chapitre précédent, le $CuInSe_2$ est un semiconducteur à gap direct, donc on peut estimer son gap à partir de l'extrapolation de la courbe qui présente les évolutions de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. Les résultats obtenus sont rapportés dans le **tableau 4.2**.

Pour les deux valeurs du rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$; 0.25 et 0.50 , nous avons rapporté sur les **figures 4.30** et **4.31**, l'évolutions de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les quatre valeurs de $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

D'après ces résultats, nous constatons que le gap optique (**tableau 4.2**) des couches élaborées est sensiblement affecté par l'augmentation du rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, mais il est largement affecté par le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$, car pour une valeur de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ qui varie de 0.25 à 0.50 , le gap optique passe respectivement de 1.08 à $1.12 eV$ et de 1.08 à $1.14 eV$. D'autre part, pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ fixe, le gap optique augmente avec le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

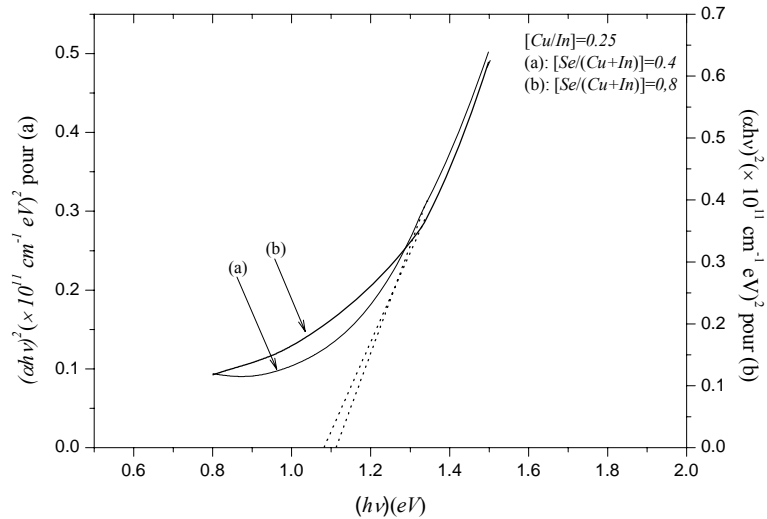


Figure 4.30 : Variation de $(ahv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation (hv) des couches élaborées après un recuit à 300 °C pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25$ et pour (a): $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.4$ et (b) $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.8$

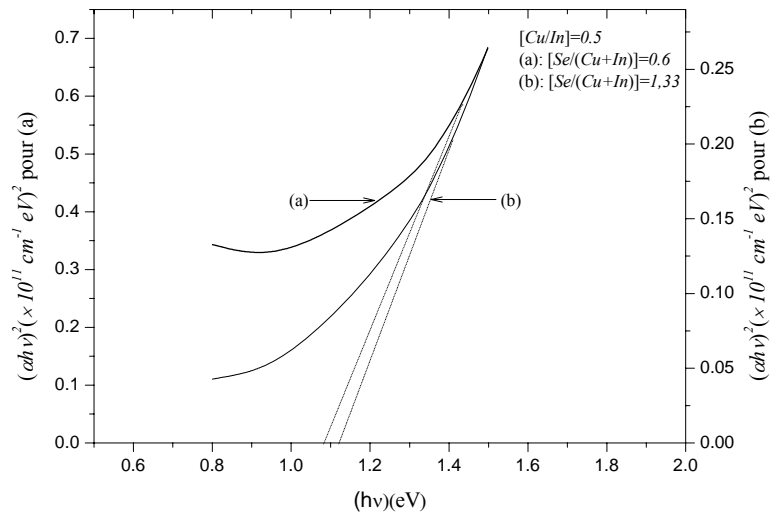


Figure 4.31 : Variation de $(ahv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation (hv) des couches élaborées après un recuit à 300 °C pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5$ et pour (a): $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6$ et (b) : $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33$

Tableau 4.2 : Le taux de texturation $R_{I(112)}$, la distance interréticulaire d_{122} des plans (112), la largeur à mi-hauteur $\beta_{exp}(112)$, la taille des cristallites G_s , le gap optique E_g , la résistivité électrique ρ en fonction des rapports $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et

$$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right).$$

	$\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25$		$\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5$	
	$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.4$	$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.8$	$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 0.6$	$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) = 1.33$
$R_{I(112)}$	0.68	0.65	0.64	0.56
$d_{112} (\text{Å})$	3.354	3.347	3.352	3.341
$\beta_{exp}(112)$	0.3083	0.378	0.3447	0.4946
Taille des cristallites G_s (Å)	344	256	322	138
Le gap optique E_g (eV)	1.084	1.122	1.082	1.139
Résistivité ρ ($m\Omega$ cm)	1.92	1.94	2.58	1.46

Nous notons aussi que les valeurs du gap obtenues sont en bonne concordance avec celles publiées dans la littérature, et que ces valeurs sont inférieures à l'énergie d'absorption du spectre solaire qui est de l'ordre de 1.4 eV .

Terasako *et al.* [135] ont trouvé un gap optique E_g égal à 1.22 eV , pour des valeurs $\left(\frac{In}{Cu + In}\right)$ comprises entre 0.54 et 0.67 , mais il augmente de 1.22 eV à 1.36 eV quand $\left(\frac{In}{Cu + In}\right)$ passe de 0.67 à 0.78 . Alors que, Bindu *et al.* [63] ont constaté que le gap optique E_g des films élaborés est une fonction décroissante du taux $\left(\frac{Cu}{In}\right)$.

4.3.2.4 Caractérisation électrique

Les résultats de mesure de la résistivité électrique sont également récapitulés dans le **tableau 4.2**.

On remarque que pour $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25$, la résistivité électrique est faiblement affectée par le changement du rapport de sélénium au cuivre et indium.

Et pour $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5$, la résistivité décroît de 2.5 à $1.4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ quand le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ passe de 0.6 à 1.33 ; cette allure est semblable à celle du gap optique. Cette diminution est accompagnée par une diminution de la taille des cristallites dans cette région, qui conduit normalement à l'augmentation de la concentration des défauts notamment les joints de grains et les dislocations.

Bindu *et al.*[63] ont prouvé que la concentration des porteurs de charges ainsi que la conductivité électrique augmentent avec l'augmentation du rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$.

Donglin *et al.* [136] ont déposé, sur des substrats de molybdène *Mo*, des couches $Cu(In,Ga)Se_2$ par l'électrodéposition utilisant ainsi un système à trois électrodes. Dans ce travail, ils ont étudié l'effet de la composition du bain électrolytique sur la microstructure et les propriétés électriques des films. Pour des taux $\left(\frac{Cu}{In + Ga}\right)$ qui varient entre 0.43 à 0.89 , ils ont obtenu des couches avec une conduction de type n, une conductivité et une concentration des électrons qui varient respectivement de $49.63 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à $64.56 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ et de 8.026×10^{17} à $1.487 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, la mobilité varie de 271 à $386 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ils constatent également que la conductivité électrique des films est une fonction croissante du taux $\left(\frac{Cu}{In + Ga}\right)$.

Moharram *et al.* [59] ont élaboré des couches minces de $CuInSe_2$ par la méthode de co-évaporation de $Cu-In-Se$, ils ont noté que la résistivité électrique est largement affectée par le taux $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, elle varie entre 10^{-6} et $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ pour un taux qui passe de 0.66 à 1.58 . Les films ayant une concentration de *Se* qui dépasse 45% sont de type p. Ils ont détecté aussi la formation d'une phase secondaire Cu_2Se . Les lacunes de cuivre et d'indium V_{Cu} V_{In} sont des centres accepteurs dans le $CuInSe_2$. Les interstitielles de sélénium (I_{Se}) sont des centres accepteurs profonds et V_{Cu} est un centre accepteur peu profond.

Il est bien claire maintenant que les propriétés électriques du $CuInSe_2$ sont fortement affectées par sa composition atomique, spécialement par le rapport entre les atomes de cuivre et d'indium $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, ainsi que les conditions expérimentales de sa croissance [137-139].

4.3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons élaboré une série d'échantillons à partir de quatre solutions aqueuses différentes. Dans la première série, nous avons fixé le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ à une valeur égale à 0.25 et le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ a pris deux valeurs 0.4 et 0.8. En seconde partie, nous avons fixé le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ à une valeur égale à 0.5, et le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ dans les solutions a pris deux autres valeurs : 0.6 et 1.33. Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à 300 °C durant 30 min.

La caractérisation structurale nous a confirmé que les films réalisé présentent la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite avec [112] comme une orientation préférentielle de croissance.

Nous avons constaté que d_{112} n'est pas beaucoup affectée par le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, et elle décroît avec le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$, pour les deux valeurs de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$.

Pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ fixe, la taille des cristallites diminue avec le taux molaire du sélénium au cuivre et indium $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

Nous avons remarqué que le gap optique des couches élaborées est sensiblement affecté par l'augmentation du $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, mais il est largement affecté par le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

Pour $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.25$, la résistivité électrique est faiblement influencée par le changement du rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$, mais elle diminue en fonction de ce dernier rapport pour $\left(\frac{Cu}{In}\right) = 0.5$.

PARTIE 4

EFFET DE LA RÉSISTANCE CARRÉE DU SUBSTRAT SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES CuInSe_2

4.4.1 Introduction

Comme il a été noté dans la procédure expérimentale, nous avons élaboré trois couches de CuInSe_2 sur trois différents types d'*ITO*. Ces substrats sont différents entre eux par la résistance carrée R_{\square} (8, 15 et 20 Ω/\square). Dans cette partie, les films déposés sur l'*ITO* avec 8, 15 et 20 Ω/\square sont respectivement notés film A, film B et film C. La solution électrolytique utilisée pour élaborer ces couches est constituée de 10 mM de chlorure (II) de cuivre (CuCl_2), 40 mM de chlorure d'indium (InCl_3) et 20 mM de dioxyde de sélénium (SeO_2). Ces composants sont dilués dans l'eau désionisée. Les couches sont déposées à une tension de -7 V, à une température ambiante et sans aucune agitation mécanique. Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à une température de 300 °C durant 30 min.

4.4.2 Caractérisation des films

4.4.2.1 Caractérisation structurale

Sur les **figures 4.32 (a-c)** et **4.33 (a-c)**, nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X en fonction de la résistance carrée de l'*ITO* avant et après recuit respectivement. Dans les deux figures, (a), (b) et (c) correspondent respectivement à 8 Ω/\square , 15 Ω/\square et 20 Ω/\square .

Avant recuit (**figure 4.32 (a-c)**), nous notons que les spectres de diffraction pour les trois types de l'*ITO* montrent uniquement les pics les plus intenses de la phase *ITO*, et la phase CuInSe_2 est complètement absente. Ces pics sont situés à $2\theta \approx 21.26^\circ$, 30.22° , 35.26° , 37.65° , 50.5° et 60.3° correspondant respectivement aux plans réticulaires (012) , (003) , $(21\bar{2})$, (220) , $(12\bar{4})$ et $(14\bar{3})$ d'après la carte JCPDS, N° : 88-0773. Donc, on constate qu'indépendamment de la résistance carrée du substrat, les couches déposées sont amorphes.

Après recuit (**figure 4.33 (a-c)**), les spectres de diffraction des rayons X, et en plus des pics qui correspondent aux raies caractéristiques de l'*ITO*, montrent de nouveaux pics situés à $2\theta \approx 17.10$, 26.66° , 27.66° , 44.3° , 52.5° , 64.34° et 81.66° . Ces derniers pics correspondent aux pics les plus

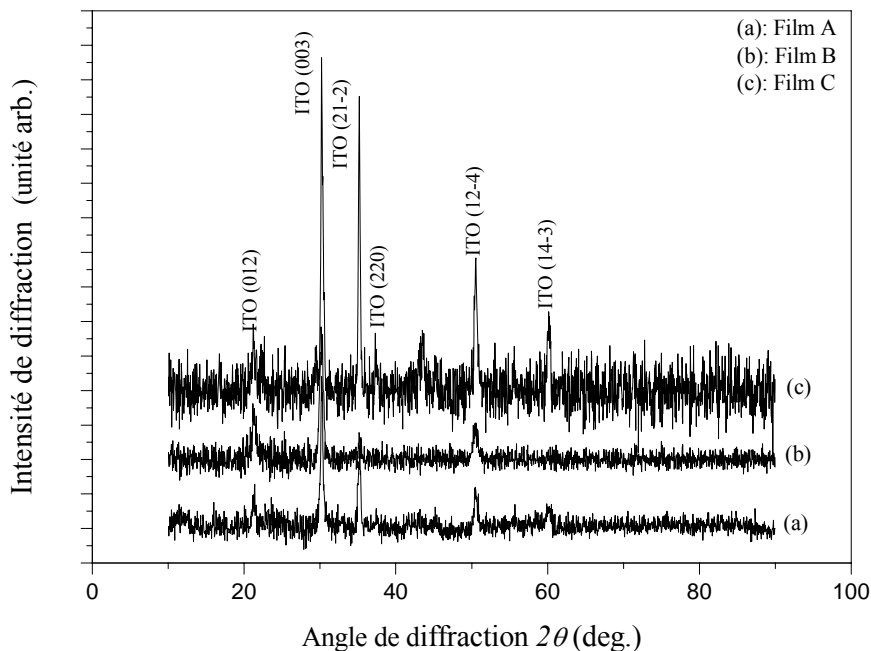


Figure 4.32 : Spectres DRX avant recuit des couches élaborées sur des substrats avec différentes résistance carrée (a): Film A ($8 \Omega/\square$), (b): Film B ($15 \Omega/\square$) et (c): Film C ($20 \Omega/\square$).

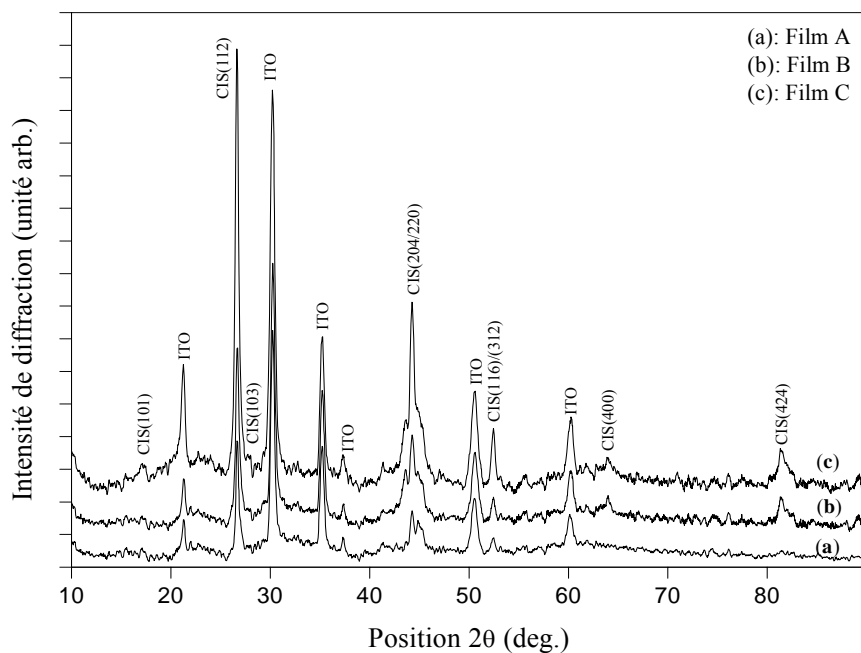


Figure 4.33 : Spectres DRX après recuit des couches $CuInSe_2$ déposées sur des substrats de l'*ITO* en fonction de la résistance carrée de l'*ITO* (a): Film A ($8 \Omega/\square$), (b) : Film B ($15 \Omega/\square$) et (c): Film C ($20 \Omega/\square$).

intenses donnés dans le fichier JCPDS (carte N° : 40-1487) [30] pour le $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite. Ils correspondent respectivement aux plans réticulaires suivant : (101) , (112) , (103) , $(204)/(220)$, $(116)/(312)$, (400) et (424) . Donc, indépendamment de la résistance carrée du substrat, les films A, B et C présentent la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite, avec $[112]$ comme axe d'orientation préférentielle. Le pic qui correspond aux plans réticulaires (112) du film C, déposé sur le substrat qui a la résistance la plus élevée, présente l'intensité la plus élevée et la largeur à mi-hauteur la plus étroite.

Nous avons utilisé l'équation (3.5) pour calculer le taux de texturation des couches pour les plans (112) . Les résultats de calcul sont présentés sur la **figure 4.34** pour différentes valeurs de résistance carrée de l'*ITO*. Toutes les valeurs obtenues sont supérieures à 0.3, ce qui confirme que $[112]$ est l'axe d'orientation préférentielle. Cet axe de croissance de l'absorbeur $CuInSe_2$ pour les cellules solaires permet l'obtention des hautes efficacités [140,141]. On remarque d'un autre côté que le film B présente le taux de texturation le plus faible pour une valeur de 0.61.

La distance interréticulaire d_{112} est calculée à partir de l'équation (3.2), elle est égale à 3.340, 3.338 et 3.347 Å pour les films A, B et C respectivement. Ces valeurs sont en bonne concordance avec la valeur donnée par la carte JCPDS (d_{112} (40-1487) = 3.3510 Å) [30]. La différence entre les distances interréticulaires d_{112} est traduite par le déplacement de la position du pic le plus intense (112) par rapport à celui donné dans la carte JCPDS (**figure 4.35**).

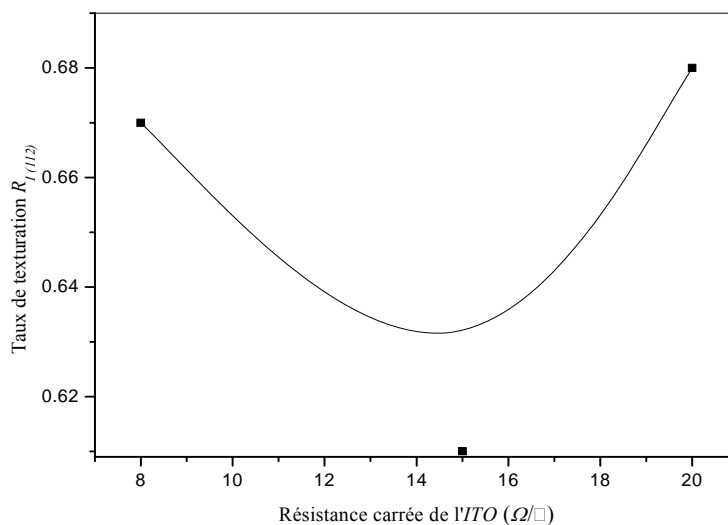


Figure 4.34 : Évolution du taux de texturation en fonction de la résistance carrée de l'*ITO*

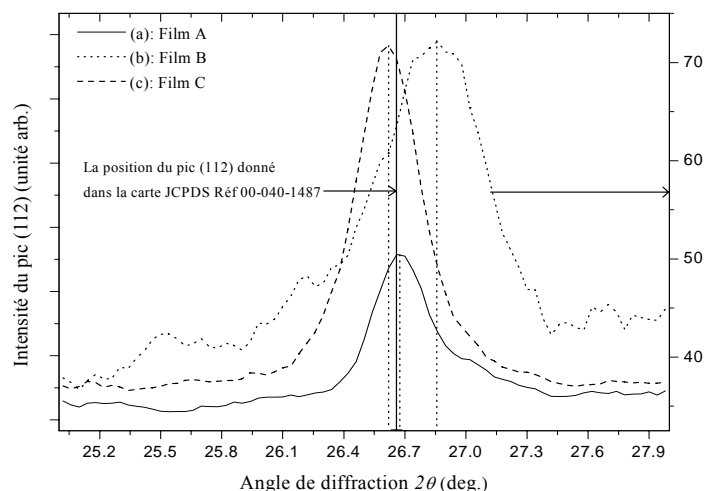


Figure 4.35 : Position du pic (112) pour différentes résistances carrées de l'ITO;
(a) : Film A ($8 \Omega/\square$), (b): Film B ($15 \Omega/\square$) et (c): Film C ($20 \Omega/\square$).

Nous avons utilisé l'équation (3.5) pour calculer le taux de texturation des couches, Il est égal à 0.67, 0.61 et 0.68 pour les films A, B et C respectivement. Ceci montre que le pic (112) présente une orientation préférentielle pour la croissance des couches $CuInSe_2$ [140]. Cet axe de croissance de l'absorbeur $CuInSe_2$ pour les cellules solaires permet l'obtention des hautes efficacités [141]. Le pic qui correspond aux plans réticulaires (112) du film C, déposé sur le substrat qui a la résistance la plus élevée, présente l'intensité la plus élevée et la largeur à mi-hauteur la plus étroite. Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites en utilisant la formule de Scherrer. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **tableau 4.3**. On remarque que la taille des cristallites est une fonction également de la résistance du substrat, elle est plus élevée pour le film A (le film déposé sur le substrat qui a la plus moindre résistance).

4.4.2.2 Caractérisation morphologique

Les spectres de l'analyse X (EDS) ainsi que les images du MEB des films A, B et C sont respectivement représentées sur la **figure 4.36 (a-c)**. Tous les films exhibent une surface lisse, homogène et dense. La surface du film A montre des particules distribuées régulièrement avec une taille de $0.5 \mu m$. Egalement, la surface du film C présente des grains isolés avec une taille uniforme d'environ $150 nm$.

Les spectres EDS montrent la présence des éléments constituant la matrice $CuInSe_2$ avec des intensités différentes. La présence d'oxygène provient probablement du substrat.

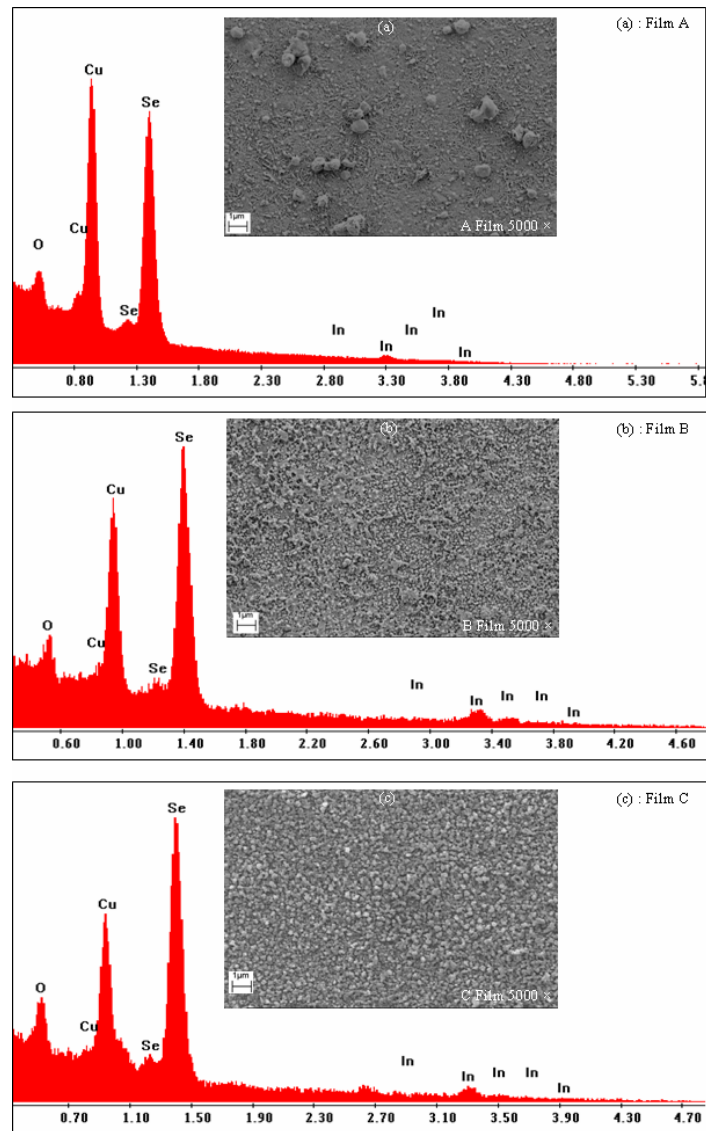


Figure 4.36 : Les spectres EDS et les images MEB des couches $CuInSe_2$ déposées sur des substrats de l'ITO pour différentes résistance carrée (a) : Film A ($8 \Omega/\square$), (b) : Film B ($15 \Omega/\square$) et (c) : Film C ($20 \Omega/\square$).

4.4.2.3 Caractérisation optique

Rappelons que le $CuInSe_2$ est un semiconducteur à gap direct. Donc on peut estimer son gap optique E_g par la présentation de l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation $(h\nu)$. Nous obtenons une droite, l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses permet de déterminer E_g .

La courbe qui présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ est illustrée sur la **figure 4.37**. L'augmentation du carré du coefficient d'absorption observé pour des énergies d'irradiation supérieures à 1 eV , correspond au gap optique des couches élaborées, c'est-à-dire aux transition électronique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

De la **figure 4.37**, on calcule le gap optique E_g des films A, B et C en fonction de la résistance carrée de l'*ITO*. Les résultats sont rapportés sur la **figure 4.38**, à partir de cette figure, nous remarquons que le gap des films élaborés est une fonction décroissante de la résistance carrée de l'*ITO*, sa vitesse de décroissance est relativement plus élevée pour les faibles résistances carrées de l'*ITO*.

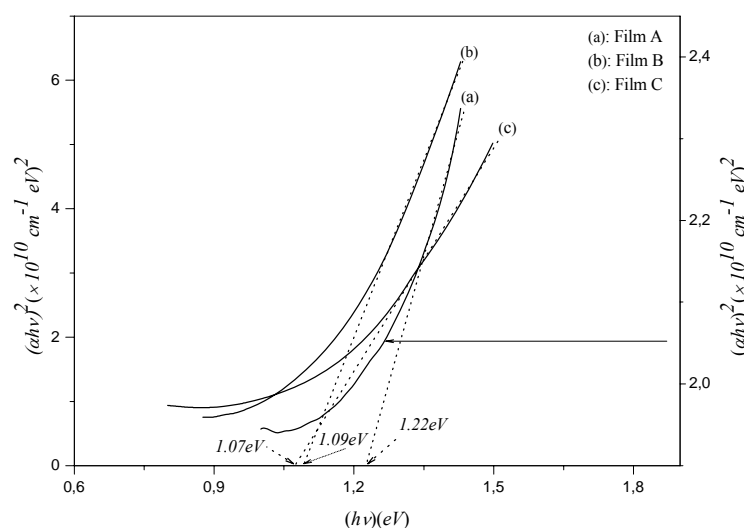


Figure 4.37 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation $(h\nu)$ pour différentes résistances carrées de l'*ITO*.

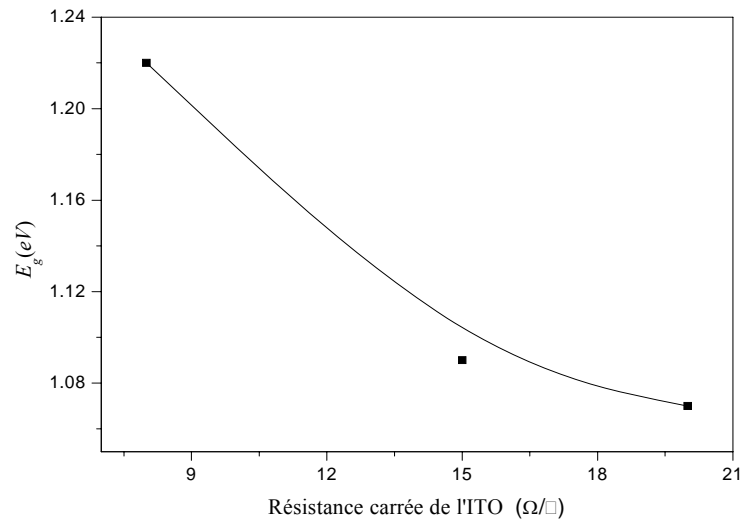


Figure 4.38 : Le gap optique E_g en fonction de la résistance carrée de l'ITO.

Tableau. 4.3 : La résistivité électrique des couches $CuInSe_2$ et la taille des cristallites en fonction de la résistance carrée de l'ITO.

Résistance carrée de l'ITO (Ω/\square)	8	15	20
Taille des cristallites G_s (Å)	272	165	240
Résistivité du $CuInSe_2$ ($m\Omega cm$)	1.04	3.63	1.94

Nous notons aussi, que l'ensemble des valeurs de E_g est inférieur à la valeur optimale du spectre solaire qui est de l'ordre de 1.4 eV . Ces valeurs sont en bonne concordance avec les valeurs publiées dans la littérature ; nous citons Calixto *et al.* [142], Kois *et al.*[143] et Huang *et al.* [144], ont trouvé respectivement les valeurs suivantes : 1.05 , 1.1 et 1.18 eV . Cependant, les valeurs obtenues sont inférieures aux valeurs qui ont été trouvées par d'autres groupes de recherche Tembhurkar *et al.* [145] et Joiet *et al.* [146].

4.4.2.4 Caractérisation électrique

L'évolution de la résistivité électrique des films élaborés en fonction de la résistance carrée de l'*ITO* est récapitulée dans le **tableau 4.3**.

Nous constatons que la résistivité électrique est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Machlin [147] a trouvé que la diminution de la taille des grains est responsable de la formation des joints de grains et d'autres défauts qui piègent les porteurs de charges et par conséquent la diminution de la mobilité et la concentration des porteurs de charges d'une part et l'augmentation de la résistivité électrique d'autre part.

4.4.3 Conclusion

Trois échantillons ont été préparés sur des substrats de l'*ITO* avec des résistances carrées égales à 8 , 15 et $20 \Omega/\square$. Avant recuit, les couches déposées, indépendamment de la résistance carrée du substrat, sont amorphes. Après les traitements thermiques, les films présentent la structure polycristalline de la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite avec $[112]$ comme axe préféré pour la croissance.

Le pic qui correspond aux plans réticulaires (112) du film déposé sur le substrat à qui la résistance carrée la plus élevée, présente l'intensité la plus élevée et la largeur à mi-hauteur la plus étroite. Le gap optique des films décroît avec l'augmentation de la résistance carrée de l'*ITO*. La résistivité électrique des couches élaborées est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Ceci peut nous conduire à conclure que la nature du substrat influe sur le transport à travers son influence sur la taille des cristallites.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'un des principaux obstacles rencontrés pour que le photovoltaïque devienne plus populaire est le coût du Watt produit par le photovoltaïque. Il n'est pas encore concurrentiel à celui de l'électricité produite par les méthodes conventionnelles. Depuis plus de quarante ans, la course des différents groupes de recherches et de sociétés vers la diminution du prix du watt d'électricité produite par le photovoltaïque, conduit au développement de nouveaux matériaux semiconducteurs, considérés actuellement comme matériaux promoteurs pour les applications photovoltaïques. Parmi ces candidats, la couche mince de diséléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite. Par rapport au silicium, les cellules solaires à base de ce semiconducteur permettraient une efficacité élevée, une excellente stabilité, une excellente résistance aux irradiations, une durée de vie élevée. Des efforts sont employés pour développer de nouvelles techniques pour déposer ce semiconducteur. Vu ses avantages, notamment sa facilité à mettre au point, la simplicité de son équipement, l'électrodépôt est parmi les méthodes les plus fécondes et les plus sollicitées pour élaborer les couches minces. Pour cela, notre choix pour élaborer des films $CuInSe_2$ a été porté sur cette technique. Ce choix a été dicté par la nécessité de fabriquer des couches minces $CuInSe_2$ avec des faibles coûts et avec des propriétés répondants aux critères photovoltaïques. Et afin d'éviter la contamination du bain électrolytique par la troisième électrode et par conséquent, la dégradation des performances de la cellule solaire, nous avons déposé nos films en utilisant deux électrodes : l'anode (en platine) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain (*ITO*) déposé sur du verre comme cathode.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au développement de la technique d'électrodéposition ainsi que l'élaboration et la caractérisation des couches minces de diséléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$ obtenus par cette méthode. Pour la préparation des solutions de départ, nous avons utilisé le chlorure (II) de cuivre $CuCl_2$, le chlorure d'indium $InCl_3$ et le dioxyde de sélénium SeO_2 dissous dans l'eau désionisé. Les dépôts ont été effectués à température ambiante, sans aucune agitation et la cellule électrolytique a été laissée ouverte.

Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à une température fixée à 300 °C. L'effet de quatre paramètres expérimentaux sur les propriétés des couches a été étudié; à savoir la tension de dépôt, le temps de recuit, la composition chimique du bain électrolytique et la résistance carrée du substrat. Après leur élaboration, les films ont subi une série de caractérisation électrique, morphologique, optique et électrique respectivement en utilisant, le diffractomètre des rayons X, le microscope électronique à balayage, le spectrophotomètre UV-Visible et la quatre pointes.

Au début, quatre échantillons ont été élaborés à partir d'une solution qui contienne 10 mM de chlorure (II) de cuivre, 40 mM de chlorure d'indium et 20 mM de dioxyde de sélénium. Ces échantillons ont été déposés à une tension de - 4, - 6, - 7 et -8 V.

Après les recuits thermiques durant 30 min, le film déposé à - 4 V montre les deux raies les plus intenses, caractéristiques de la phase $CuInSe_2$ sous sa structure sphalérite. La phase tétragonale du $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite a été obtenue pour les films déposés à - 6, - 7 et - 8 V.

La taille des cristallites des films qui présente la phase chalcopyrite du $CuInSe_2$ est une fonction décroissante de la tension de déposition. Le film déposé à -7 V présente une meilleure cristallinité, un taux de texturation suivant l'axe [112] plus élevé et un gap optique de l'ordre de 1.09 eV. Ce film présente la tension optimale pour élaborer la couche absorbante $CuInSe_2$ utilisée dans la fabrication des cellules solaires à base des couches minces.

Quatre échantillons ont été également élaborés, à partir d'une solution aqueuse qui contient 10 mM de chlorure (II) de cuivre ($CuCl_2$), 40 mM de chlorure d'indium ($InCl_3$) et 20 mM de dioxyde de sélénium (SeO_2). Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à une température de 300 °C durant 15, 30, 45 et 60 min.

La caractérisation DRX montre qu'après le recuit, les films présentent la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite avec [112] comme axe de croissance préférée. Nous constatons que la taille des cristallites est une fonction croissante du temps de recuit, et elle varie de 195 à 515 Å, et que les gaps optiques des films recuit durant 15 et 30 min sont élevés. Ceci est dû probablement à la formation des phases secondaires; à savoir la phase In_2Se_3 et $InSe$. La résistivité électrique varie entre 1.04×10^{-3} et $1.8 \times 10^{-3} \Omega cm$, et elle est moins faible pour le film recuit durant 30 min.

Quatre autres échantillons ont été élaborés, à partir de différentes solutions aqueuses. D'abord, nous avons fixé le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ à une valeur égale à 0.25 et le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ a pris deux valeurs différentes 0.4 et 0.8. En second lieu nous avons fixé le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ à une valeur égale à 0.5 et le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$ dans les solutions a pris deux autres valeurs 0.6 et 1.33.

Nous avons obtenu la phases chalcopyrite, pour les quatre échantillons.

Nous avons constaté que, d_{112} n'est pas beaucoup affectées par le rapport $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ et elle décroît avec le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$, pour les deux valeurs de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$.

Pour un taux de $\left(\frac{Cu}{In}\right)$ fixe, la taille des cristallites diminue avec le taux molaire du sélénium au cuivre et indium $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

Le gap optique des couches élaborées est sensiblement affecté par l'augmentation du $\left(\frac{Cu}{In}\right)$, mais il est largement affecté par le rapport $\left(\frac{Se}{Cu + In}\right)$.

Enfin, trois échantillons ont été préparés sur des substrats d'*ITO* avec des résistances carrées égales à 8, 15 et 20 Ω/\square . Avant recuit, les couches déposées, indépendamment de la résistivité du substrat sont amorphes, mais après recuit, les films présentent la structure polycristalline de la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite avec [112] comme axe préféré pour la croissance.

Le pic correspondant aux plans (112) du film déposé sur le substrat qui a la résistivité la plus élevée, présente l'intensité la plus élevée et la largeur à mi hauteur la plus étroite. Le gap optique des films décroît avec l'augmentation de la résistance carrée de l'*ITO*. La résistivité électrique des couches élaborées est inversement proportionnelle à la taille des cristallites.

D'après tous ces résultats, nous avons pu évoluer la potentialité de la méthode d'électrodépôt en deux électrodes, pour réaliser des films $CuInSe_2$, présentant des propriétés convenables aux applications photovoltaïques.

RÉFÉRENCES

- [1] M. Kemell, Academic Dissertation, Université de Helsinki, Finland, (2003).
- [2] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl., 7 (1999) 311.
- [3] F.C. Walsh, Trans, Inst. Metal. Finish, 69 (1991) 107.
- [4] D. Barker, F.C. Walsh, Trans. Inst. Metal. Finish, 69 (1991) 158.
- [5] C.R. K. Rao, D.C. Trivedi, Coord. Chem. Rev., 249 (2005) 613.
- [6] S. Bodea, Thèse de Doctorat, Univ. Joseph Fourier- Grenoble 1, France (2000).
- [7] M. Fahoum, F. Chraibi, M. Aggour, A. Ennaoui, Ann. Chim. Sci. Mat., 23 (1998) 373.
- [8] I.M. Dharmadasa, R.P. Burton, M. Simmonds, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 90 (2006) 2191.
- [9] Planète-énergies. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur: <http://www.planete-energies.com/contenu/energie/consommation.html>
- [10] J. Labbé, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France (2006).
- [11] Energies nouvelles. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur: www.energiesnouvelles.free.fr/Sources/fossile_fissile/nucleaire.html.
- [12] Energies nouvelles. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur: http://www.energiesnouvelles.free.fr/Sources/fossile_fissile/charbon.html.
- [13] Energies nouvelles. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur: http://www.energiesnouvelles.free.fr/Sources/fossile_fissile/gaz_naturel.html
- [14] L. Abassi, F. Gaglian, A. Manero, J. Rodriguez, M. Sheeran, Projet de deuxième année, Ecole Nationale des ponts et chaussées (2005).
- [15] Environnement Doctissimo. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur :<http://environnement.doctissimo.fr/economiser-l-energie/energies-renouvelables/solaire-solution-d-avenir.html>
- [16] Ed. Becquerel, C.R. Acad. Sci., 9 (1839) 561.
- [17] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, J. Appl. Phys., 25 (1954) 676.

- [18] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, *Thin Solid Films* 361 (2000) 353.
- [19] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur :
<http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>
- [20] M.A. Green, "Solar Cells", Ed. Prentice Hall (1982).
- [21] F. Abdo, Thèse de Doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) à l'INSA de Lyon, France (2007).
- [22] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, *Critical Rev. in Sol. Stat. and Mater. Sci.*, 30 (2005) 1.
- [23] S.M. Zze, "Physics of Semiconductor Devices", Second ed., John Wiley and Sons, (1981) 807.
- [24] P. Pernet, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne (2000).
- [25] B.V. Roedern, *Proc. of the NCPV and Solar Program Review Meeting* (2003) 552.
- [26] M.A. Contreras, B. Egaas, 353 (1991) 737.
- [27] L. Bechiri, Thèse de Doctorat, Univ. Badji Mokhtar Annaba, Algérie (2004).
- [28] J. Parkes, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire, *Solid State Electron*, 16 (1973) 773.
- [29] J.E. Jaffe, A. Zunger, *J. Phys. and Chem. Sol.*, 64 (2003) 1547.
- [30] Powder Diffraction Files, International Centre for Diffraction Data.
- [31] L.S. Palatnik, E.I. Rogacheva, *Doklady AN SSSR*, 174 (1967) 80.
- [32] M.L. Fearheiley, *Solar Cells*, 16 (1986) 91.
- [33] F. Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy, L.L. Kazmerski, *Proc. 17th IEEE Photovol. specialists Conf.*, IEEE Publishing, New York (1984).
- [34] G. Masse, E. Redjai, *J. Appl. Phys.*, 56 (1984) 1154.
- [35] S. Mora, N. Romeo, *J. Appl. Phys.*, 48 (1997) 4826.
- [36] J. Piekoszewski, J. Loferski, R. Beaulien, J. Beall, B. Roessler, J. Shewchun, *Sol. Energ. Mat.*, 2 (1980) 363.
- [37] O. Tesson, M. Morsli, A. Bonnet, V. Jousseau, L. Cattin, G. Massé, *Optical Materials*, 9 (1998) 511.
- [38] S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, G. Mohan Rao, *Physica B* 365 (2005) 93.
- [39] K.L. Chopra, S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum, New York, (1983) 417.

- [40] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 4059.
- [41] A.N.Y. Samaan, R. Vaidhyanathan, R. Noufi, R.D. Tomlinson, *Solar cells*, 16 (1986) 181.
- [42] D. Cahen, "Ternary and multinary compounds", *Proc. 7th Int. Conf.*, Colorado, Materials Research Society, September (1986) 441.
- [43] V. Chen Yuan, Thèse de Doctorat, Montpellier, France (1987).
- [44] A.F. Fray, P. Lloyd, *Thin Solid Films*, 58 (1979) 29.
- [45] M. Gorska, R. Beaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler, *Sol. Energ. Mat.*, 1 (1979) 313.
- [46] M. Gorska, R. Beaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler, J. Beall, *Sol. Energ. Mat.*, 2 (1980) 343.
- [47] W. Horig, H. Neuman, H. Sobotto, B. Schumann, G. Kuhn, *Thin Solid Films*, 48 (1978) 67.
- [48] S. Isomura, H. Kaneko, S. Tomioka, I. Nakatani, K. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 19 (1980) 23.
- [49] L.Y. Sun, L. L. Kazmerski, A.H. Clark, P.J. Ireland, D.W. Morton, *J. Vac. Sci Technol.*, 15 (1978) 265.
- [50] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev.*, B 29 (1984) 1882.
- [51] A. Aschour, A.A.S. Akl, A.A. Ramadan, K. Abd El-Hady, *Thin Solid Films*, 467 (2004) 300.
- [52] J.H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, *Thin Solid Films*, 301 (1997) 115.
- [53] B. Eisener, M. Wagner, D. Wolf, G. Muller, *J. Cryst. Growth*, 198-199 (1999) 321.
- [54] J.I. Pankove, "Optical Processin Semiconductors", Dover, NewYork (1971).
- [55] Y.P. Varshni, *Physica*, 34 (1967) 149.
- [56] J.L. Xu, X.F. Yao, J.Y. Feng, *Sol. Energ. Mat. Sol C.*, 73 (2002) 203.
- [57] J.G. Albornoz, S.M. Wasim, *Mater. Lett.*, 37 (1998) 107.
- [58] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 63 (2000) 335.
- [59] A.H. Moharram, M.M. Hafiz, A. Salem, *Appl. Sur. Sci.*, 172 (2001) 61.
- [60] C. Rincon, R. Marquez, *J. Phys. Chem. of Sol.*, 60 (1999) 1865.
- [61] J. Parkes, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire, *J. Cryst. Growth*, 20 (1973) 315.
- [62] H. Takenoshita, T. Nakau, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981) 1333.
- [63] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 79 (2003) 67.

- [64] H. M. Moller, "Semiconductors for Solar Cells, Artech", Boston (1993).
- [65] 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.
- [66] L. Stolt, M. Bodegard, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W. Schock, *Proc. 11th Euro., Photov. Solar Energ. Conf., Montoux Harwood Academic Chur., Switzerland* (1993) 20.
- [67] 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.
- [68] C.F. Gay, R.R. Potter, D.P. Tanner, B.E. Anspaugh, *Proc. 17th IEEE Photov. Spec. Conf.* (1984) 151.
- [69] J.F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lusso, K. Fezzaa, F. Boisivon, J. Vedel, D. Lincot, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 7293.
- [70] C. Guillen, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1994) 225.
- [71] A.N.Y. Samaan, I.S. Al-Saffar, S.M. Wasim, A.E. Hill, D.G. Armour, R.D. Tomlinson, *Nuovo Cimento Soc., Ital. Fis.*, 2D (1983) 1784.
- [72] T. Nakada, K. Migita, S. Niki, A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) 4715.
- [73] A. Ricaud, *Techniques de l'Ingénieur*, D 3 940, 1.
- [74] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer, G.Z. Storer, *Anorg. Allgem. Chem.*, 271 (1953) 153.
- [75] B.M. Basol, V.K. Kapur, R.C. Kullberg, 9th Ann. Rev. Meet. SERI/CP-213-3495, Lakewood, Co, (1989) 73.
- [76] B.M. Basol, V.K. Kapur, A. Halani, C. Leidholm, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 29 (1993) 163.
- [77] I.H. Choi, P.Y. Yu, *Current Appl. Phys.*, 9 (2009) 151.
- [78] H. Tayaa, Thèse de Doctorat, Univ. Toulouse, France (1992).
- [79] K. Ouzaouit, Thèse de Doctorat, Univ. Sud Toulon Var en co-tutelle avec l'Univ. Ibn Zohr d'Agadir (2007).
- [80] J.B. Mooney, R.H. Lamoreaux, *Solar Cells*, 16 (1986) 211.
- [81] M.S. Tomar, F.J. Garcia, *Prog. Cryst. Growth Character.*, 4 (1981) 221.
- [82] P.M. Sarro, R.R. Arya, R. Beaulieu, T. Warminski, J.J. Loferski, *Proc. 5th EC Photovol. Solar Energ. Conf., Athens, Octobre* (1983) 901.
- [83] K.T.L. De Silva, W.A.A. Priyantha, J.K.D.S. Jayanetti, B.D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I.M. dharmadasa, *Thin Solid Films*, 382 (2001) 158.

- [84] R.N. Bhattacharya, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2040.
- [85] D. Pottier, G. Maurin, J. Appl. Electrochem., 19 (1989) 361.
- [86] A. Ihlal, K. Bouabid, D. Soubane, M. Nya, O. Ait Taleb-Ali, Y. Amira, A. Outzourhit, G. Nouet, Thin Solid Films, 515 (2007) 5852.
- [87] Y. Ueno, H. Kawai, T. Sugiura, H. Minourai, Thin Solid Films, 157 (1988) 159.
- [88] S.N. Sahu, R. D. L. Kristensen, D. Haneman, Sol. Energ. Mat., 18 (1989) 385.
- [89] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K-O Velthaus, H. W. Schock, Appl. Phys. Lett., 62(6) (1993) 597.
- [90] J.R. Tuttle, T. A. Berens, S.E. Asher, M.A. Contreras, K.R. Ramanathan, H. L. Tennant, R. Bhattacharya, J. Keane, R. Noufi, Proc. 13th EC Photovol. Solar Energ. Conf., Barcelona, (1995) 2131.
- [91] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegård, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H. W. Schock, Proc. 23rd IEEE Photovol. Specialists Conf., Louisville, (1993) 364.
- [92] T. Walter, R. Menner, C. Köble, H. W. Schock, Proc. 12th EC Photovol. Solar Energ. Conf., Amsterdam, (1994) 1755.
- [93] C.H. Huang, J. Phys. and Chem. of Sol., 69 (2008) 330.
- [94] K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane, R. Noufi, Thin Solid Films, 480-481(2005) 499.
- [95] K. Ramanathan, M. Contreras, C. Perkins, S. Asher, F. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, In Progress in Photovol., Research and Application, 11 (2003) 225.
- [96] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, R. Noufi, Prog. Phot. Volt. Res. Appl., 13 (2005) 209.
- [97] W.H. Bloss, J. Kimmererele, F. Pfisterer, H.W.Schock, Conf. Record of 17th IEEE PVSC, (1984) 175.
- [98] L. Zhang, F.D. Jiang, J.Y. Feng, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 80 (2003) 483.
- [99] S. Dennison, J. Mater. Chem, 4 (1994) 41.
- [100] K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Univ. Claude Bernard-Lyon 1, France (2003).
- [101] Wikipedia [En ligne] [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur: http://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_X
- [102] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1972) 102.
- [103] H.H. Chen, Thesis of Master of Science, Florida State University (2006).

- [104] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 364.
- [105] N.C. Halder, C. N. J. Wagner, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 312.
- [106] R.S. Lei, M. P. Wang, M. X. Guo, Z. Li, Q.Y. Dong, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17 (2007) 603.
- [107] P. Scherrer, *Gott. Nachr.*, 2 (1918) 98.
- [108] A. Shah, "Matériaux électronique amorphe", Vol. I et II, Polycopie EPFL/ Uni-NE, Neuchâtel (1993).
- [109] R. Friedfeld, R. P. Raffaele, J. G. Mantovani, *Sol. Energ.*, 58 (1999) 375.
- [110] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc.*, 124 (1834)
- [111] 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. Energ. Mat. Sol. C.*, 57 (1999) 167.
- [112] R.C. Weast (Ed.), *CRC "Handbook of Chemistry and Physics"*, CRC, Boca Raton, FL, (1980).
- [113] J. Gonzalez-Hernandez, P.M. Gorley, P. P. Holrley, O.M. Vartsabyuk, Yu.V. Vorobiev, *Thin Solid Films*, 403-404 (2002) 471.
- [114] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka, N. Tanashi, A. Yoshida, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 50 (1998) 1.
- [115] M.Y. Lai, W.R. Chen, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 82 (2004) 553.
- [116] R. Caballero, C. Guillèn, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 86 (2005) 1.
- [117] M.S. Sadigov, M. Ozkan, E. Bacaksiz, M. Altunbas, A.I. Kopya, *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 4584.
- [118] M. Ortega-Lopez, A. Morales-Acevedo, *Thin Solid Films*, 330 (1998) 96.
- [119] J.C. Berned, L. Assmann, *Vacuum* 59 (2000) 885
- [120] F.O. Adurodija, M.J. Carter, R. Hill, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 40 (1996) 259.
- [121] C. Rincon, C. Bellabarba, *Phys. Rev.*, B 33 (1986) 7160.
- [122] S.M. Firoz Hasan, L. Quadir, Kh.S. Begum, M.A. Subhan, Kh.M. Mannan, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 58 (1999) 349.
- [123] M.L. Fearheiley, K.J. Bachmann, Y.H. Shing, S.A. Vasquez, C.R. Herrington, *J. Elec. Mater.*, 14 (6) (1985).
- [124] 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.
- [125] N. Stratieva, M. Ganchev, I. Tomov, K. Ivanova, K. Kochev, *Thin Solid Films*, 311 (1997) 101.

- [126] F. Chraïbi, M. Fahoume, A. Ennaoui, J.L.M. Delplancke, *J. Cond. Mater.*, 5 (2004) 188.
- [127] W. Hörig, H. Neumann, H.J. Höbler, G. Kühn, *Phys. Status Solidi, B* 80 (1977) K21.
- [128] M. Wagner, D. M. Hofmann, I. Dirnstorfer, *Phys. Status Solidi, A* 168 (1998) 153.
- [129] A. Ashour, *Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 17 (2006) 629
- [130] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 82 (2004) 553.
- [131] K. Bouabid, A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit, E.L. Ameziane, *Thin Solid Films*, 488 (2005) 62.
- [132] L. Béchiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi, G. Nouet, *Rev. Energ. Ren. Valorisation*, (1999) 33.
- [133] A. Ashour, A.A. Akl, A. A. Ramadan, K. Abd El-Hady, *J. Mater. Sci.: Mater. in Elec.*, 16 (2005) 599.
- [134] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 5247.
- [135] T. Terasako, Y. Uno, T. Kariya and S. Shirakata, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 90 (2006) 262.
- [136] X. Donglin, X. Man, L. Jianzhuang, Z. Xiujuan, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 1875.
- [137] A.N. Tiwari, S. Blumier, K. Kessler, V. Zelezny, H. Zogg, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 2299.
- [138] S. Niki, A. Yamada, R. Hunger, P.J. Fons, K. Iwata, K. Matsubara, A. Nishio, H. Nakanishi, *J. Cryst. Growth*, 237-239 (2002) 1993.
- [139] D. Liao, A. Rockett, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 1978.
- [140] Dhananjay, J. Nagaraju, S.B. Krupanidhi, *Mater Sci. and Eng.*, B 127 (2006) 12.
- [141] M.D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, P. Ramanathaswamy, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 81 (2004) 379.
- [142] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 59 (1999) 75.
- [143] J. Kois, S. Bereznev, J. Raudoja, E. Mellikov, A. Opik, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 87 (2005) 657.
- [144] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W. R. Chen, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 82 (2004) 553.

- [145] Y.D. Tembhurkar, J. P. Hirde, *Thin Solid Films*, 215 (1992) 65.
- [146] M.C. Joiet, C. Antoniadise and L.D. Laude, *Thin Solid Films*, 126 (1985) 143.
- [147] E.S. Machlin, "Materials Science in Microelectronics II: The Effect of structure on properties in Thin Films", Elsevier, (2006) 4.

Annexe

ANNEXE

PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS DE BASE

Vue ses propriétés physiques à savoir sa transmission optique élevée, sa conductivité électrique, son adhérence au substrat et sa dureté très élevée, nous avons choisi les couches de l'oxyde de l'indium dopé à l'étain (noté ITO comme abréviation de Indium tin oxyde) comme cathode pour déposer les couches $CuInSe_2$. Les solutions utilisées durant notre travail ont été obtenues par dissolution du chlorure (II) de cuivre ($CuCl_2$), du chlorure d'indium ($InCl_3$) et du dioxyde de sélénium (SeO_2) dans l'eau désionisée. Dans ce qui suit nous allons donner un bref aperçu sur les propriétés physique et chimique, les techniques d'élaboration et les domaines d'utilisation de chaque élément cité ci-dessus.

1. Oxyde d'Indium-Etain (ITO)

1.1 Définition

L'oxyde d'indium - étain (ou *oxyde d'indium dopé à l'étain* ou *ITO* pour l'appellation anglaise : *indium tin oxide*) est un mélange d'oxyde d'indium (III) (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (IV) (SnO_2), dans la proportion massique typique de 90 % du premier et 10 % du second [1]. Ce composé est incolore et transparent en couches minces, de jaunâtre à gris sous forme massique.

1.2 Propriétés physiques

La caractéristique principale de l'oxyde d'indium dopé à l'étain est sa combinaison de conductivité électrique et de transparence optique. L'*ITO* présente une transmission optique de plus de 80 % dans le visible combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge. Cependant, un compromis doit être atteint lors du dépôt de films, l'augmentation de

la concentration des porteurs de charges induisant une hausse de conductivité du matériau, mais une perte de sa transparence. Enfin les films d'*ITO* sont inertes chimiquement et généralement caractérisés par une bonne adhérence au substrat ainsi que par une dureté élevée.

1.3 Spectre de diffraction des rayons X de l'*ITO*

Le spectre de diffraction des rayons X, ainsi que la liste des pics du spectre de l'*ITO* sont présentés respectivement sur la **figure A.1**, et le **tableau A. 1**.

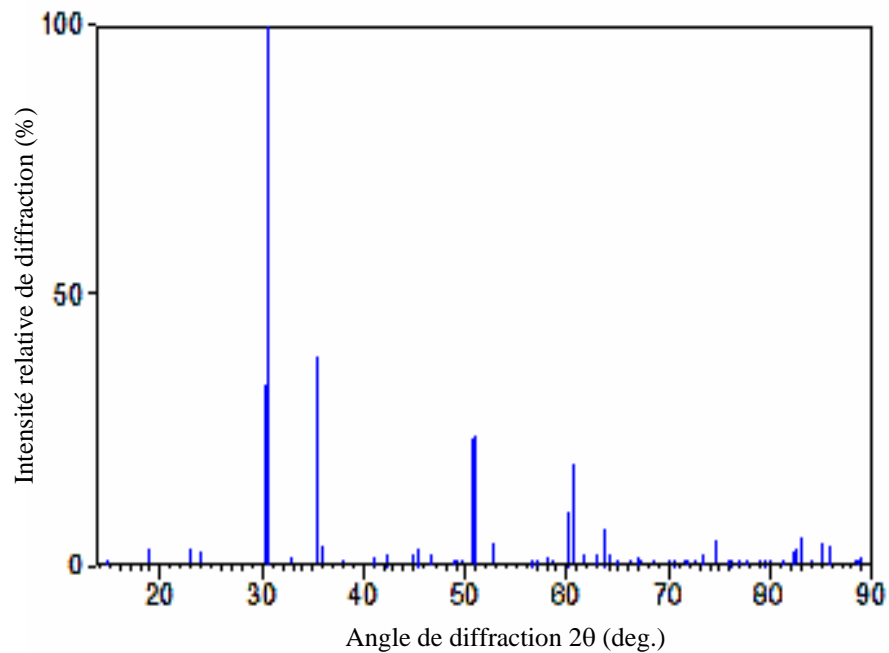


Figure A. 1: Le spectre de diffraction des rayons X pour l'*ITO* donné dans la carte JCPDS N° :088-07735 [2].

Tableau A. 1: Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour l'ITO donné dans la carte N° : 088-0773, (*hkl*): les indices de Miller, *d*: les distances interréticulaires en Å, 2θ la position des pics et *Int.*: l'intensité relative des pics, la longueur d'onde d'irradiation est $\lambda_{Cu K\alpha}=1.54051 \text{ \AA}$. [2]

N°.	h	k	l	d (Å)	2θ (deg.)	Int. (%)	N°.	h	k	l	d (Å)	2θ (deg.)	Int. (%)
1	1	0	1	6.01480	14.716	0.1							
2	1	1	0	4.73020	18.744	3.2							
3	0	1	2	3.89628	22.805	3.0							
4	0	2	1	3.71816	23.913	2.6							
5	0	0	3	2.95280	30.244	33.5							
6	1	2	-1	2.92318	30.557	100.0							
7	3	0	0	2.73098	32.766	1.5							
8	2	1	-2	2.53789	35.338	38.6							
9	1	1	-3	2.50482	35.821	3.4							
10	2	2	0	2.36510	38.015	0.7							
11	3	1	-1	2.20105	40.971	1.5							
12	1	0	4	2.13787	42.239	1.7							
13	1	3	-2	2.02177	44.792	1.7							
14	3	0	3	2.00493	45.189	3.0							
15	4	0	1	1.99559	45.412	2.1							
16	0	2	4	1.94814	46.582	1.7							
17	0	4	2	1.85908	48.956	0.2							
18	2	2	-3	1.84596	49.327	0.3							
19	2	3	-1	1.83866	49.536	1.0							
20	1	2	-4	1.80135	50.634	23.6							
21	1	4	0	1.78785	51.043	23.9							
22	3	2	-2	1.73024	52.872	4.0							
23	2	0	5	1.62612	56.550	0.2							
24	0	5	1	1.61126	57.119	0.3							
25	3	1	-4	1.58597	58.116	1.4							
26	3	3	0	1.57673	58.490	0.7							
27	2	1	-5	1.53778	60.121	10.0							
28	1	4	-3	1.52936	60.487	18.2							
29	4	2	-1	1.52520	60.669	18.4							
30	4	0	4	1.50370	61.630	2.0							
31	0	0	6	1.47640	62.898	1.9							
32	2	4	-2	1.46159	63.610	6.6							
							33	1	5	-1	1.45161	64.099	1.7
							34	2	3	-4	1.43303	65.032	0.3
							35	1	1	-6	1.40935	66.263	0.8
							36	1	3	-5	1.39645	66.955	1.5
							37	3	3	3	1.39086	67.260	0.7
							38	6	0	0	1.36549	68.682	0.1
							39	0	4	5	1.33996	70.181	0.2
							40	4	3	1	1.33161	70.686	0.1
							41	0	5	4	1.31723	71.576	0.7
							42	2	5	0	1.31192	71.911	0.5
							43	3	0	6	1.29876	72.755	0.6
							44	3	2	-5	1.28923	73.380	1.9
							45	4	2	-4	1.26895	74.751	4.5
							46	2	2	-6	1.25241	75.912	0.1
							47	1	0	7	1.25065	76.038	0.1
							48	0	6	3	1.23939	76.854	0.6
							49	1	6	1	1.23717	77.017	0.6
							50	1	5	-4	1.22561	77.880	0.8
							51	0	2	7	1.20911	79.149	0.5
							52	6	1	2	1.20249	79.671	0.5
							53	2	5	-3	1.19891	79.957	1.3
							54	4	4	0	1.18255	81.293	0.6
							55	1	2	-7	1.17144	82.229	2.4
							56	2	4	5	1.16585	82.710	2.8
							57	7	0	1	1.16034	83.189	4.8
							58	3	4	-4	1.15079	84.036	0.2
							59	1	4	-6	1.13841	85.164	3.8
							60	0	7	2	1.13158	85.801	3.5
							61	3	1	-7	1.10559	88.331	0.6
							62	2	6	2	1.10053	88.844	0.1
							63	4	4	3	1.09779	89.124	1.3

1.4 Techniques d'élaboration

Les couches d'*ITO* sont le plus souvent déposées sur des surfaces par évaporation par faisceau d'électrons, dépôt physique par phase vapeur ou autres techniques de dépôt par vaporisation.

En raison du coût et de la quantité limitée disponible d'indium, de la fragilité et du manque de flexibilité des couches minces d'*ITO*, et du vide requis et onéreux pour le dépôt des couches, des alternatives sont recherchées ; les enrobages de nanotubes de carbone conducteurs figurent ainsi dans les perspectives possibles pour ce remplacement. Des couches de PEDOT ou de PEDOT-PSS sont déjà utilisées bien qu'elles se dégradent lorsqu'elles sont exposées aux radiations ultraviolettes entre autres défauts. D'autres remplaçants possibles sont les oxydes de zinc dopés à l'aluminium

1.5 Utilisations

Les couches d'*ITO* sont principalement utilisés comme enrobage transparent conducteur pour les écrans à cristaux liquides, les dispositifs d'écrans plats, les écrans à plasma, les écrans tactiles, ainsi que pour des applications liées aux encres électroniques, des OLEDs, des cellules photovoltaïques, des dépôts antistatiques et de blindage contre les interférences électromagnétiques. Les couches *ITO* sont aussi utilisées pour des enrobages optiques, et plus particulièrement des recouvrements réflecteurs pour l'infrarouge pour les verres architecturaux, automobiles et des lampes à vapeur de sodium. D'autres utilisations incluent les détecteurs de gaz, les enrobages anti-reflets, et les réflecteurs de Bragg pour lasers VCSEL.

Les films minces en *ITO* utilisés comme jauges de contrainte peuvent opérer jusqu'à des températures de 1 400 °C et peuvent être utilisés dans des environnements hostiles comme les turbines à gaz, les moteurs d'avions ou de fusée.

2. L'Indium

2.1 Définition

L'indium a été découvert par Ferdinand Reich et Hieronimus Theodor Richter (DE) en 1863 [3]. Étymologie du nom: l'analyse spectroscopique de cet élément présente une raie indigo, d'ou le nom indium. L'indium est un métal gris-banc, très rare, très mou. Il ne réagit ni avec l'air, ni avec l'eau, mais il réagit avec les acides. Ce métal peut s'enflammer et brûler. L'indium se trouve dans certains minerais de zinc. Il est utilisé pour enrober des roulements à grande vitesse et dans les

alliages pour abaisser le point de fusion d'autres métaux. De petites quantités sont utilisées pour les objets dentaires et l'électronique des semiconducteurs.

Symbole chimique : *In*, Nombre atomique : 49, Groupe : 13, Période: 5, Configuration électronique : $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^1$, Nombre d'oxydation : +3, Électronégativité : 1.78, Rayon atomique : 162.6 pm, Masse atomique relatives : 114.818 ± 0.003 .

2.2 Structure cristalline et données cristallographiques

Sa structure est Tétragonale à volume centré. Les dimensions de la cellule unitaire/pm:

$a=325.30 \text{ \AA}$, $c=495.55 \text{ \AA}$.

2.3 Propriétés physiques

Densité / $g \text{ dm}^{-3}$: 7310 (298 K); 7032 (m.p.).

Volume molaire / $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$: 15.71 (298 K); 16.33 (m.p.).

Résistivité électrique (20 °C): $8.37 \mu\Omega\text{cm}$.

2.4 Propriétés thermiques

Conductibilité thermique : 81.6 W/(m K) .

Point de fusion : 156.6 °C.

Point d'ébullition : 2072 °C.

Enthalpie de fusion : 3.27 kJ/mol .

Enthalpie d'évaporation : 231.8 kJ/mol .

Chaleur d'atomisation : 243.72 kJ/mol .

2.5 Énergie d'ionisation

Énergie de 1^{er} ionisation: 558.30 kJ/mol .

Énergie de 2^{ème} ionisation: 1820.67 k/mol .

Énergie de 3^{ème} ionisation: 2704.50 kJ/mol .

2.6 Le Chlorure d'Indium

Le chlorure d'indium, $InCl_3$, est formé de cristaux unicolores brillants et hygroscopiques. A l'état liquide, il conduit le courant électrique. A l'état vapeur, il forme l'ion complexe $InCl_6^{-3}$, qui entre dans la composition de selles doubles comme, par exemple, $K_3(InCl_6)$.

2.6.1 Fabrication

En faisant brûler *In* dans un courant de chlorure gazeux.

2.6.2 Utilisation

Augmentation de la luminosité dans les tubes fluorescents.

3. Le Cuivre

3.1 Définition

Depuis la haute antiquité les hommes ont utilisé le cuivre. Étymologie du nom: vient du latin cuprum signifiant île de Chypre [4], réputée pour ses mines de cuivre. Le cuivre est un métal rouge-brun, malléable et ductile. IL ne réagit pas, ni avec l'oxygène de l'air, ni avec l'eau. Sur les surfaces en contact avec l'air il se forme un film verdâtre de carbonate de cuivre. Le cuivre à l'état natif se trouve rarement dans la nature. Généralement on le trouve dans les sulfures tels que la chalcopryrite ($CuFeS_2$), la covelline (CuS), la chalcosine (Cu_2S) ou la cuprite (Cu_2O). Le cuivre est souvent utilisé comme conducteur électrique. On s'en sert pour les conduites d'eau. Ses alliages sont employés en joaillerie et pour les pièces de monnaie.

Nombre atomique : 29, Groupe : 11, Période : 4, Configuration électronique : $[Ar] 3d^{10} 4s^1$,
Nombre d'oxydation : +1 +2, Électronégativité : 1.9, Rayon atomique : 127.8 pm, Masse atomique relatives : 63.546 ± 0.003 .

3.2 Structure cristalline et données cristallographiques

Sa structure cristalline est cubique à face centrée. Les dimensions de la cellule unitaire / pm:
 $a=361.47 \text{ \AA}$.

3.3 Propriétés physiques

Densité / $g \text{ dm}^{-3}$: 8960 (293 K); 7940 (m.p.).

Volume molaire / $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$: 7.09 (293 K) ; 8.00 (m.p.).

Résistivité électrique (20 °C) : 1.673 $\mu\Omega\text{cm}$.

3.4 Propriétés thermiques

Conductibilité thermique : 401 W/(m K).

Point de fusion : 1084.62 °C.

Point d'ébullition : 2562 °C.

Enthalpie de fusion : 13 kJ/mol .

Enthalpie d'évaporation : 306.7 kJ/mol .

Chaleur d'atomisation : 337.15 kJ/mol .

3.5 Énergie d'ionisation

Énergie de 1^{er} ionisation : 745.49 kJ/mol .

Énergie de 2^{ème} ionisation : 1957.93 kJ/mol .

Énergie de 3^{ème} ionisation : 3554.64 kJ/mol .

3.6 Le Chlorure Cuivrique

Le chlorure cuivrique ou Chlorure (II) de Cuivre noté : CuCl_2 , jaune à l'état anhydre, cristallisé, hydraté, en aiguilles vertes. Les sels cuivriques sont bleu ont verts en solution.

4. Le Sélénium

4.1 Définition

Le sélénium a été découvert par Jöns Jacob Berzelius (SE) en 1817 [5]. Étymologie du nom: vient du grec selene signifiant lune. Le sélénium est un métalloïde mou, analogue au soufre. Son aspect est variable: entre celui d'un métal gris et celui d'un verre rouge. Il ne réagit pas avec l'eau. Il brûle dans l'air. Il réagit avec les bases et l'acide nitrique. IL est toxique par inhalation et ingestion. Le sélénium est obtenu à partir du raffinage du plomb, du cuivre et du nickel. Grâce à la lumière le sélénium devient conducteur de l'électricité. Il est utilisé dans les piles photoélectriques, les cameras de TV, la xérographie et comme semiconducteur dans les batteries solaires et les redresseurs. Il colore le verre en rouge.

Nombre atomique: 34, Groupe:16, Période: 4, Configuration électronique : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$,
Nombre d'oxydation:-2 +4 +6, Électronégativité : 2.55, Rayon atomique / pm : 116, Masse atomique relatives : 78.96 ± 0.03 .

4.2 Structure cristalline et données cristallographiques

Sa structure est hexagonale, les dimensions de la cellule unitaire / pm: $a=436.56 \text{ \AA}$, $c=495.90 \text{ \AA}$.

4.3 Propriétés physiques

Densité / g dm^{-3} : 4790 (gris, 293 K); 3987 (*m.p.*).

Volume molaire / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$: 16.48 (gris, 293 K) ; 19.80 (*m.p.*).

Résistivité électrique (20 °C) : 12 $\mu\Omega\text{cm}$.

4.4 Propriétés thermiques

Conductibilité thermique : 2.04 W/(m K).

Point de fusion : 221 °C.

Point d'ébullition : 685 °C.

Enthalpie de fusion : 5.1 kJ/mol.

Enthalpie d'évaporation : 90 kJ/mol.

Chaleur d'atomisation : 226.4 kJ/mol.

4.5 Énergie d'ionisation

Énergie de 1^{er} ionisation : 940.97 kJ mol⁻¹.

Énergie de 2^{ème} ionisation : 2044.54 kJ mol⁻¹.

Énergie de 3^{ème} ionisation : 2973.74 kJ mol⁻¹.

4.6 L'Oxyde de Sélénium

L'oxyde de sélénium le plus important est l'anhydride sélénieux ou le Dioxyde de Sélénium SeO_2 , qui est le produit d'oxydation directe : c'est un solide blanc, qui se dissout dans l'eau en donnant de l'acide sélénieux H_2SeO_3 .

5. Structure sphalérite du CuInSe_2

La structure sphalérite du CuInSe_2 appartient au système cubique à faces centrées, et dans cette structure, les cations sont réparties sur les sites du réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. Rappelons que les propriétés de cette structure ne sont pas adéquates pour les applications photovoltaïques.

Le spectre de diffraction des rayons X, ainsi que la liste des pics du spectre du CuInSe_2 sous sa structure sphalérite sont présentés respectivement sur la **figure A. 2**, et le **tableau A. 2**.

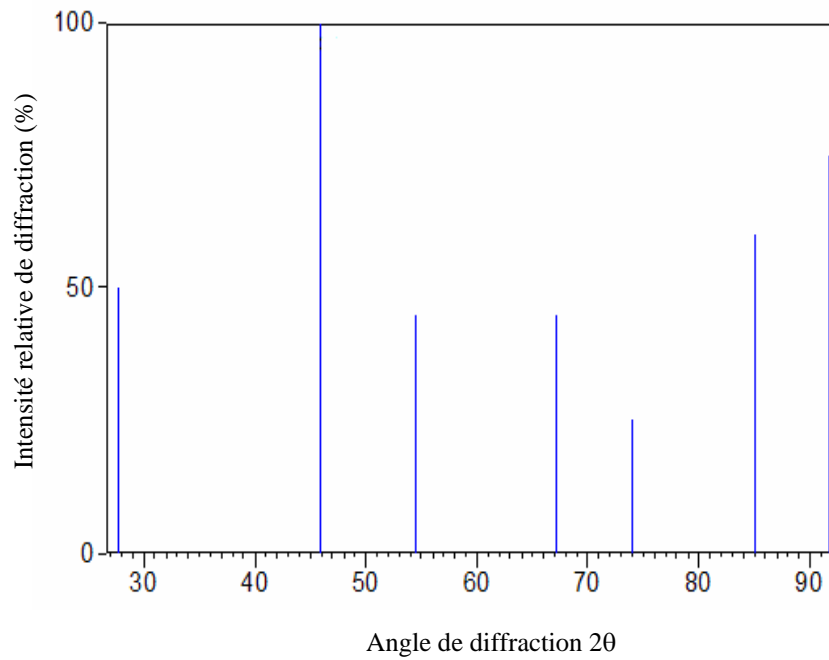


Figure A. 2: Spectre de diffraction des rayons X pour le $CuInSe_2$ sous structure sphalérite donné dans la carte JCPDS N° : 023-0208 [2].

Tableau A.2 : Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour le $CuInSe_2$ donné dans la carte : 023-0208, (hkl) : les indices de Miller, d : les distances interréticulaires en Å , 2θ : la position des pics et $Int.$: est l'intensité relative des pics, la longueur d'onde d'irradiation est $\lambda_{Cu\ K\alpha} = 1.54051 \text{ Å}$ [2].

No.	h	k	l	d (Å)	2θ (deg.)	Int. (%)
1	1	1	1	3.22000	27.681	50.0
2	2	2	0	1.97600	45.888	100.0
3	3	1	1	1.68200	54.512	45.0
4	4	0	0	1.39400	67.089	45.0
5	3	3	1	1.27900	74.065	25.0
6	4	2	2	1.14000	85.017	60.0
7	5	1	1	1.07400	91.652	75.0

RÉFÉRENCES ANNEXE

- [1] Wikipedia [En ligne] [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_d'indium-%C3%A9tain
- [2] Powder Diffraction Files, International Centre for Diffraction Data.
- [3] ktf-split [En ligne] [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/in.html>
- [4] ktf-split [En ligne] [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/cu.html>
- [5] ktf-split [En ligne] [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/se.html>

LISTE DES PUBLICATIONS ET DE COMMUNICATIONS

Publications

1. O. Meglali, **A. Bouraiou** and N. Attaf, "*Characterization of CuInSe₂ thin films elaborated by electrochemical deposition*" Revue des Énergies Renouvelables Vol. 11 N°. 1 (2008) 19 - 24.
2. **A. Bouraiou**, M.S. Aida, E. Tomasella and N. Attaf, "*ITO substrate resistivity effect on the properties of CuInSe₂ deposited using two-electrode system*" J. Mater Sci. 44 (2009) 1241-1244.
3. **A. Bouraiou**, M.S.Aida, A. Mosbah and N. Attaf, "*Annealing time effect on the properties of CuInSe₂ grown by electrodeposition using two electrodes system*" Brazilian Journal of Physics, vol. 39, N°. 3 (2009) 543 – 546.

Communication

1. **A. Bouraiou** and M.S. Aida, "*Deposition potential effect on the proprieties of CuInSe₂ thin films*", The International Conference for Nanotechnology Industris (ICNI_2009), King Saud University, du 05 au 07 Avril 2009.

ITO substrate resistivity effect on the properties of CuInSe₂ deposited using two-electrode system

Assia Bouraiou · M. S. Aida · E. Tomasella ·
N. Attaf

Received: 28 October 2008 / Accepted: 6 January 2009 / Published online: 4 February 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract The purpose of this work is to deposit the CuInSe₂ films on the ITO substrate by electrodeposition technique using a simplified two electrodes system and to investigate the effect of ITO sheet resistance on the fundamental properties of the resulting films. The as deposited films were annealed under argon atmosphere at 300 °C during 30 min. The structural, morphological and electrical properties were characterized respectively by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrical resistivity measurements. The optical band gap of samples was estimated using the optical absorption technique. After annealing, the XRD spectra show diffraction peaks corresponding to the single-phase chalcopyrite CuInSe₂ with (112) as main reflection. The SEM images reveal a homogeneous surface and the estimated grain size was calculated from Scherrer's Equation with (112) peak lay in the range of 165–272 Å. The band gap, E_g , is a decreasing function with the ITO sheet resistance.

Introduction

In the last years, the ternary chalcopyrite CuInSe₂ (CIS), has received considerable attention as one of the most promising materials for thin-film solar cells application. This is owing to its high optical absorption; CIS thin film of about 1- μ m thickness absorbs 90% of the incident sunlight with photon energy greater than its band gap [1], long-term-stability, high conversion efficiencies of 19.5% for lab scale devices (reported by NREL 2006 [2]), and it can be prepared from the semiconductor of the homojunction or heterojunction solar cells [3, 4]. The efficiency of the solar cells based on CuInSe₂ thin films is critically influenced by several parameters such as the elaboration technique, the experimental parameters, the preferred orientation of CuInSe₂ growth layer and substrate properties, etc.

Copper indium diselenide (CIS) has been prepared by various methods like close-spaced vapour transport (CSVT) [5], R.F. sputtering [6–8], three source co-evaporation [9], spray pyrolysis [10], physical vapour deposition [11], electrodeposition [12–17], chemical bath deposition [18], close spaced selenization [19], etc. Considering its advantages, such as low cost, high production, non-vacuum and low-temperature process, electrodeposition is a very useful technique for CIS elaboration [20]. In the literature, there are numerous reports about the film growth by electrodeposition technique using a three electrodes system, but it is also possible to grow CuInSe₂ films using electrodeposition technique with two electrodes system (see the work reported by Dharmadasa et al. [15]).

In this article, we report the effect of the indium tin oxide (ITO) substrate sheet resistance on the fundamental properties of copper indium diselenide CuInSe₂ thin films grown by electrochemical deposition method using two electrodes system.

A. Bouraiou (✉) · M. S. Aida · N. Attaf
Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Département de physique, Université Mentouri-Constantine, Constantine 25000, Alegria
e-mail: a_bouraiou@yahoo.fr

E. Tomasella
Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 6002, Université Clermont-Ferrand (Blaise Pascal), 24 Avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex, France

Experimental

Copper indium diselenide thin films were electrochemically deposited using two electrode cell configurations. The counter electrode was a platinum sheet. The conductive indium tin oxide (ITO) layer coating high-quality glass substrates were used as the working electrode (cathode). The glass substrate is 1.1 mm in thickness.

We have deposited three samples of CIS on the ITO with the following sheet resistance values 8, 15, and 20 Ω/\square . From now, the CIS films deposited on the ITO with 8, 15, and 20 Ω/\square are, respectively, noted as A film, B film, and C film. The electrolyte bath used for the films elaboration consisted of 10 mM copper chloride (CuCl_2), 40 mM indium chloride (InCl_3) and 20 mM selenium oxide (SeO_2) dissolved in de-ionized water. The thin films were deposited at room temperature without stirring and using deposition potential of -7 V. After deposition, the resulting films were submitted to thermal treatment at 300 °C in argon atmosphere. Duration of annealing was 30 min.

To investigate the structural properties of the films, coupled θ – θ X-ray diffraction (XRD) scans were performed in the range of 10–90° using monochromatic $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406$ Å) radiation. A comparison with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) card was done for the identification of the observed peaks. The film morphology was examined by scanning electron microscope SUPRA 55VP-ZEISS type.

Spectral transmittance was recorded using Shimadzu mode UV-3101 spectrophotometer in the wavelength range of 300–1800 nm at room temperature. The films thickness, d , was estimated theoretically using the following formula [21, 22]:

$$d = \frac{1}{nFS} \left(\frac{itM}{\rho} \right) \quad (1)$$

where n is the number of electrons transferred, which was taken as 13 according to the total electrode reaction:



$F = 96,000$ C is Faraday's number, S is the electrode area, i is the applied current, t is the deposition time, $M = 336.28$ g mol $^{-1}$ is the CuInSe_2 molecular weight and $\rho = 5.77$ g cm $^{-3}$ is the CuInSe_2 density [23].

The electrical resistivity measurement was carried out by the four-point probe method.

Results and discussion

Before annealing, the XRD spectra appear only the ITO phase peaks and CuInSe_2 phase is absent in all the samples,

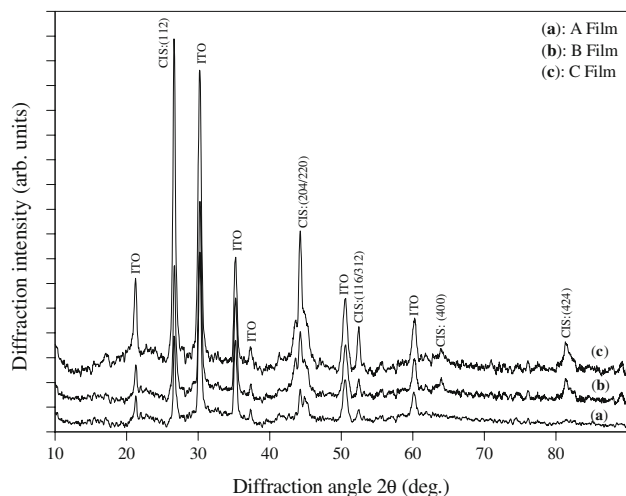


Fig. 1 XRD spectra of CuInSe_2 deposited on different ITO substrates sheet resistance

so the films are amorphous independently of the substrate sheet resistance.

Figure 1 shows the XRD patterns of the annealing samples for different ITO substrate sheet resistances. All the elaborated films are polycrystalline in nature.

As can be seen in this figure, the peaks located at $2\theta \approx 21.26^\circ$, 30.22° , 35.26° , 37.66° , 50.5° and 60.3° correspond to the most intensive peaks of ITO phase. On the other hand, all the spectra appear the peaks located at $2\theta \approx 26.66^\circ$, 44.3° , 52.5° , 64.34° and 81.66° . These last five peaks correspond to most intensive peaks given in the JCPDS card No. 40-1487 for CuInSe_2 phase in its chalcopyrite structure [24]. They are corresponding, respectively, to the (112), (204)/(220), (116)/(312), (400) and (424) planes. So, independent of the substrate sheet resistance, the films present CuInSe_2 phase with a chalcopyrite type structure. According to the Bragg equation, the interplanar spacing of (112) plane (d_{112}) of A, B and C films is, respectively, equal to 3.340, 3.338 and 3.347 Å. These values are in good agreement with that given in JCPDS card ($d_{112} = 3.3422$ Å) [24].

For a measurement of the degree of preferential orientation in the films, we defined the variable R_I as the ratio of intensity of peak (112) to the sum of intensities of all peaks in the X-ray pattern [6].

$$R_I = \frac{I_{(112)}}{\sum_{\text{all peaks}} I_{(hkl)}} \quad (3)$$

where $I_{(hkl)}$ is the intensity of (hkl) peak.

For the three films (A, B and C), it is found that the intensity ratio, R_I , is equal, respectively, to 0.67, 0.61 and 0.68; this shows the high degree of preferred orientation towards the $\langle 112 \rangle$ direction for all the deposited films [25]. This orientation is believed to be beneficial for CuInSe_2

films to be employed for solar energy conversion [5]. The (112) peak of the C film, with the highest sheet resistance, is the most intense and narrowest.

Figure 2a–c includes secondary electron image (SEM) of A, B and C films. All the pictures show a smooth, dense crystal structure and good uniform surface morphology. We noted that the surface of the A film has smooth surface on which are scattered particles with size of about 0.5 μm and the B film presents small and dense crystal structure. The surface of the C film consists of the round grain with uniform size (around 150 nm) and well-defined boundaries.

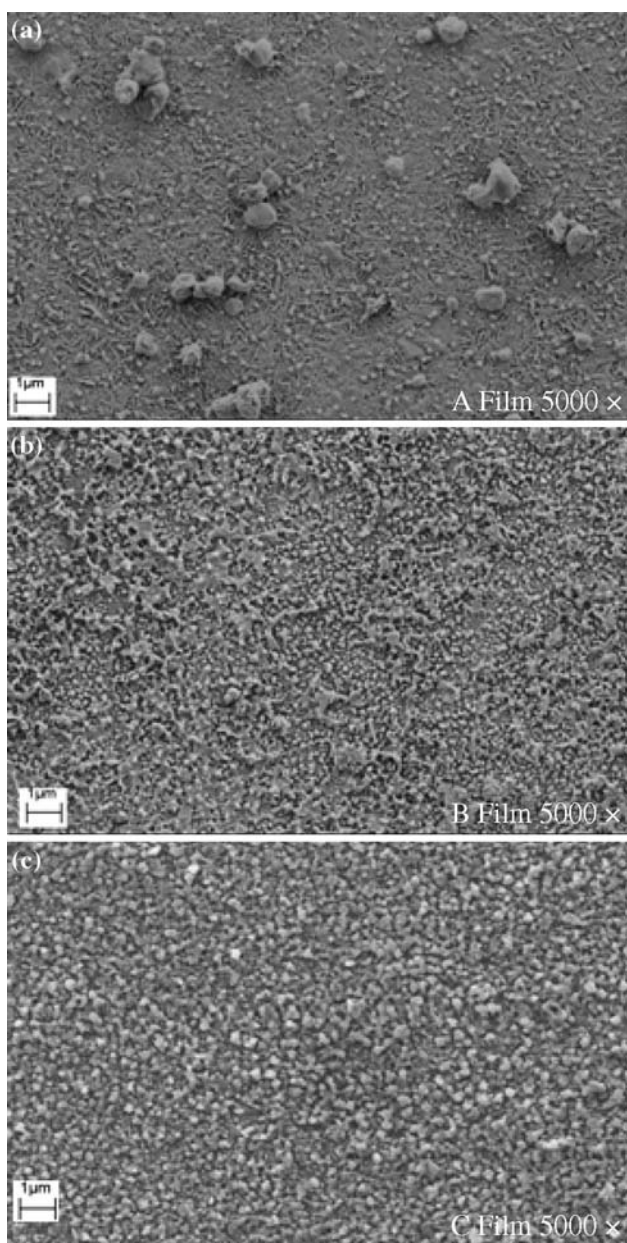


Fig. 2 SEM micrographs of elaborated thin films as deposited on different ITO substrates sheet resistance

The CuInSe₂ being a direct band gap, and thus the energy band gap E_g can be estimated from the intercept of the straight line shown in Fig. 3 with the energy axis. The band gap energy E_g values of the A, B and C films versus the ITO sheet resistance are shown in Fig. 4. It is easily seen from this figure that E_g is a decreasing function with ITO sheet resistance; its decreasing speed is higher for the relatively low values. We noted also that, E_g for all the elaborated films is less than the optimum value of around 1.4 eV for the terrestrial solar spectrum. The band gap values of these films are in good agreement with those presented in the previous study [26]. Similar results for optical absorption measurement have been found by Calixto et al. [20], Kois et al. [27] and Huang et al. [28], who have found that the band gaps of CuInSe₂ thin films were respectively 1.05, 1.1 and 1.18 eV. However, the values reported by other authors [29, 30] are lower than our value.

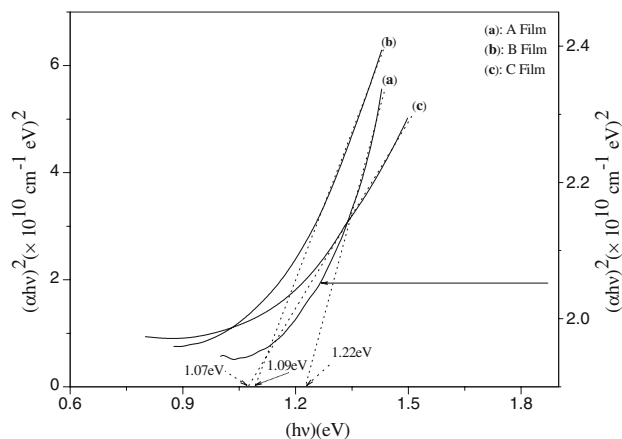


Fig. 3 Variation of $(\alpha hv)^2$ as function of radiation energy (hv) for different ITO substrates sheet resistance. The linear intercepts on the (hv) axis gives the band gap values

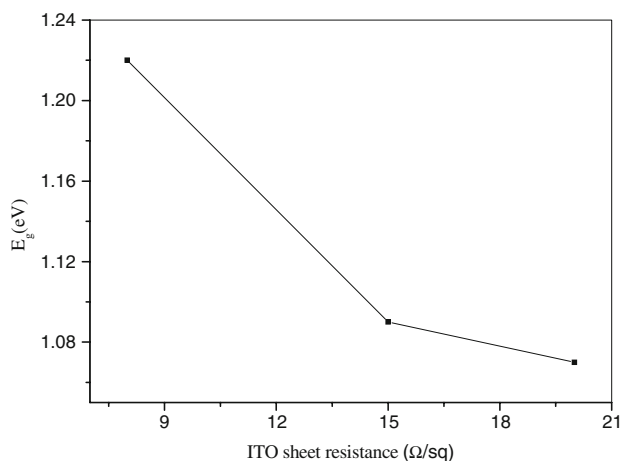


Fig. 4 Variation of the band gap energy versus ITO substrate sheet resistance

Table 1 The electrical resistivity of the resulting CuInSe₂ layers and their grain size versus the ITO substrate sheet resistance

ITO sheet resistance (Ω/\square)	8	15	20
Grain size (\AA)	272	165	240
CuInSe ₂ resistivity ($\Omega\text{ cm}$)	1.04	3.63	1.94

From the full-width at half maximum (FWHM) of the main peak of the XRD spectrum, one can calculate the average grain size, G_s , of the samples with the Scherrer's formula [31, 32]:

$$G_s = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (4)$$

where λ is the wavelength of CuK _{α} radiation in nm, θ is the Bragg angle and β is the the full width at half maximum (FWHM).

The evolutions of the electrical resistivity of the resulting CuInSe₂ layers as their grain size versus the ITO substrate sheet resistance are recapitulated in Table 1. It is easily seen that the electrical resistivity is proportional to the inverse of the grain size. This result is consistent with that reported by Machlin [33]. It indicates that the decreasing of the grain size would contribute to grain boundary formation which results in the formation of trapping states, and the charge carriers are trapped and immobilized [29].

Conclusion

The CuInSe₂ films with good properties were electrochemically deposited using two electrodes cell configuration on three different ITO-coated glass substrate sheet resistances from solution containing 10 mM copper chloride (CuCl₂), 40 mM indium chloride (InCl₃) and 20 mM selenium oxide (SeO₂). It was found that the ITO substrate sheet resistance plays an important role in the structural, morphological, electrical and optical properties of CuInSe₂ films.

The XRD patterns indicate that all the deposited films exhibit the CuInSe₂ phase with tetragonal chalcopyrite structure, predominantly $\langle 112 \rangle$ oriented. The optical band gap, E_g , estimated from optical absorption data, was between 1.07 and 1.22 eV, which is in good agreement with the results published in the literature. The electrical resistivity of the resulting CuInSe₂ films follows the opposite trend to the grain size.

References

- Calixto ME, Sebastian PJ (2000) Sol Energy Mater Sol Cells 63:335
- Volobujeva O, Kois J, Traksmaa R, Muska K, Bereznev S, Grossberg M, Mellikov E (2008) Thin Solid Films. doi: [10.1016/j.tsf.2007.12.024](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.024)
- Chowles AG, Neethling JH, Vannierkerk H, Engelbrecht JAA, Watters VJ (1995) Renew Energy 6:613
- Neumann H, Tomlinson RD (1990) Sol Cells 28:301
- Kannan MD, Balasundaraprabhu R, Jayakumar S, Ramana-thaswamy P (2004) Sol Energy Mater Sol Cells 81:379
- Muller J, Nowoczin J, Schmitt H (2006) Thin Solid Films 496:364
- Yamaguchi T, Matsufusa J, Yoshida A (1992) Sol Energy Mater Sol Cells 27:25
- Vassilev GP, Docheva P, Nancheva N, Arnaudov B, Dermendjiev I (2003) Mater Chem Phys 82:905
- Hama T, Ihara T, Sato H, Fujisawa H, Ohsawa M, Ichikiwa Y, Sakai H (1991) Sol Energy Mater 23:380
- Aki AAS, Ashour A, Ramadan AA, Abd El-Hady K (2000) Vacuum 62:75
- Kohara N, Negami T, Nishitani M, Wada T (1995) Jpn J Appl Phys 34:L1141
- Xu JL, Yao XF, Feng JY (2002) Sol Energy Mater Sol Cells 73:203
- Moorthy Babua S, Ennaoui A, Lux-Steiner MCh (2005) J Cryst Growth 275:e1241
- Kang SH, Kim YK, Choi DS, Sung YE (2006) Electrochim Acta 51:4433
- Dharmadasa IM, Burton RP, Simmonds M (2006) Sol Energy Mater Sol Cells 90:2191
- Zhang L, Jiang FD, Feng JY (2003) Sol Energy Mater Sol Cells 80:483
- Al-Bassam AAI (1999) Physica B 266:192
- Dhanam M, Balasundaraprabhu R, Jayakumar S, Gopalakrishnan P, Kannan MD (2002) Phys Stat Sol 191:149
- Adurodijia FO, Kim SF, Kim SD, Song JS, Yoon KH, Ahn BT (1998) Sol Energy Mater Sol Cells 55:225
- Calixto ME, Sebastian PJ, Bhattacharya RN, Noufi R (1999) Sol Energy Mater Sol Cells 59:75
- Friedfeld R, Raffaele RP, Mantovani JG (1999) Sol Energy Mater Sol Cells 58:375
- Faraday M (1834) Philos Trans R Soc 124:77
- Weast RC (ed) (1980) CRC handbook of chemistry and physics. CRC, Boca Raton, FL
- International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 database
- Dhananjay, Nagaraju J, Krupanidhi SB (2006) Mater Sci Eng B 127:12
- Meglali O, Bouraiou A, Attaf N (2008) Rev Energy Renouvelables 11:19
- Kois J, Bereznev S, Raudoja J, Mellikov E, Opik A (2005) Sol Energy Mater Sol Cells 87:657
- Huang CJ, Meen TH, Lai MY, Chen WR (2004) Sol Energy Mater Sol Cells 82:553
- Tembhurkar YD, Hirde JP (1992) Thin Solid Films 215:65
- Joiet MC, Antoniadise C, Laude LD (1985) Thin Solid Films 126:143
- Cullity BD (1956) Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley, Reading, MA
- Scherrer P (1918) Gott Nachr 2:98
- Machlin ES (2006) Materials science in microelectronics II: the effect of structure on properties in thin films. Elsevier, Amsterdam, p 4

Annealing time effect on the properties of $CuInSe_2$ grown by electrodeposition using two electrodes system

A. Bouraiou*

Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Département de Physique,
Université Mentouri-Constantine, Constantine 25000, Algeria and
Institut des Sciences et Technologies, Université Ziane Achour Djelfa 17000, Algeria

M.S. Aida, A. Mosbah, and N. Attaf

Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Département de Physique,
Université Mentouri-Constantine, Constantine 25000, Algeria

(Received on 18 March, 2009)

In this paper, we report the effect of annealing time on the properties of copper indium diselenide $CuInSe_2$ films. The $CuInSe_2$ thin films have been grown at room temperature by electrochemical deposition technique using two electrodes system. The as deposited films were annealed under argon atmosphere at 300 °C during 15, 30, 45 and 60 min. The structural and morphological properties of the resulting films were characterized respectively by means of x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The optical band gap was estimated from transmittance measurements. We have found, that after annealing, all films present $CuInSe_2$ in its chalcopyrite structure and with preferred orientation along $\langle 112 \rangle$ direction. The film annealed during 45 min exhibits better crystallinity and excellent optical properties. The SEM pictures show that the elaborated films have a uniform surface morphology with a homogeneity distribution of crystallites, the grain became higher in size with prolongation of annealing time; it lays in the range of 195 to 515 Å.

Keywords: thin films, $CuInSe_2$, electrodeposition, annealing time

1. INTRODUCTION

Copper indium diselenide thin films $CuInSe_2$ (CIS) possess direct band gap material, high optical absorption coefficient, reasonable work function, high long-term stability and largest efficiency in photovoltaic applications (it achieved an efficiency of 19 %) [1]. The homojunction and heterojunction solar cells can be prepared from this semiconductor [2]. Despite of its weak contribution to the photovoltaic market (1 %) [3], all these characteristics make the $CuInSe_2$ one of the most promising materials for second-generation solar cells [4,5].

The efficiency of solar cells based on $CuInSe_2$ films is critically influenced by several parameters such as the elaboration technique, the experimental parameters, the preferred orientation of $CuInSe_2$ growth layer and substrate properties [6], etc.

$CuInSe_2$ thin films can be prepared by several methods. The electrodeposition method is probably the most appropriate and promising. This is due to its low cost, easiness, high efficiency, non vacuum and stability of the product [7,8].

In the literature there are numerous reports about the film growth by electrodeposition technique using a three electrodes system (cathode, electrode, reference electrode) [9-13]. The reference electrode has always been used to measure the cathode voltage with respect to it. On the other hand, it is an external impurity source and hence could poison the bath, and drastically reduce the efficiency of solar cells [14]. In our knowledge, Dhamardasa *et al.* [14] are the only ones who used a system with two electrodes for the deposition of $CuInSe_2$ material.

In our work, we have grown $CuInSe_2$ by using the elec-

trochemical deposition technique using two electrodes system, and considering its properties such as excellent electrical conduction, excellent optical transmission in the visible range (around 80 %), very significant reflectance in the infrared range, excellent adherence with the glass substrate [15], the indium tin oxide (ITO) coated glass is used as the substrate on which we deposit the films. The structural, morphological and optical properties of the resulting films were studied as a function of the annealing time.

2. EXPERIMENTAL

$CuInSe_2$ thin films were electrochemically deposited using two electrodes cell configurations. The instrumentation and the deposition method were the same as described in a previous work [6]. The ITO coated glass substrate is used as the working electrode (cathode). A platinum plate was used as the counter electrode (anode). A Voltammograms Multi-Potentiostat was used to control the electrodeposition process and to monitor the current and voltage profiles.

The electrolyte bath used for the films elaboration consisted of 10 mM copper chloride ($CuCl_2$), 40 mM indium chloride ($InCl_3$) and 20 mM selenium oxide (SeO_2) dissolved in de-ionized water. The films were deposited at room temperature, without agitation, using a deposition potential of $-7 V$, and then the as deposited films were annealed under argon atmosphere at 300 °C during various heating times: 15, 30, 45 and 60 min.

The x-ray diffraction was accomplished by a Philips PZ 3710 x-ray diffractometer using monochromatic $CuK\alpha_1$ radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) in a scanning angle range of 10-90°. The operation voltage and current used are respectively 35 kV and 30 mA. The samples were scanned with step width of 0.02° and preset time of 2 sec. A comparison with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

*Electronic address: a_bouraiou@yahoo.fr

card was done for the identification of the observed peaks. The crystallites size $\langle D \rangle$ is calculated from the Halder and Wagner approximation [16,17].

The surface morphology of the films was observed by secondary scanning electron microscope ZEISS-SUPRA 55VP type. Spectral transmittance was recorded using Shimadzu mode UV-3101 PC spectrophotometer. The measurements were carried out in wavelengths within the range of 400-1800 nm with 2 nm steps.

The films thickness t was estimated theoretically using the following formula [18,19]:

$$t = \frac{1}{nFA} \left(\frac{isM}{\rho} \right) \quad (1)$$

Here, n is the number of electrons transferred, it was taken as 13, $F = 96500$ C is Faraday's number, A is the electrode area, i is the applied current, s is the deposition time, $M = 336.28$ $g\text{mol}^{-1}$ is the CuInSe_2 molecular weight and $\rho = 5.77$ $g\text{cm}^{-3}$ is the density of CuInSe_2 material [20].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 (a-e) shows the x-ray diffraction patterns of the elaborated samples respectively for the as deposited film and for annealing films at 300°C during 15, 30, 45 and 60 min.

The peaks noted I in Fig. 1 and located at $2\theta \approx 21.30^\circ$, 30.30° , 35.26° , 37.42° , 50.66° and 60.30° correspond to the most intense peaks of ITO phase. Fig. 1(a) shows only the ITO phase, which reveals the amorphous structure of the deposited layer.

As can be seen in Fig. 1, after annealing, all the spectra appear the peaks located at $2\theta \approx 17.10^\circ$, 26.66° , 27.66° , 44.30° , 52.50° and 81.38° . These last peaks correspond to the most intense peaks given in the JCPDS card (File N $^\circ$: 40-1487) for CuInSe_2 , they are corresponding respectively to the (101), (112), (103), (204)/(220), (116)/(312) and (424) planes [21]. On the other hand, the calculation of the preferential orientation degree in the films [6,22] shows the high degree of preferred orientation towards the $\langle 112 \rangle$ direction and the film annealed during 45 min presents the higher intensity ratio. This confirmed that all annealed films present a chalcopyrite phase of CuInSe_2 with a tetragonal structure and with $\langle 112 \rangle$ as preferred orientation.

The full width at half maximum FWHM and d-spacing of the (112) peak, respectively noted $\beta_{\text{exp}}(112)$ and d_{112} , versus the annealing time are shown in Fig. 2. The inter-planar spacing d_{112} was calculated using Bragg's relation [23], the obtained values belong are in agreement with the standard JCPDS card [20].

As can be seen from the Fig. 2, the $\beta_{\text{exp}}(112)$ follows the opposite trend of d_{112} . The d_{112} of the film annealed during 45 min is the highest one and it is closest to that given in the JCPDS card. However, the evolution of the $\beta_{\text{exp}}(112)$ is a decreasing function of annealing time, and the (112) peak becomes narrower and more intense for the film annealed during 45 min, so this film exhibits better crystallinity. This is due to the reduction of the structure defects and internal stresses which result from the rearrangement of the atoms in the structure.

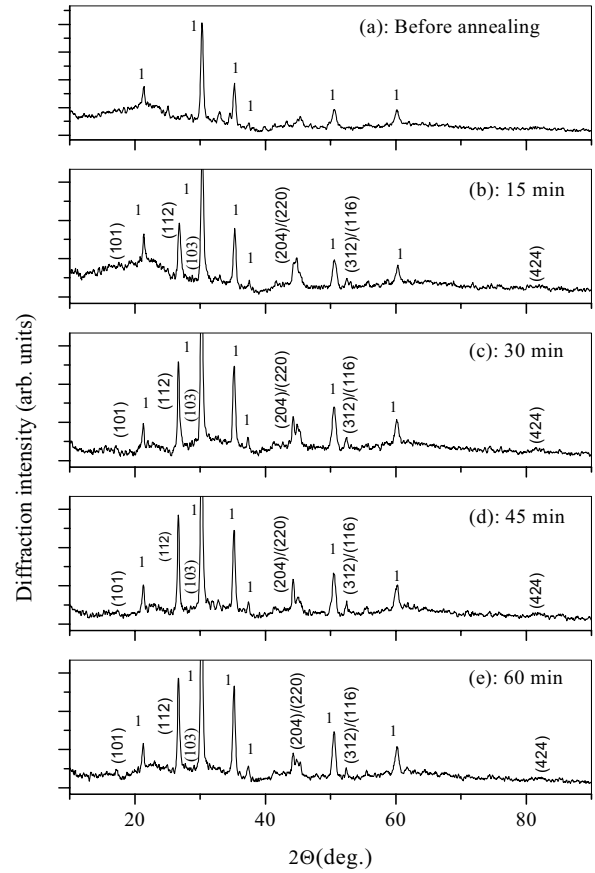


FIG. 1: XRD patterns of CuInSe_2 as deposited on ITO coated glass substrate by electrodeposition technique after annealing at 300°C for different annealing times: (a): as deposited film, (b): 15 min, (c): 30 min, (d): 45 min and (e): 60 min. The peaks noted I correspond to the ITO phase.

In order to separate the microstrains ϵ and crystallites size $\langle D \rangle$ effect on the line broadening, we used the approximation introduced by Halder and Wagner [16,17]:

$$\left(\frac{\beta_{\text{stru}}^*}{d^*} \right)^2 = \frac{1}{\langle D \rangle} \frac{\beta_{\text{stru}}^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\epsilon}{2} \right)^2 \quad (2)$$

Where d^* is the inter-planar spacing considered in the reciprocal space and β_{stru}^* is given by the following relation:

$$\beta_{\text{stru}}^* = \frac{(\beta_{\text{exp}} \cos \theta)^2 - (\beta_{\text{inst}} \cos \theta)^2}{\lambda \beta_{\text{exp}} \cos \theta} \quad (3)$$

Where β_{exp} and β_{inst} are respectively the experimental and instrumental widths calculated from the diffraction spectra of the standard sample and λ is the radiation wavelength of the x-ray source.

After having calculated β_{stru}^* and d^* for the most intense peaks, we plot the $\left(\frac{\beta_{\text{stru}}^*}{d^*} \right)^2$ evolutions versus $\frac{\beta_{\text{stru}}^*}{(d^*)^2}$, and we obtained a straight line. The slope reverse of this straight line represents the crystallites size $\langle D \rangle$. The calculated result of the crystallites size is displayed in Fig. 3. As can be seen

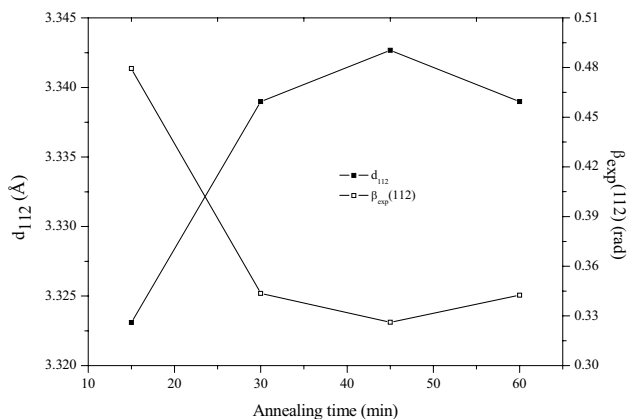


FIG. 2: β_{exp} and d-spacing of the (112) peak as a function of annealing time.

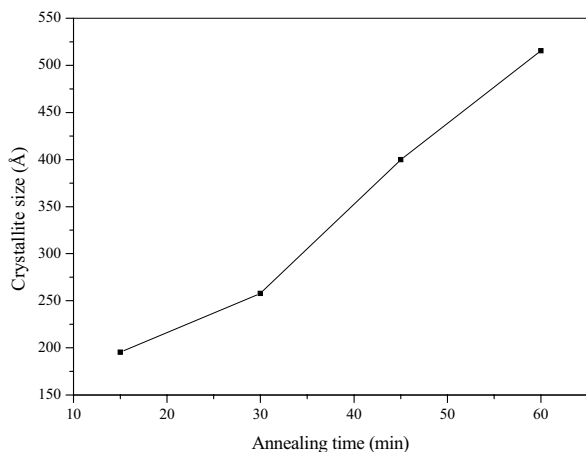


FIG. 3: Crystallite size as a function of annealing time.

from this figure, the crystallite size is a linearly increasing function of annealing time; it lays in the range of 195 to 515 Å.

The SEM micrographs of the films annealed during 15, 30, 45 and 60 min are shown respectively in Figs. 4(a-d). The film annealed during 15 min (Fig. 4(a)), shows a smooth, homogenous and small grain size. The film annealed during 30 min (Fig. 4(b)) presents a uniform surface morphology but less dense crystal structure with the appearance of a greater grain size of about 0.5 μm at the surface. The films annealed during 45 and 60 min (Figs 4(c, d)) are compact and show a good uniform surface morphology with a more dense homogeneity distribution of grains.

In order to supplement the previous analysis, we correlated the structural and morphological characterizations with optical measurements. For this, we must calculate the thickness of the as deposited films from the equation (1). We have obtained 0.9 μm.

It is well known that CuInSe₂ is a direct gap semiconductor, so the absorption coefficient in the region of strong ab-

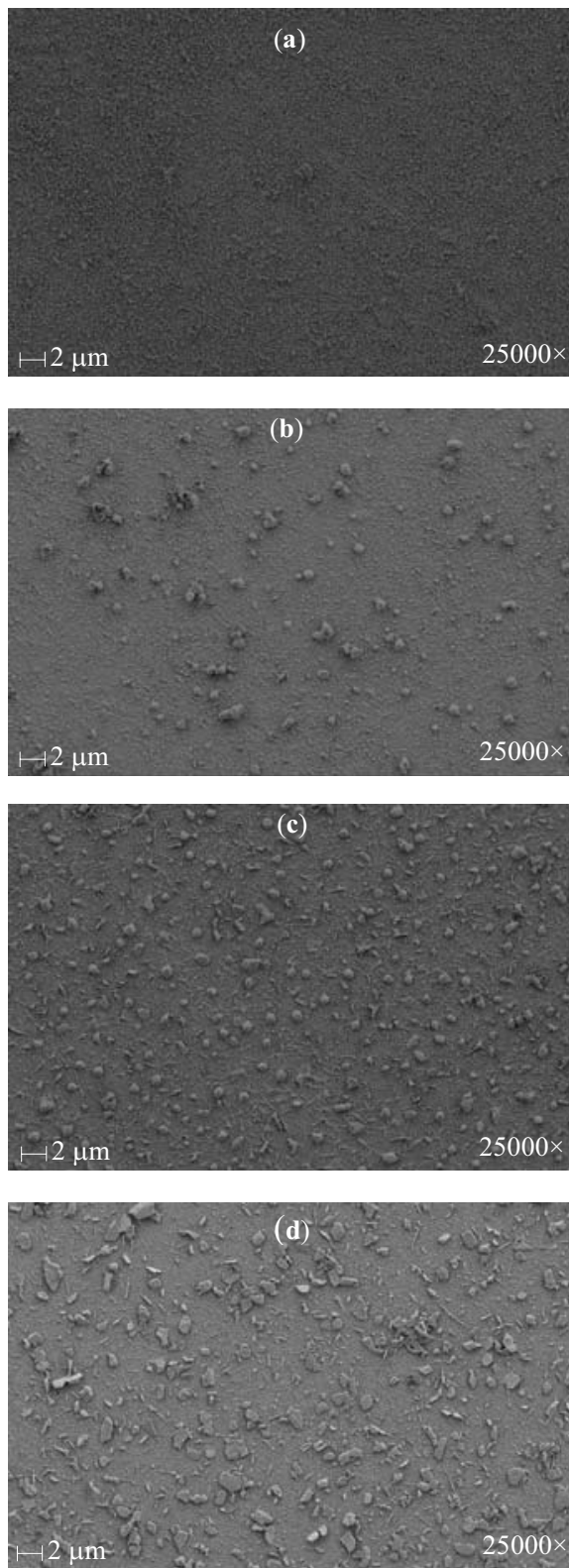


FIG. 4: SEM micrographs of elaborated thin films after annealing at 300 °C for different annealing times: (a): 15 min, (b): 30 min, (c): 45 min and (d): 60 min.

sorption obeys the following equation [24]:

$$\alpha = \frac{C}{h\nu} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Where h is the Planck constant, ν is the radiation frequency, E_g is the band gap energy and C is a constant. The E_g value of the different thin films were evaluated from the plot of squares of optical absorption coefficient $(\alpha h\nu)^2$ as function of the photon energy ($h\nu$) (Fig. 5 (a-d)). The obtained results are displayed in Fig. 5.

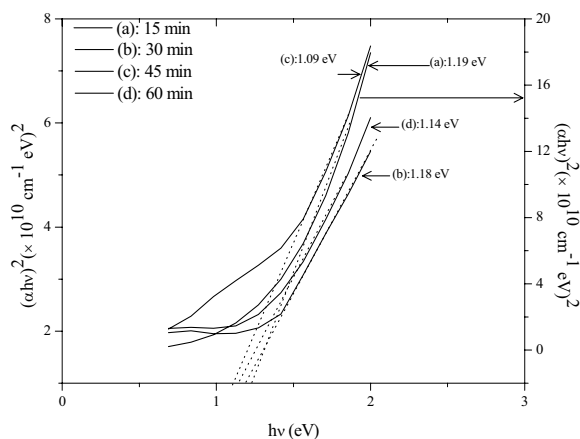


FIG. 5: Variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of radiation energy $h\nu$ of elaborated thin films after annealing at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for different annealing times: (a): 15 min, (b): 30 min, (c): 45 min and (d): 60 min.

The estimated band gap was found relatively higher for

the films annealed during 15 and 30 min. However, the E_g of the film annealed during 45 min is estimated to 1.09 eV; it is lower than that of the 15, 30 and 60 min. As announced above, this decreasing can be explained by the rearrangement of the atoms in the structure and annealing of some defects with annealing time. These defects appear as deep and shallow level in the band gap of the elaborated semiconductors material. We note also that, the E_g of the last film is less than the optimum value of the terrestrial solar spectrum and it is in good agreement with the results published in the literature [25,26]. The study of the electrical properties of these films is in progress.

The films characterization suggests that the film annealed during 45 min is the optimal one for CuInSe_2 production which used may be as an absorber layer in the fabrication of thin film solar cells.

4. CONCLUSION

The CuInSe_2 films were successfully deposited on ITO coated glass substrate using electrochemical technique. The structural, morphological and optical properties of CuInSe_2 films were studied in terms of annealing time. It was found that the annealing time plays an important role in the evolution of CuInSe_2 properties. Before annealing, the XRD spectra only shows the ITO phase peaks and after annealing at $300\text{ }^\circ\text{C}$, all the resulting films show the tetragonal chalcopyrite CuInSe_2 . The average grain size of the films increases linearly with annealing time. The film annealed during 45 min exhibits better crystallinity, higher intensity ratio and a good optical properties, it can be used as an absorber layer in the fabrication of thin film solar cells.

- [1] F. Kang, J. Ao, G. Sun, Q. He, Y. Sun, J. Alloys Compd. (2009), doi:10.1016/j.jallcom.2008.12.020.
- [2] S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, G. Mohan Rao, Physica B, **365** (2005) 93.
- [3] F. Abdo, Ph.D. Thesis, Institut national des sciences appliques de Lyon, France (2007).
- [4] M. Altosaar, M. Danilson, M. Kauk, J. Krustok, E. Mellikov, J. Raudoja, K. Timmo, T. Varema, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **87** (2005) 25.
- [5] H.T. Shaban, M. Mobarak, M.M. Nassary, Physica B, **389** (2007) 351.
- [6] A. Bouraiou, M.S. Aida, E. Tomasella, N. Attaf, J. Mater. Sci. **44** (2009) 1241.
- [7] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **59** (1999) 75.
- [8] D. Lincot, Thin Solid Films, **487** (2005) 40.
- [9] S. Moorthy Babua, A. Ennaoui, M.Ch. Lux-Steiner, J. Cryst. Growth, **275** (2005) e1241.
- [10] S.H. Kang, Y.K. Kim, D.S. Choi, Y.E. Sung, Electrochimica Acta, **51** (2006) 4433.
- [11] L. Zhang, F.D. Jiang, J.Y. Feng, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **80** (2003) 483.
- [12] A.A.I. Al-Bassam, Physica B, **266** (1999) 192.
- [13] J.L. Xu, X.F. Yao, J.Y. Feng, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **73** (2002) 203.
- [14] I.M. Dharmadasa, R.P. Burton, M. Simmonds, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **90** (2006) 2191.
- [15] K. Daoudi, Ph.D. Thesis, Univ. Claude Bernard - Lyon 1, France (2003).
- [16] N. C. Halder, C. N. J. Wagner, Acta Cryst. **20** (1966) 312.
- [17] R.S. Lei, M.P. Wang, M.X. Guo, Z. Li, Q.Y. Dong, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **17** (2007) s603.
- [18] R. Friedfeld, R.P. Raffaele, J.G. Mantovani, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **58** (1999) 375.
- [19] M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. **124** (1834) 77.
- [20] R.C. Weast (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Boca Raton, FL, 1980.
- [21] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 database.
- [22] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films, **496** (2006) 364-370.
- [23] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1972) p.102.
- [24] J.C. Berned, L. Assmann, Vacuum, **59** (2000) 885.
- [25] R.P. Raffaele, H. Forsell, T. Potdevin, R. Friedfeld, J.G. Mantovani, S.G. Bailey, S.M. Hubbod, E.M. Gordon, A.F. Hepp, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **57** (1999) 167.
- [26] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **82** (2004) 553.

Preparation and Characterization of Electrodeposited $CuInSe_2$ Thin Films

ABSTRACT

One of the ways suggested for the reduction in the manufacturing cost of photovoltaic solar cells, is to considerably decrease the quantity of semiconductor material entering in the composition of the cell and to increase its life times. Among the most promoter ternary semiconductors for the thin film solar cells fabrication, the copper indium diselenide $CuInSe_2$ in its chalcopyrite structure.

Our choice in this thesis, to elaborate the $CuInSe_2$ thin films was related to the electrodeposition method. This choice was dictated by the need of the $CuInSe_2$ thin films elaboration with low costs and with the properties satisfying the photovoltaic criteria.

The goal is to study and develop the electrodeposition technique using a system of two electrodes in one hand, and in the other hand, to optimize the experimental conditions for depositing the $CuInSe_2$ absorbing layers with structural, electrical and optical properties spreading with the photovoltaic criteria.

For the starting solutions preparation, we used the copper (II) chloride ($CuCl_2$), the indium chloride ($InCl_3$) and the selenium dioxide (SeO_2) dissolved in de-ionized water. The films are deposited at room temperature, without agitation. Then, the as deposited films were annealed under argon atmosphere at $300\text{ }^\circ C$. The effect of four experimental parameters on the properties of the layers are studied, such as, the deposition potential, the annealing time, the electrolytic bath composition and the square resistance of the *ITO* substrate. After their elaboration, the as deposited films are submitted to a series of structural, morphological, optical and electrical characterizations.

Before annealing, the X-ray diffraction shows only the *ITO* phase, which reveals the amorphous of the deposited layers. After annealing, except the film deposited at -4 V , which shows the $CuInSe_2$ in its sphalerite structure, the other films present the $CuInSe_2$ under its chalcopyrite structure and show the high degree of preferred orientation towards the [112] direction. The lattice parameters are close to those given in the JCPDS card.

The calculated values of E_g are lower than the energy of absorption of the solar spectrum and are close to the optimal value of $CuInSe_2$; which is in order of 1.04 eV . The electrical resistivity values are about of $1 \times 10^{-3}\ \Omega\text{ cm}$.

According to these results, we could evolve the potentiality of the electrodeposition method with two electrodes to prepare the $CuInSe_2$ films with the suitable properties for the photovoltaic applications .

Keywords:

$CuInSe_2$, Thin films, Photovoltaic cells, Electrodeposition.

تحضير و دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لـ $CuInSe_2$

مرسبة بطريقة التحليل الكهربائي

ملخص

من بين العوامل المعيقة لتعميم إستعمال الطاقة الشمسية ثمن واط من الكهرياء المنتجة بإستعمال هذا النظام مقارنة بثمن واط من الكهرياء المنتجة بالطرق الأخرى. من بين الحلول المقترحة لخفض سعر الواط من الكهرياء هو خفض سعر صناعة الخلايا الشمسية أو بالأحرى خفض كمية المواد المستعملة في صناعة الشرائح الرقيقة المكونة للخلايا الشمسية ورفع زمن حياتها.

لذلك جاء إستعمال أنصاف النواقل الثلاثية أو الرباعية على شكل شرائح رقيقة. من بين أنصاف النواقل الثلاثية الأكثر إستجابة لمعايير التطبيقات الكهروضوئية تنائي سليلنيوم نحاس و أنديوم $CuInSe_2$ في بنيته البلورية على شكل الكلكوبيريث. مجهودات جبارة بدلت من أجل تطوير تقنيات جديدة لصناعة هذا النوع من أنصاف النواقل على شكل شرائح رقيقة.

أغلبية التقنيات الموجودة حاليا في الأسواق تكلف غالبا، لهذا نقترح في هذا العمل، تحضير شرائح رقيقة $CuInSe_2$ بتقنية التحليل الكهربائي. هذا الإختيار قائم على أساس تحضير الشرائح السابقة الذكر بتكلفة منخفضة نسبيا وبخصائص ملائمة للاستجابة لمعايير تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرياء. أقترحنا في عملنا هذا الإستغناء بتاتا عن المسرى المرجعي، أي قمنا بتحضير الشرائح بنظام ذو مسريين، مسرى عمل (مهبط) ومصعد.

في هذه المذكرة قمنا بإنجاز في مخبرنا هذه التقنية من جهة، ومن جهة أخرى، قمنا بدراسة فعل العوامل التجريبية على خصائص الشرائح. هذه العوامل التجريبية هي فرق الكمون، زمن المعالجة الحرارية، مكونات الخلية الإلكترونية والتهوية و المقاومة الكهربائية لطبقة ITO التي تتموضع عليها الشرائح المنجزة.

من أجل تحضير المحاليل الكيميائية، قمنا بإستعمال ثاني كلور النحاس، كلور الأنديوم و ثاني أكسيد السيلينيوم مذابة في الماء المقطر. تحضير الشرائح كان في درجة حرارة الغرفة، بدون أي رج ميكانيكي، والخلية الإلكترونية تبقى مفتوحة طوال مرحلة التحضير. بعد تموضع الشرائح قمنا بمعالجتها حراريا في درجة حرارة $300^\circ C$ ، بعد ذلك قمنا بتشخيص البنية البلورية للطبقات، البنية المورفولوجية، الخصائص الضوئية والكهربائية على التوالي.

قبل المعالجة الحرارية، الشرائح المنجزة لا تملك بنية بلورية معينة. بعد المعالجة الحرارية، جميع الشرائح تمثل الطور $CuInSe_2$ في بنيته البلورية على شكل كالكوبييريث مع [112] كإتجاه مفضل لنمو الشرائح، ماعدا الشريحة المنجزة تحت فرق كمون يساوي 4 فولط بينت البنية البلورية للطور $CuInSe_2$ في شكلها سفالييريث. المعاملات البلورية a و c للكالكوبييريث $CuInSe_2$ المحسوبة من خلال قياسات حيود الأشعة السينية تتقارب جدا مع مثيلتها المعطاة في بطاقات JCPDS. القيم المحسوبة للطاقة E_g كلها أقل من طاقة إمتصاص الحزمة الشمسية و تقارب إلى حد بعيد القيمة الذاتية لـ $CuInSe_2$ و المقدرة بـ $1.04 eV$. أما فيما يخص المقاومة الكهربائية المقاسة فهي بجوار $10^{-3} \times \Omega cm$ وهي ملائمة للتطبيقات الكهروضوئية.

من خلال هذه النتائج، نستنتج أن تقنية التحليل الكهربائي بإستعمال مسريين تسمح بتحضير شرائح $CuInSe_2$ الموجهة للتطبيقات الكهروضوئية، إذا فهي تقنية طموحة وذات آفاق واسعة من أجل تخفيض سعر تحضير الخلايا الشمسية و بالتالي تخفيض سعر الكيلواط من الكهرياء.

الكلمات المفتاحية :

$CuInSe_2$ ، الشرائح الرقيقة، الخلايا الكهروضوئية، التحليل الكهربائي.

Élaboration et Caractérisation des Couches Minces $CuInSe_2$ par Électrodéposition

RÉSUMÉ

Parmi les semiconducteurs ternaires les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le diséléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$ sous sa forme chalcopyrite. Notre choix pour élaborer des films $CuInSe_2$ a été porté sur la technique d'électrodéposition. Ce choix a été dicté par la nécessité de fabriquer des couches minces $CuInSe_2$ avec des faibles coûts et avec des propriétés répondants aux critères photovoltaïques. Nous avons déposé nos films en utilisant deux électrodes. Pour la préparation des solutions de départ, nous avons utilisé le chlorure(II) de cuivre ($CuCl_2$), le chlorure d'indium ($InCl_3$) et le dioxydes de sélénium (SeO_2) dissous dans l'eau désionisée. Les dépôts sont effectués à température ambiante, sans aucune agitation mécanique, sur des substrats d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposées sur du verre. Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'argon à une température fixée à $300\text{ }^\circ C$. L'effet de quatre paramètres expérimentaux sur les propriétés des couches a été étudié, à savoir la tension de dépôt, le temps de recuit, la composition chimique du bain électrolytique et la résistance carrée du substrat. Les films ont subi une série de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique.

Avant recuit, les couches élaborées sont amorphes. Après les traitements thermiques, mise à part le film déposé à -4 V qui montre la structure sphalérite du $CuInSe_2$, les films présentent la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle de croissance suivant la direction [112]. Les paramètres cristallins sont proches de ceux donnés dans les fiches JCPDS. Les valeurs du gap optique calculées sont inférieures à l'énergie d'absorption du spectre solaire et sont proches de la valeur optimale du $CuInSe_2$ qui est de l'ordre de 1.04 eV . Les valeurs de la résistivité électrique mesurées sont de l'ordre de $1 \times 10^{-3}\ \Omega\text{ cm}$.

D'après tous ces résultats, nous avons pu évoluer la potentialité de la technique électrodéposition en deux électrodes pour réaliser des films de $CuInSe_2$ présentant des propriétés convenables pour les applications photovoltaïques.

Mots Clés : $CuInSe_2$, Couches Minces, Cellules photovoltaïques, Électrodéposition.