

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

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**THESE**  
**POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE**

**Spécialité**  
**SCIENCES DES MATERIAUX**

**THEME**

**Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés  
Physico-chimiques des Couches Minces  $CuXY_2$ (X:Al,In; Y: Se,Te)**

Présentée Par :

**Omar MEGLALI**

Soutenue le: 28/03/2014

*Devant le jury:*

<b>Président :</b>	<b>A. BOUABELLOU</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine 1</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>N. ATTAF</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine 1</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>M. S. AIDA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine 1</b>
	<b>L. HADJERIS</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Larbi Ben M'hidi -Oum el Bouaghi</b>
	<b>S. MESSAADI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Hadj Lakhdar-Batna</b>
	<b>A. BENHAYA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Hadj Lakhdar-Batna</b>

# Remerciements

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur N. Attaf, Professeur à l'université Constantine 1, 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.*

*Je tien à remercier également Monsieur M. S. Aida, Professeur à l'université Constantine 1. Grâce à lui j'ai beaucoup appris.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur A. Bouabellou, Professeur à l'université Constantine 1, pour avoir accepté de présider le jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur L. Hadjeris, Professeur à l'université de Larbi ben M'hidi-Oum el Bouaghi, et Messieurs S. Messaadi et A. Benhaya professeurs à l'université Hadj Lakhdar-Batna pour avoir acceptés de rapporter ce travail.*

*Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes amis Ali Sari, Mohamed Bouaouina, Abdelmalek Bouraiou, Ahmed Rahmani, Nouar Benssema, Layachi Boukerdja, Faycel Kharfi, Nourreddine Selmi, Bachir Azizi, Nourreddine Merniz, Abdelwahab Boubghel, Abderzak Lahrech et Abd ElAli Hayoune pour leurs encouragements, la confiance et le soutien morale dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse.*

# Index des Figures et des Tableaux

## Figures

### Chapitre I

#### Généralités sur la Conversion Photovoltaïque

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

**Figure I.2:** Distribution spectrale pour AM0, AM1.5 et AM1.

**Figure I.3:** Traitement de surface des cellules solaires; (a): Couche antireflet et (b): Texturation.

**Figure I.4:** Absorption d'un photon dans un matériau semiconducteur; (a): structure de bande à gap direct et (b): structure de bande à gap indirect.

**Figure I.5:** Schéma simplifié (image gauche) et diagramme de bande (à droite) d'une cellule solaire sous éclairage.

**Figure I.6:** La caractéristique typique d'une cellule solaire pour une illumination donnée.

**Figure I.7:** Cellule au silicium cristallin.

**Figure I.8:** Cellule solaire au silicium amorphe.

**Figure I.9:** Progrès du rendement des différents types de cellules apportés par la recherche et l'industrie [26].

**Figure I.10:** Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de  $\text{CuInSe}_2$ .

**Figure I.11:** Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule à base de  $\text{CuInSe}_2$ .

### Chapitre II

#### Les Propriétés des Chalcopyrites $\text{CuInX}_2$ (X=Se, Te) et les Techniques de Leurs Croissances

**Figure II.1:** Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de  $\text{CuInSe}_2$  élaborée à l'IRDEP\* [19].

**Figure II.2:** Diagramme basé sur la méthode de substitution croisée de Goodman.

**Figure II.3:** Structure cristalline de maille élémentaire des semiconducteurs  $\text{CuInX}_2$  (X=Se, Te); (a): Structure zincblende de  $\text{ZnS}$ , ● Zn, ○ S et (b): Structure chalcopyrite, ○ Cu, ○ In et ● Se pour  $\text{CuInSe}_2$  et Te pour  $\text{CuInTe}_2$ .

**Figure II.4:** Visualisation graphique des paramètres de distorsion tétragonale  $\mu$  et  $\eta$  de  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite. Les positions atomique sont en fonction des paramètres de maille  $a$  et  $c$ .

**Figure II.5:** Diagramme de phase pseudo-binaire de  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  d'après Fearheiley [27].

**Figure II.6:** Diagramme d'équilibre ternaire du composé  $\text{Cu-In-Se}$  [28].

**Figure II.7:** Coefficient d'absorption des matériaux ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{a-Si:H}$ ,  $\text{mono-Si}$  et  $\text{CdS}$ ) pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [21].

**Figure II.8:** Variation de l'énergie de gap de  $\text{CuInSe}_2$  en fonction de la température [33].

**Figure II.9:** Largeurs de bande interdite en fonction du paramètre de maille  $a$  de certaines chalcopyrites d'après les Réfs. [22,34].

**Figure II.10:** Rendement de conversion des cellules solaires en fonction de la largeur de la bande interdite de la couche absorbante pour la distribution spectrale  $\text{AM0}$  et  $\text{AM1.5}$ .

**Figure II.11:** Structure de bande de  $\text{CuInSe}_2$ .

**Figure II.12:** Structure électronique de bande des composés  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ , les zones hachurées représentent les principales sous-bandes et les numéros encadrés indiquent les gaps internes. La symétrie des points T et N correspondent à M et X, respectivement, dans la zone de Brillouin [37,38].

**Figure II.13:** Schéma synoptique de l'évaporation sous vide.

**Figure II.14:** Schéma synoptique de la pulvérisation cathodique.

**Figure II.15:** Schéma descriptif de la technique de dépôt sol gel; (a): Trempage-retrait et (b): Enduction centrifuge.

**Figure II.16:** Schéma représentatif de principe dépôt par spray pyrolyse.

**Figure II.17:** Schéma descriptif de la technique de dépôt par bain chimique.

**Figure II.18:** Principe schématique des différentes sources d'électrons permettant la réduction des cations dans la solution électrolytique; (a): Dépôt par déplacement, (b): Dépôt autocatalytique et (c): Dépôt électrolytique [78].

**Figure II.19:** Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M.

**Figure II.20:** Caractéristique courant-tension pour un dépôt électrolytique [78].

**Figure II.21:** Domaine d'immunité du cuivre, d'indium et du sélénium.

**Figure II.22:** Cycle voltammograms pour  $\text{Cu}$  (10 mM  $\text{CuSO}_4$ ),  $\text{In}$  (50 mM  $\text{InCl}_3$ ),  $\text{Se}$  (30 mM  $\text{SeO}_2$ ) et  $\text{CuInSe}_2$  (10 mM  $\text{CuSO}_4$ , 50 mM  $\text{InCl}_3$  et 30 mM  $\text{MSeO}_2$ ).

## Chapitre III

### Méthode de Déposition et Techniques Expérimentales de Caractérisation des Ternaires $\text{CuInX}_2$ ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) et des Quaternaires $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$

**Figure III.1:** Photographie du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces.

**Figure III.2:** Mesure de l'épaisseur par Dektak.

**Figure III.3:** Les radiations résultantes lors de l'interaction des électrons primaires issus de la colonne avec la surface de l'échantillon.

**Figure III.4:** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires (hkl).

**Figure III.5:** Configuration ( $\theta - \theta$  scans) du diffractomètre à rayons X.

**Figure III.6:** Les spectres de diffraction des rayons X pour (a): ITO, (b):  $\text{CuInSe}_2$  et (c):  $\text{CuInTe}_2$ , donnés dans les cartes JCPDS [10-12]. (hkl): les indices de Miller,  $2\theta$ : la position des pics, la longueur d'onde d'irradiation est  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

**Figure III.7:** Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.

**Figure III.8:** Schéma synoptique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes.

## Chapitre IV

### Résultats et Discussion des Couches Minces Ternaires $\text{CuInX}_2$ ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ )

**Figure IV. 1:** Digrammes de diffraction des rayons X in situ des couches  $\text{CuInSe}_2$ ; (a): 50, (b): 125, (c): 150, (d): 175, (e): 200 et (f): 225 °C.

Les symboles  $\bullet$  et  $\otimes$  représentent respectivement les phases ITO et  $\text{CuInSe}_2$ .

**Figure IV.2:** Variation de l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  en fonction de la température de diffraction in situ.

**Figure IV.3:** Evolution de l'épaisseur et du taux de croissance des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.4:** Spectre de diffraction des rayons X; (a): du substrat avant dépôt et (b): du substrat après dépôt pendant 15 min.

**Figure IV.5:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{CuInSe}_2$  pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

Les symboles:  $\blacklozenge$ ,  $\otimes$  et  $\circ$  représentent respectivement les phases ITO,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

**Figure IV.6:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{CuInSe}_2$  dans la gamme 25-30° pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

**Figure IV.7:** Variation de l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  et du pic (015) de la phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$  en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.8:** Variation du taux d'orientation préférentiel  $R_{(112)}$  en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.9:** Variation de la taille moyenne des cristallites en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.10:** Variation du coefficient stœchiométrie en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.11:** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

**Figure IV.12:** Variation de l'énergie de gap  $E_g$  et l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.13:** Spectres de Raman des couches  $\text{CuInSe}_2$  pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

**Figure IV.14:** Variation de la résistivité électrique en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.15:** Variation de la mobilité et de la concentration des trous des films  $\text{CuInSe}_2$  en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.16:** Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{CuInTe}_2$  déposées sur des substrats de l'ITO après recuit sous vide à 300 °C pendant 30 min pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10 min. Les pics de diffraction caractéristiques des phases  $\text{CuInTe}_2$ , ITO et  $\text{In}_4\text{Te}_3$  sont respectivement marqués par  $\blacklozenge$ , O et  $\oplus$ .

L'insérés de ces deux figures sont les diagrammes de diffraction des rayons X dans la gamme 39°- 41°.

**Figure IV.17:** Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{CuInTe}_2$  déposées sur des substrats de l'ITO après recuit sous vide à 300 °C pendant 30 min; (c): 15 et (d): 20 min. Les pics de diffraction caractéristiques des phases  $\text{CuInTe}_2$ , ITO et  $\text{In}_4\text{Te}_3$  sont respectivement marqués par  $\blacklozenge$ , O et  $\oplus$ .

**Figure IV.18:** Variation de la taille moyenne des cristallites  $C_s$  en fonction du temps dépôt.

**Figure IV.19:** Les images MEB des films  $\text{CuInTe}_2$  déposés sur des substrats d'ITO pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

**Figure IV.20:** Spectres EDX des couches  $\text{CuInTe}_2$  déposées sur les substrats d'ITO pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

**Figure IV.21:** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) des couches élaborées après un recuit à 300 °C durant 30 min pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

**Figure IV.22:** Variation de l'énergie de gap en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.23:** Variation de la résistivité électrique en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.24:** Variation de la densité des porteurs de charge (les électrons) en fonction du temps de dépôt.

**Figure IV.25:** Spectres Raman des couches  $\text{CuInTe}_2$  pour différents temps de dépôt; **(a)**: 5 et **(b)**: 10 min.

## Chapitre V

### Résultats et Discussion des Couches Minces Quaternaires $\text{Cu(In,Al)Se}_2$

**Figure V.1:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  en fonction du taux molaire d'aluminium et d'indium dans la solution électrolytique.

Le symbole  $\otimes$  représente les rais caractéristiques de la phase ITO.

**Figure V.2:** Position du pic (112) de  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  pour différents taux  $x$ .

**Figure V.3:** Variation du paramètre de maille  $a$  des films  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  en fonction du taux molaire  $x$ .

**Figure V.4:** Variation de la taille moyenne des cristallites des films  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  en fonction du taux molaire  $x$ .

**Figure V.5:** Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $(hv)$  pour différents taux molaires; **(a)**: 0, **(b)**: 0.33, **(c)**: 1 et **(d)**: 3.

**Figure V.6:** Variation de l'énergie de gap des couches élaborées  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  en fonction du taux molaire  $x$ .

**Figure V.7:** Spectres Raman des couches  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  pour différents taux molaires d'aluminium et d'indium dans la solution électrolytique; **(a)**: 0, **(b)**: 0.33, **(c)**: 1 et **(d)**: 3.

**Figure V.8:** Variation de la résistivité électrique en fonction du taux molaire  $x$ .

**Figure V.9:** Spectre de diffraction du film  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  déposé sur l'ITO avant recuit thermique.

**Figure V.10:** Spectre EDX du film  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  déposé sur l'ITO avant recuit thermique.

**Figure V.11:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  en fonction de la température de recuit.

Les symboles  $\otimes$ ,  $\blacklozenge$  et  $\circ$  représentent les rais caractéristiques de la phase ITO,  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  et  $\text{InSe}$ .

**Figure V.12:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  dans la gamme  $22\text{-}30^\circ$  pour différentes températures de recuit; **(a)**: 200, **(b)**: 250, **(c)**: 350 et **(d)**: 400 °C.

**Figure V.13:** Variation de l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  en fonction de la température de recuit.

**Figure V.14:** Variation de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit.

**Figure V.15:** Les images du MEB des couches Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> pour différentes températures de recuit, (a): 200, (b): 250, (c): 350 et (d): 400 °C.

**Figure V.16:** Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $(hv)$  pour différentes températures de recuit; (a) : 200, (b): 250, (c): 350 et (d): 400 °C.

**Figure V.17:** Evolution de l'énergie de gap  $E_g$  et l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction de la température de recuit.

**Figure V.18:** Variation de la résistivité électrique des films Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.

## Tableaux

### Chapitre I

#### Généralités sur la Conversion Photovoltaïque

**Tableau I.1:** Evénements notables dans l'histoire du photovoltaïques [13].

**Tableau I.2:** Largeur de bande interdite de quelques semiconducteurs [17].

### Chapitre II

#### Les Propriétés des Chalcopyrites CuInX<sub>2</sub> (X=Se, Te) et les Techniques de Leurs Croissances

**Tableau II.1:** Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et les paramètres de distorsion tétragonale  $\eta$  et  $\mu$  pour CuGaSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub> et CuInSe<sub>2</sub> dans leurs structures chalcopyrites.

**Tableau II.2:** Coordonnées des atomes dans la maille primitive du CuInSe<sub>2</sub> et CuInTe<sub>2</sub> sous leurs structures chalcopyrites [24].

**Tableau II.3:** Type de conduction dans CuInSe<sub>2</sub> en fonction des rapports  $\left(\frac{Cu}{In}\right)$  et  $\left(\frac{Se}{Cu+In}\right)$  [34,37].

**Tableau II.4(A):** Quelques défauts identifiés dans CuInSe<sub>2</sub>, leurs types et leurs énergies d'activation en meV.

**Tableau II.4(B):** Quelques défauts identifiés dans CuInTe<sub>2</sub>, leurs types et leurs énergies d'activation en meV.

### Chapitre IV

#### Résultats et Discussion des Couches Minces Ternaires CuInX<sub>2</sub> (X=Se,Te)

**Tableau IV.1:** Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , microdéformations  $\varepsilon$  et la densité de dislocation  $\delta$ .

**Tableau IV.2:** La mobilité des porteurs de charge, la densité des porteurs de charge et le type de conduction électrique des films  $\text{CuInSe}_2$  déposés sur des substrats d'ITO.

**Tableau IV.3:** La mobilité des porteurs de charge, la densité des porteurs de charge et le type de conduction électrique des films  $\text{CuInTe}_2$  déposés sur des substrats d'ITO.

## Chapitre V

### Résultats et Discussion des Couches Minces Quaternaires $\text{Cu(In,Al)Se}_2$

**Tableau V.1:** La composition chimique des électrolytes utilisés pour l'élaboration des couches  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  en fonction du taux  $x = \frac{[Al]}{[In]}$ .

**Tableau V.2:** La mobilité des porteurs de charge, la densité des porteurs de charge et le type de conduction électrique des films  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  déposés sur des substrats d'ITO.

**Tableau V.3:** Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , densité de dislocation  $\delta$  et les microdéformations  $\varepsilon$  des films élaborés et traités à différentes températures de recuit.

# Table des Matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
Bibliographie de l'introduction générale.....	4
<b>Chapitre I</b>	
<b>Généralités sur la Conversion Photovoltaïque</b>	
I. 1 Introduction.....	5
a. Le solaire thermique.....	6
b. Le solaire photovoltaïque.....	6
I. 2 L'énergie photovoltaïque.....	6
I. 2.1 Source de l'énergie photovoltaïque.....	6
I. 2.2 Rayonnement solaire.....	7
I.2.3 Principe de conversion photovoltaïque.....	8
a. L'absorption du rayonnement solaire.....	9
b. Transfert d'énergie des photons aux charges électriques.....	11
c. Collecte des charges.....	13
d. Les cellules classiques.....	14
<i>i.</i> Cas des cellules solaires à homojonction.....	14
<i>ii.</i> Cas des cellules solaires à hétérojonction.....	14
I. 2.4 Les paramètres physiques d'une cellule solaire.....	14
a. Tension de circuit ouvert $V_{oc}$ .....	16
b. Courant du court circuit $I_{cc}$ .....	16
c. La puissance caractéristique d'une cellule $P$ .....	16
d. Puissance max $P_{maxidéale}$ .....	17
e. Puissance crête $P_m$ .....	17
f. Le facteur de forme $FF$ .....	17
g. Le rendement $\eta$ .....	17
I. 3 Différents types de cellules solaires.....	18
I. 3.1 Filière silicium amorphe et monocristallin.....	18
a. Silicium monocristallin.....	18
b. Silicium amorphe.....	19

I. 3.2 Filière chalcogénures polycristallins.....	20
a. La filière CdTe.....	20
b. La filière Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	21
I. 4 Différents composants d'une cellule à base de couches minces.....	22
I. 4.1 Un substrat.....	22
I. 4.2 Un contact face avant et arrière .....	22
I. 4.3 Film absorbant.....	23
I. 4.4 Film tampon.....	23
I. 4.5 Film oxide transparent conducteur .....	24
I. 5 Conclusion .....	25
Bibliographie du chapitre I.....	26

## Chapitre II

### Les Propriétés des Chalcopyrites CuInX<sub>2</sub> (X=Se, Te) et les Techniques de Leurs Croissances

#### Partie 1

##### II. 1 Les propriétés fondamentales des chalcopyrites CuInX<sub>2</sub> (X=Se, Te)

II. 1.1 Introduction.....	27
II. 1.2 L'intérêt des chalcopyrites CuInX <sub>2</sub> (X=Se,Te).....	28
II. 1.3 CuInX <sub>2</sub> (X=Se, Te) en couche mince au sein de la cellule solaire.....	29
II. 1.4 Propriétés cristallographiques des CuInX <sub>2</sub> (X=Se, Te).....	29
II. 1.5 Diagramme d'équilibre binaire Cu <sub>2</sub> Se - In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	32
II. 1.6 Le diagramme d'équilibre ternaire Cu-In-Se.....	34
II. 1.7 Les propriétés optiques des CuInX <sub>2</sub> (X=Se, Te).....	35
II. 1.8 La structure électronique de bande et les propriétés électriques des ternaires CuInX <sub>2</sub> (X=Se, Te) .....	39
II. 1.9 Les défauts dans CuInX <sub>2</sub> (X=Se, Te).....	41

#### Partie 2

##### II. 2 Les techniques de dépôt des couches minces

II. 2.1 Introduction.....	43
II. 2.2 Dépôt physique en phase vapeur PVD.....	43
II. 2.2.1 Dépôt par évaporation sous vide.....	44
II. 2.2.2 Dépôt par pulvérisation.....	45
II. 2.2.3 Dépôt ionique .....	45

II. 2.3 Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	46
II. 2.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	46
II. 2.3.2 Sol gel.....	47
II. 2.3.3 Dépôt par spray pyrolyse.....	48
II. 2.3.4 Dépôt par bain chimique CBD.....	48
II. 2.3.5 Electrodeposition.....	50
II. 2.3.5.1 Historique.....	50
II. 2.3.5.2 Principe.....	50
II. 2.3.5.3 Mécanismes d'électrodeposition.....	52
a. Transfert de masse.....	52
b. Transfert de charge.....	53
c. Les réactions de surface.....	53
II. 2.3.5.4 Cinétique électrochimique des dépôts.....	53
II. 2.4 Electrodeposition de couches photovoltaïques de $\text{CuInX}_2$ (X=Se, Te).....	55
II. 3 Conclusion.....	60
Bibliographie du chapitre II.....	61

## Chapitre III

### Méthode de Déposition et Techniques Expérimentales de Caractérisation des Ternaires $\text{CuInX}_2$ (X=Se, Te) et des Quaternaires $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$

III. 1 Introduction.....	66
III. 2 Procédure expérimentale.....	67
III. 2.1 La préparation des substrats.....	67
III. 2.2 Conditions expérimentales.....	68
1. Dépôt des ternaires $\text{CuInTe}_2$ (X=Se, Te).....	68
2. Dépôt du quaternaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$ .....	69
III. 3 Techniques de Caractérisations.....	69
III. 3.1 Mesure de l'épaisseur des films.....	69
III. 3.1.1 Calcul de l'épaisseur.....	70
III. 3.1.2 Mesure de l'épaisseur par profilométrie.....	70
III. 3.2 Caractérisation morphologique.....	70
III. 3.3 Technique d'analyse par énergie de dispersion de rayons X.....	72
III. 3.4 Diffraction X.....	72
III. 3.4.1 Exploitation des spectres DRX.....	74

a. La distance interréticulaire $d_{hkl}$ .....	74
b. Les paramètres de maille.....	74
c. Le taux de texturation $R_{I(hkl)}$ .....	76
d. La taille des cristallites et microdéformation.....	76
III. 3.5 Mesure du gap optique.....	77
III. 3.6 La spectroscopie Raman.....	78
III. 3.7 Mesure de la résistivité électrique.....	79
III. 4 Conclusion.....	81
Bibliographie du chapitre III.....	82

## Chapitre IV

### Résultats et Discussion des Couches Minces Ternaires $CuInX_2$ ( $X=Se, Te$ )

IV. 1 Introduction.....	84
-------------------------	----

#### Partie 1

#### Electrodéposition et caractérisation de $CuInSe_2$ : Effet du temps de dépôt

IV. 2 Résultats des caractérisations.....	85
IV. 2.1 Estimation de la température de formation de $CuInSe_2$ .....	85
IV. 2.2 Calcul des épaisseurs.....	87
IV. 2.3 Caractérisation structurale.....	87
IV. 2.4 Caractérisation optique.....	93
IV. 2.5 Caractérisation par la spectroscopie Raman.....	95
IV. 2.6 Caractérisation électrique.....	95
IV. 2.7 Conclusion.....	98

#### Partie 2

#### Electrodéposition et caractérisation de $CuInTe_2$ : Effet du temps de dépôt

IV. 3 Résultats des caractérisations.....	99
V. 3.1 Caractérisation structurale.....	99
IV. 3.2 Caractérisation morphologique .....	102
IV. 3.3 Caractérisation EDX.....	103
IV. 3.4 Caractérisation optique.....	103
IV. 3.5 Caractérisation électrique.....	105
IV. 3.6 Caractérisation par la spectroscopie Raman.....	108
IV. 3.7 Conclusion .....	109

Bibliographie du chapitre IV .....	110
------------------------------------	-----

## **Chapitre V**

### **Résultats et discussion des couches minces quaternaires Cu(In,Al)Se<sub>2</sub>**

V.1 Introduction.....	112
-----------------------	-----

#### **Partie 1**

##### **Effet du taux molaire d'aluminium et d'indium dans la solution électrolytique sur les propriétés des couches quaternaires Cu(In,Al)Se<sub>2</sub>**

V. 2 Résultats des caractérisations.....	114
V. 2.1 Caractérisation structurale.....	114
V. 2.2 Caractérisation optique.....	117
V. 2.3 Caractérisation par la spectroscopie Raman.....	119
V. 2.4 Caractérisation électrique.....	120
V. 2.5 Conclusion.....	122

#### **Partie 2**

##### **Effet de la température de recuit sur les propriétés des couches quaternaires Cu(In,Al)Se<sub>2</sub>**

V. 3 Résultats des caractérisations.....	123
V. 3.1 Caractérisation structurale.....	123
V. 3.2 Caractérisation morphologique.....	127
V. 3.3 Caractérisation optique.....	128
V. 3.4 Caractérisation électrique.....	130
V. 3.5 Conclusion.....	131
Bibliographie du chapitre V.....	132
Conclusion générale.....	134

# Introduction générale

L'efficacité, la dépendance et la sécurité énergétique ainsi que le prix de l'énergie sont actuellement, des préoccupations majeures de la population mondiale. Cela conduit à envisager des transformations des modes de consommation énergétique, pas seulement en raison des contraintes liées à l'épuisement de l'offre, mais aussi à cause des problèmes liés à la pollution de l'environnement suite à l'extraction et la combustion des sources des énergies fossiles.

Une source d'énergie qui se renouvelle assez rapidement, considérée comme inépuisable, l'une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de l'humanité: le photovoltaïque, qui a pour effet la conversion de la lumière solaire en électricité à l'aide des matériaux semiconducteurs.

Notre planète reçoit du soleil 15000 fois l'énergie que l'humanité consomme. Chaque mètre carré reçoit en moyenne 2 à 3 kWh par jour en Europe du Nord, 4 à 6 kWh par jour dans les régions au Sud de l'Europe ou entre les tropiques [1]. Quant à l'Algérie, elle occupe une position privilégiée dans l'exploitation d'énergie solaire avec une durée d'ensoleillement qui varie de 2650 h par an dans le nord à 3500 h par an dans le sud, l'une des plus élevées au monde [2]. Une des raisons pour laquelle elle ambitionne de produire 40 % de son électricité à l'horizon 2030 à partir des énergies renouvelables et également de se positionner comme fournisseur majeur d'électricité verte en direction du marché européen en se fixant un objectif d'exportation de l'ordre de 10 000 MW en partenariat pour la même échéance [1].

L'un des problèmes majeurs pour que le photovoltaïque devienne plus populaire, est le coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque qui est non concurrentiel à celui produit par les méthodes conventionnelles [3]. Parmi les moyens proposés pour la diminution du coût par watt, est de diminuer considérablement la quantité des matériaux semiconducteurs entrants dans la composition des cellules photovoltaïques et d'augmenter leur durée de vie. Pour cela plusieurs types de semiconducteurs ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous forme de couches minces, tels que  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) et  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$  sous leurs structures chalcopyrites. Par rapport au silicium, les cellules solaires à base de ces semiconducteurs permettraient une efficacité élevée, une excellente stabilité, une bonne résistance aux irradiations et une durée de vie élevée [3,4]. Des efforts sont employés pour développer de nouvelles techniques pour déposer ces semiconducteurs.

L'électrodéposition est une méthode de déposition des métaux, des semiconducteurs et des couches minces d'oxydes transparents en phase liquide [5]. Par rapport aux autres techniques de dépôt, l'électrodéposition est une technique non coûteuse, facile à mettre en

œuvre, avec une possibilité de déposer de larges surfaces. Ces caractéristiques, font de l'électrodéposition l'une des méthodes les plus sollicitées pour élaborer les différentes couches constituantes de la cellule solaire. Dans la littérature, plusieurs chercheurs ont utilisé cette technique pour élaborer des couches  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  en se servant d'un système à trois électrodes: la cathode, l'anode et l'électrode de référence [6-9]. Cette dernière est utilisée comme référence pour mesurer la tension cathodique. Généralement elle est de type  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , ce qui contamine le bain électrolytique et par conséquent réduit les performances de la cellule solaire [10,11].

Pour ces raisons, notre choix dans la procédure d'élaboration des films  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) et  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  a été porté sur la technique d'électrodéposition en utilisant deux électrodes uniquement (cathode et anode). Ce choix a été dicté également par la nécessité de fabriquer des couches minces avec des faibles coûts et avec des propriétés structurale, électrique et optique répondant aux critères photovoltaïques.

C'est dans l'objectif de réaliser des films absorbants de type  $\text{CuXY}_2$  et d'étudier l'influence des éléments X et Y sur leurs diverses caractéristiques physiques afin d'optimiser les conditions opératoires qui nous permettent d'avoir des couches de bonne qualité que se focalise cette thèse.

Ce manuscrit de thèse se présente en cinq chapitres :

Le premier chapitre sera consacré aux généralités sur le photovoltaïque; nous allons en premier lieu mettre l'accent sur les différents types de conversion de l'énergie, en spécifiant le photovoltaïque comme méthode de conversion directe des photons solaires en électricité. On termine par un rappel sur les différents types de cellules solaires photovoltaïques ainsi que la détermination des paramètres physiques de la cellule solaire.

Le deuxième chapitre portera sur les propriétés physiques et chimiques des deux ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ), qui seront suivie d'une description des techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration de ces semiconducteurs. Et comme notre travail porte sur l'élaboration des films par la technique d'électrodéposition, cette dernière sera présentée avec plus de détails.

Le troisième chapitre, est organisé en deux parties: dans la première partie nous allons décrire en détail la procédure expérimentale ainsi que les conditions optimales pour le dépôt des couches; préparation des substrats, préparation des solutions de départ, l'élaboration des couches minces de  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) et  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  ainsi que le recuit thermique des différents échantillons. Nous présentons ensuite le principe des techniques expérimentales de caractérisation utilisées le long de ce travail à savoir la diffraction des rayons X, la

microscopie électronique à balayage, l'analyse par énergie de dispersion de rayons X, la spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-Visible, la sonde à quatre pointes et la technique de Hall ainsi que les modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des résultats obtenus.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour les films ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) tout en substituant le sélénium par le tellure. Nous allons étudier l'effet du temps de dépôt sur les propriétés fondamentales des couches élaborées.

Enfin, le cinquième chapitre sera consacré aux résultats de dépôt et de caractérisation des films quaternaires  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ . L'effet de deux paramètres expérimentaux sur les différentes propriétés des couches sera étudié, à savoir: le taux molaire d'aluminium et d'indium dans la solution de départ, et la température de recuit.

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

## Références

- [1] A. Malek, "Technologie et applications de l'énergie solaire photovoltaïque", E-newsletter des Energies Renouvelables, Art. 1447 (2011).
- [2] M. Ouled Ali, "Propriétés optoélectroniques du semiconducteur  $Cu(In,Ga)Se_2$  appliquée aux cellules photovoltaïques", Mémoire Magister Phys., Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran (2010).
- [3] M. Kemell, Academic Dissertation, Univ. Helsinki, Finland (2003).
- [4] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. 7 (1999) 311-316.
- [5] A. Bouraiou, "Elaboration et caractérisation des couches minces  $CuInSe_2$ ", Thèse Doct., Univ. Mentouri (2009).
- [6] R. Friedfeld, R.P. Rafaelle, J.G. Mantovani, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 58 (1999) 375-385.
- [7] 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) 158-163.
- [8] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 553-565.
- [9] N.B. Chaure, J. Young, A.P. Samantilleke, I.M. Dharmadasa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 125-133.
- [10] I.M. Dharmadasa, R.P. Burton, M. Simmonds, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 2191-2200.
- [11] A. Bouraiou, M. S. Aida, E. Tomasella, N. Attaf, J. Mater. Sci. 44 (2009) 1241-1244.

# Chapitre I

## Généralités sur la Conversion Photovoltaïque

---

*L'énergie qui nous vient du soleil représente la quasi-totalité de l'énergie disponible sur terre. Elle est à l'origine de la biomasse, du cycle de l'eau, des vents, des courants océaniques, et sous forme stockée durant des millions d'années, de nos réserves de gaz, de pétrole et de charbon, mis à part les énergies nucléaire et géothermique. 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 chapitre, nous allons en premier lieu mettre l'accent sur les différents types de conversion de l'énergie solaire, 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. Ce chapitre est strictement dédié à l'énergie solaire photovoltaïque.*

---

### I. 1 Introduction

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

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

On distingue plusieurs types d'énergies renouvelables à savoir: l'énergie géothermique, 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.

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 [3]). Mais cette énergie, comme nous le verrons, n'est pas facile à capter, convertir et emmagasiner. Ainsi, l'homme a développé deux techniques pour utiliser l'énergie du soleil.

**a. Le solaire thermique:** qui produit de la chaleur à partir de la conversion du rayonnement visible en rayonnement infrarouge afin de chauffer un fluide ou un matériau à changement de phase. On utilise pour cela des capteurs thermiques qui relèvent d'une technologie spécifique à la grandeur de la température désirée.

**b. Le solaire photovoltaïque:** qui converti directement le rayonnement lumineux en électricité. Il utilise pour se faire des modules photovoltaïques composés de cellules solaires à base de semiconducteurs.

## I. 2 L'énergie photovoltaïque

Lorsque l'on regarde l'énergie qui arrive directement du soleil sur notre planète par  $m^2$ , c'est 1 à 2 MWh/an. On peut récupérer 70 % de cette énergie sous forme de chaleur grâce au solaire thermique: cela représente donc pratiquement une ressource de 1 MWh/ $m^2$ /an. Dans le cadre du solaire photovoltaïque, avec des rendements de conversion de 10 à 20 %, ce sont 100 à 200 kWh/ $m^2$ /an que l'on peut récupérer directement sous forme électrique [4].

En Algérie, la durée d'insolation sur la quasi-totalité du territoire dépasse les 2500 heures annuellement et peut atteindre les 3900 heures (hauts plateaux et Sahara) [5]. L'énergie reçue sur une surface horizontale de 1  $m^2$  est de l'ordre de 1700 kWh/an au nord et 2263 kWh/an au sud du pays. L'Algérie demeure l'un des pays d'Afrique possédant le plus fort taux d'ensoleillement. Il est donc intéressant de méditer et de discuter sur la comparaison de ces ressources énergétiques que la nature peut nous offrir en une année, montrant de façon claire l'intérêt de la conversion directe de l'énergie solaire, en particulier le photovoltaïque.

### I. 2.1 Source de l'énergie photovoltaïque

Faut-il du soleil pour avoir une conversion photovoltaïque? La réponse est non bien entendu, si non, beaucoup de systèmes seraient en panne dans les pays tempérés.

En effet toute source lumineuse peut être convertie en électricité. Certains préféreront pour cette raison l'expression l'énergie lumière. Or, le soleil étant la source de lumière la plus intense de notre environnement, pour cela la production est toujours supérieure sous exposition au soleil.

Le soleil est l'étoile la plus proche de la terre; 150 millions de km, le soleil est principalement composé de 70 % d'hydrogène et de 28 % d'hélium. La fusion thermonucléaire dans son centre libère une énergie énorme sous forme de rayonnements. Le plasma qui le constitue est en majeure partie opaque à la lumière sauf les zones superficielles qui sont transparentes. Le soleil tourne sur lui-même environ 27 jours. Sa masse est  $33 \times 10^4$  fois plus élevée que celle de la terre, et son volume plus d'un million de fois supérieur à celui de notre planète. Sa température à la surface; la photosphère, est de 6000 °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 [6].

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.

## I. 2.2 Rayonnement solaire

Le spectre du soleil c'est sa décomposition en longueurs d'onde ou couleur. La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est liée à leur longueur d'onde par la relation [6]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I. 1})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Le spectre solaire diffère 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  $\alpha$  correspond à l'angle entre la verticale et le rayonnement solaire.

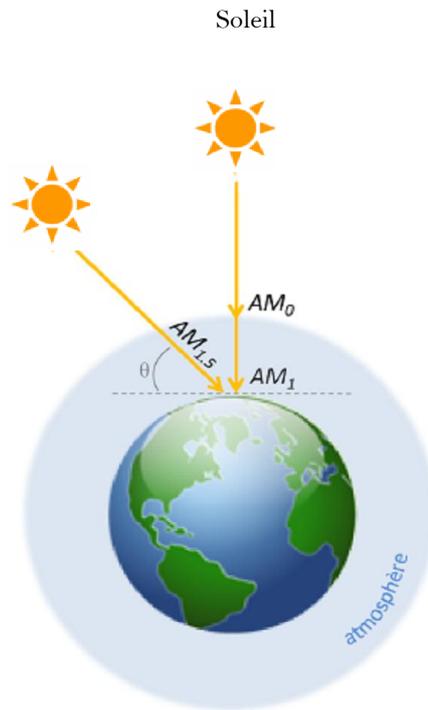


Figure I.1: Description de l'incidence sur la terre.

Par définition, AM1.5 correspond au spectre sous un angle d'environ  $45^\circ$  du spectre utilisé (voir Figure I.1) pour caractériser l'ensemble des applications terrestres indépendamment du lieu d'exploitation [6]. Ce spectre de ciel clair, sert de référence pour la mesure de cellules photovoltaïques, sa distribution en énergie est répartie comme suit (Figure I.2):

Ultraviolet UV	$0.20 \leq \lambda \leq 0.38 \mu m$	6.4 %
Visible	$0.38 \leq \lambda \leq 0.78 \mu m$	48.0 %
Infrarouge IR	$0.78 \leq \lambda \leq 10 \mu m$	45.6%

Il existe également deux autres types d'illumination simulée, décrits dans la bibliographie, les illuminations AM1 et AM0 (voir Figure I.1 et Figure I.2), correspondant respectivement à une irradiation sous incidence normale à travers l'atmosphère et sans passer au travers de l'atmosphère [7].

### I. 2.3 Principe de conversion photovoltaïque

Nous allons dans ce qui suit discuter le phénomène photovoltaïque: la conversion de lumière en électricité.

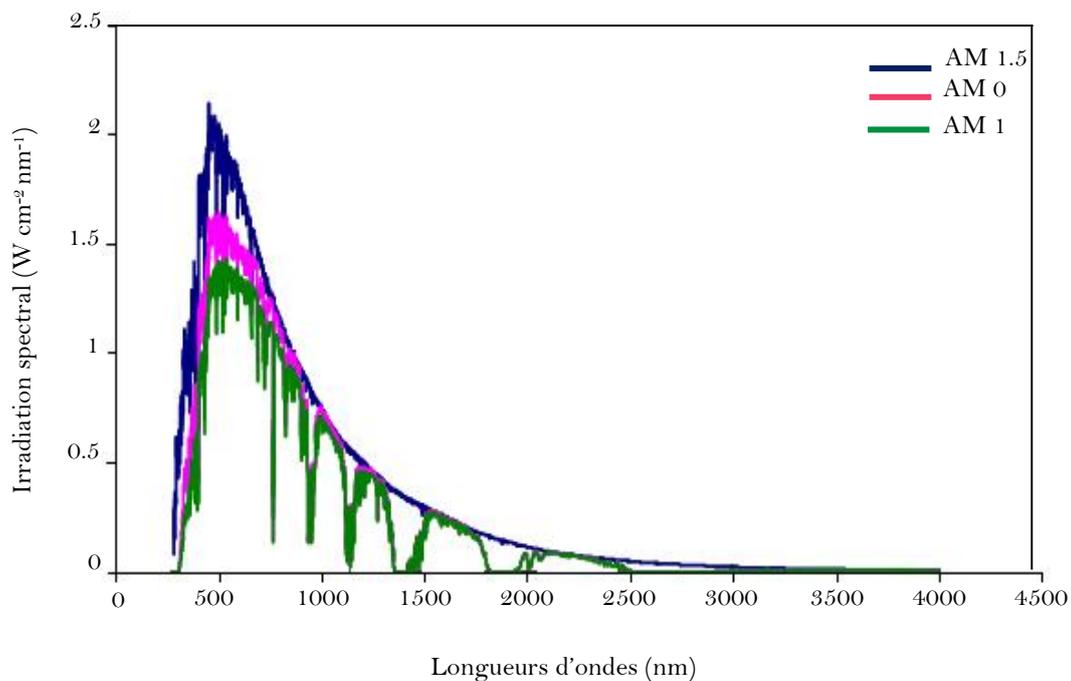
Le mot *photovoltaïque*, vient du grecque *photo* qui signifie lumière et de *volta* du nom du physicien qui en 1800 découvrit la pile électrique [6]. Le **Tableau I.1** résume les événements importants de l'histoire du photovoltaïque.

Donc c'est le savant français Edmond Becquerel qui est le premier, en 1839, mit en évidence cette conversion particulière de l'énergie. Cette conversion est basée sur la variation de la conductivité d'un matériau semiconducteur sous l'effet de la lumière et elle mit en jeu trois phénomènes physiques essentielles, intimement liés et simultanés à savoir :

- i. L'absorption de la lumière (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif;
- ii. Le transfert de l'énergie des photons aux charges électriques. Ce qui correspond à la création de paires électron-trou dans le matériau semiconducteur;
- iii. La collecte des charges générées dans le dispositif.

### a. L'absorption du rayonnement solaire

Comme on l'a vu déjà, la lumière se compose de photons, chacun porteur d'une énergie dépendant de la longueur d'onde. Ces photons peuvent pénétrer dans certaines matières, et même passer au travers. Le rayonnement lumineux arrivant sur la surface d'un solide peut subir généralement trois événements optiques: la réflexion, la transmission et l'absorption. Les propriétés optiques du matériau conditionnent la répartition de ces diverses contributions.



**Figure I.2:** Distribution spectrale pour AM0, AM1.5 et AM1 [7].

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

1839	Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.
1883	Fritts réalise des cellules solaires de grande surface à base de Se.
1954	Des rendements de 6 % sont obtenus: Si (Bell Lab. USA) et $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ (Air force, USA).
1955	Hoffman electronics (USA) propose des cellules Si à 2 % de rendement à 1500 \$/W.
1958	Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh.
1970	Première cellule solaire à hétérostructures GaAs élaborée par Alferov, Andree et al. en URSS.
1973	Première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université Delaware USA; à base de $\text{Cu}_2\text{S}$ .
1980	La première cellule à base de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ délivrant un rendement > 10 % .
1982	Première unité de production de 1 MW (Californie, USA) avec des cellules Arco Si.
1985	Les cellules à base de Si donnent un rendement > 20 % sous le rayonnement solaire.
1994	Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multijonctions à base de GaInP/GaAs (NREL, USA).
1996	Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11 % (EPFL, Switzerland).
1998	Cellules en couches minces $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ atteignent un rendement de 19 % (NREL, USA).
2002	Le photovoltaïque installé mondial cumulatif atteint 2000 MW.
2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6.5 % (UCSB, USA)
2008	Un rendement homologué de 5.9 % sur une surface active de 2 $\text{cm}^2$ obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde (Allemagne).
2009	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6.1 % à base de PCDTBT et PC70BM (UCSB, USA).
	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7.4 % à base de PBDTTT-CF et PC <sub>70</sub> BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA).

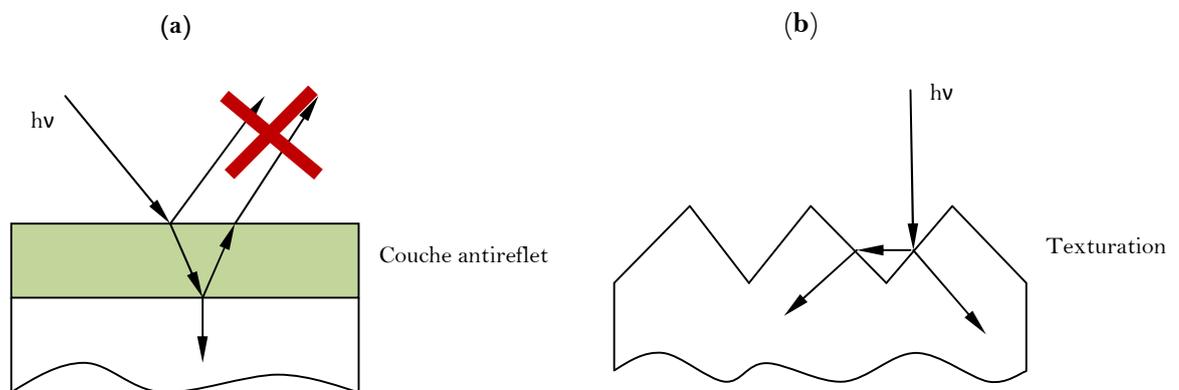
Dans un matériau photovoltaïque, une partie du flux lumineux absorbé sera restituée sous forme d'énergie électrique. Il faut donc que le matériau ait la capacité d'absorber la lumière visible, puisque c'est ce que l'on cherche à convertir. Comme on le sait, une cellule photovoltaïque est une plaquette de matériau semiconducteur soumise au rayonnement incident. Il convient d'analyser comment ce faisceau incident pénètre dans le matériau et comment il est absorbé dans l'épaisseur de la plaquette en fonction des longueurs d'ondes des photons composant ce rayonnement.

Si l'on expose du silicium poli à un rayonnement se situant dans la gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire, pour toutes ces longueurs d'ondes, près de 40 % du rayonnement incident sera réfléchi [9]. Il va donc être nécessaire de traiter la surface pour forcer le rayonnement à pénétrer dans le semiconducteur: en déposant couramment des couches antireflet sur la surface du matériau semiconducteur (**Figure I.3(a)**) et (ou) en faisant une texturation du matériau par une attaque chimique de la surface du matériau, cela conduit à la création des pyramides de quelques microns de hauteur (**Figure I.3(b)**). Dans ce cas le coefficient de réflectivité de la surface peut être réduit à 3 ou 4 % pour toutes les longueurs d'ondes considérées [9].

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

On va s'intéresser maintenant à la lumière absorbée dans le matériau photovoltaïque et expliquer comment son énergie est convertie en électricité. Les charges élémentaires qui vont produire le courant électrique sous illumination sont les électrons contenus dans la matière semiconductrice. Les photons absorbés vont transférer leur énergie aux électrons périphériques, leur permettant ainsi de se libérer de l'attraction de leur noyau. Ces électrons libérés sont susceptibles de produire un courant électrique si on les attire ensuite vers l'extérieur.

En régime permanent, l'électron libéré laisse un trou qui se traduit par une charge positive. Si cet électron est attiré au dehors, c'est l'électron d'un atome voisin qui va venir combler ce trou, laissant à nouveau un trou, lui-même comblé par un électron voisin et ainsi de suite. On génère ainsi une circulation de charges élémentaires, les électrons dans un sens et les trous dans l'autre, ce qui donne un courant électrique.



**Figure I.3:** Traitement de surface des cellules solaires; (a): Couche antireflet et (b) : Texturation.

Ce phénomène physique, dit de photoconductivité, est spécifique aux semiconducteurs car ils comportent des électrons libres; contrairement à un isolant où tous les électrons sont fortement liés; et à un conducteur électrique, dans lequel il existe une forte densité d'électrons totalement libres.

Donc, il existe un seuil d'énergie minimum dépendant du matériau nécessaire à la libération des électrons par les photons. Ce seuil qui dépend du matériau, c'est le gap optique du matériau ou la largeur de la bande interdite.

Pour que les photons du spectre solaire puissent être absorbés, l'énergie du photon  $E_{ph}$  doit être supérieure à  $E_g$ . Pour le silicium, tous les photons d'énergie  $E_{ph} > 1.12 \text{ eV}$  soit de longueur d'onde  $\lambda < 1100 \text{ nm}$  pourront fournir de l'énergie à un électron pour l'amener de la bande de valence à la bande de conduction. Dans ce cas, ces électrons sont opérationnels pour la conversion photovoltaïque.

En conclusion, seuls les semiconducteurs possèdent la structure électronique ad hoc permettant de générer, à partir du rayonnement solaire, des paires électron-trou utilisables pour l'écart entre les bandes de valence et de conduction, ou gap, représente une caractéristique fondamentale des semiconducteurs. Les valeurs des bandes interdites des principaux semiconducteurs utilisés dans la conversion photovoltaïque sont rassemblées dans le **Tableau I.2** [10]. La **Figure I.4** présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des nombres d'ondes  $k$ , il s'agit d'un gap direct [11].

Les transitions inter-bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (**Figure I.4 (a)**). Ceci illustre le fonctionnement des semiconducteurs ternaires tel que le  $\text{CuInSe}_2$ .

Dans le cas du silicium, le gap est indirect: les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (**Figure I.4(b)**).

**Tableau I.2** : Largeur de bande interdite de quelques semiconducteurs [10].

Matériau	Ge	Si	GaAs	CdTe	$\text{Cu}_2\text{O}$	Se	ZnO	$\text{TiO}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{CuInSe}_2$
$E_g$ (eV)	0.7	1.1	1.4	1.6	2.1	2.3	3.2	3.2	3.7	1.02

Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1.12 eV, mais celle du premier gap direct vaut 3.4 eV [11].

L'interaction entre les photons et un semiconducteur se traduit également par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque c'est: le coefficient d'absorption. Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde.

L'interaction photon-électron au sein du semiconducteur se traduit finalement par la génération d'une paire électron-trou, qui modifie localement la conductivité du matériau. Notons que nous nous situons dans un régime de faible injection, c'est à dire que la densité de porteurs photogénérés est faible devant celle des porteurs majoritaires au sein du matériau. Ainsi, cet excès de porteurs est plus sensible dans le cas des porteurs minoritaires (trous dans la région dopée  $n$  et électrons dans celle dopée  $p$ ). La cellule photovoltaïque se comportant comme un générateur, il s'agit à présent de séparer ces deux types de porteurs pour éviter qu'ils ne se recombinent entre eux, et de les collecter dans un circuit électrique extérieur.

### c. Collecte des charges

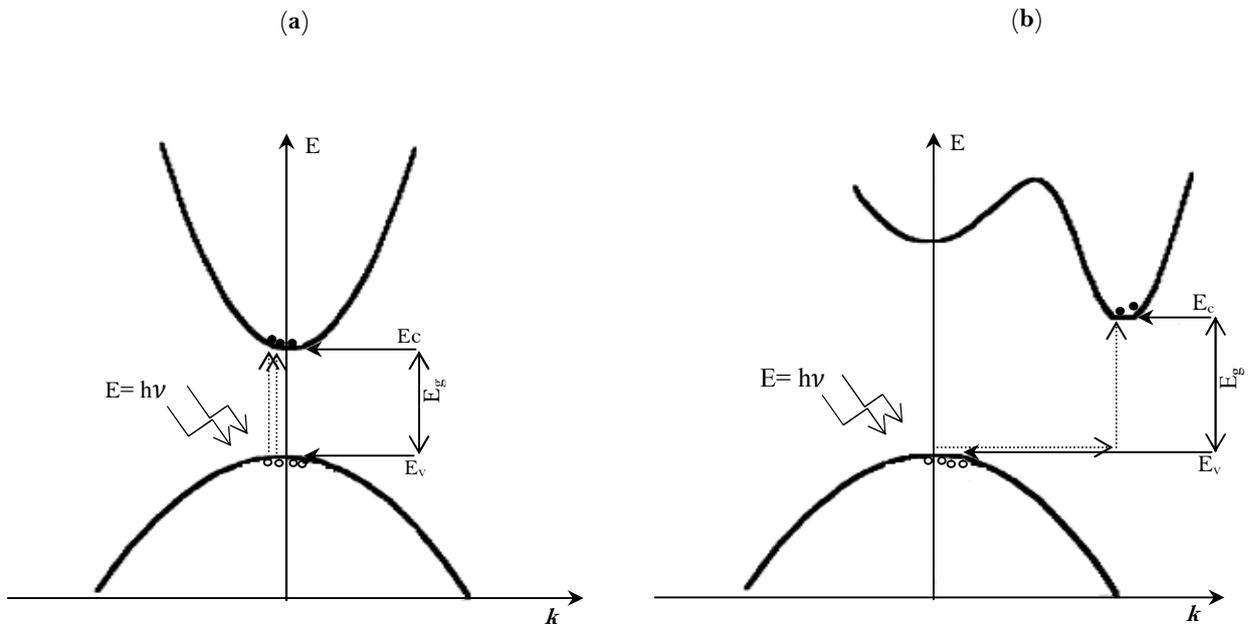
Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron-trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction  $p-n$ .

D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées. Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la **Figure I.5**.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones  $n$  et  $p$  et dans la zone de charge d'espace. Les photoporteurs auront un comportement différent suivant la région:

- i.* Dans la zone  $n$  ou  $p$ , les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont envoyés par le champ électrique dans la zone  $p$  (pour les trous) ou dans la zone  $n$  (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion;
- ii.* Dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique: les électrons vont aller vers la région  $n$ , les trous vers la région  $p$ . On aura un photocourant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant résultant  $I_{ph}$ . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse.



**Figure I.4:** Absorption d'un photon dans un matériau semiconducteur; (a): structure de bande à gap direct et (b): structure de bande à gap indirect.

#### d. Les cellules classiques

Ce sont des cellules utilisant des semi-conducteurs absorbant dans le visible, elles sont divisées en deux sous-groupes, d'une part les cellules à homojonction, et d'autre part, les cellules à hétérojonction.

##### *i. Cas des cellules solaires à homojonction*

Dans ce cas, la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par un seul type de semi-conducteur, tel que le silicium, divisé en deux zones, une zone dopée  $n$ , riche en électrons, et une zone dopée  $p$ , déficitaire en électrons.

##### *ii. Cas des cellules solaires à hétérojonction*

La conversion d'énergie est basée dans ce cas sur l'absorption des photons par deux types de semiconducteurs différents, l'un de type  $n$  et l'autre de type  $p$ . C'est par exemple, le cas des cellules CdTe/CdS, où le tellure de cadmium joue le rôle de semiconducteur de type  $p$  et le sulfure de cadmium le rôle de semiconducteur de type  $n$ .

### 1. 2.4 Les paramètres physiques 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 I.6**). Cette mesure s'effectue sous un simulateur solaire

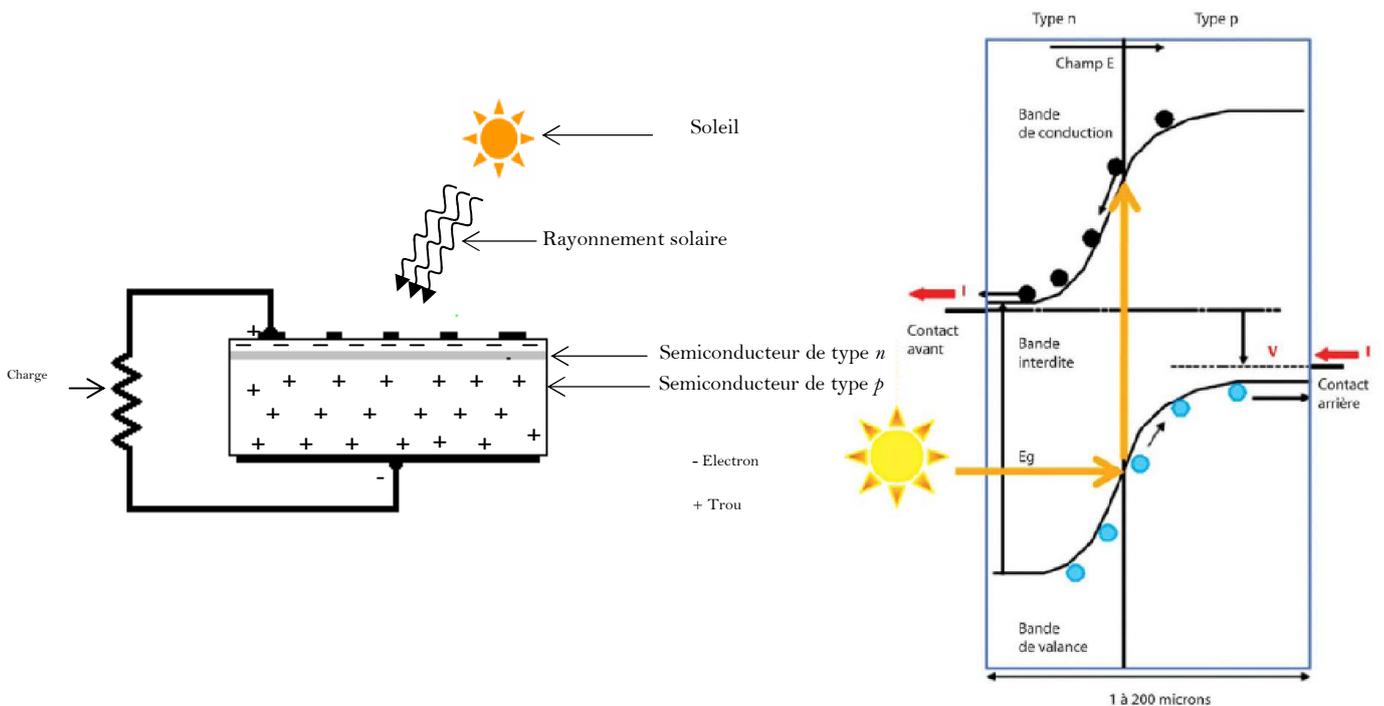
dont le spectre d'illumination s'approche le plus précisément possible du spectre AM1.5 et sous des conditions ambiantes de fonctionnement; une température et une vitesse d'air ambiant données. Chaque caractéristique courant-tension d'une cellule correspond à des conditions spécifiques de fonctionnement.

Dans le laboratoire, les conditions de test standard sont les suivantes :

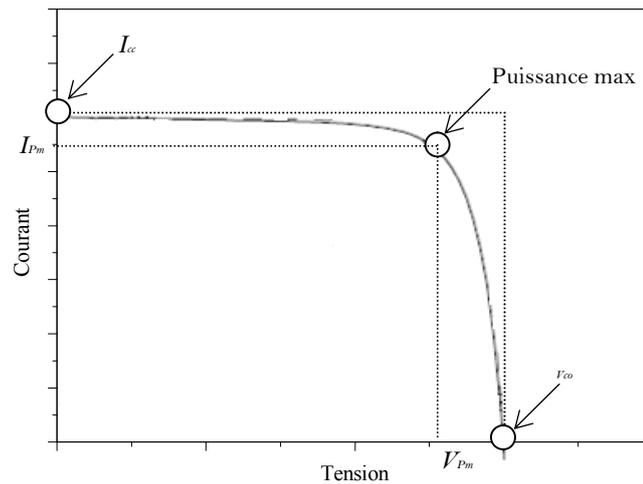
- i.* La répartition du rayonnement solaire est de type AM 1.5;
- ii.* Le rayonnement incident est normal à la surface de la cellule;
- iii.* La température de la cellule est égale à  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- iv.* La vitesse de l'air circulant autour de la cellule est environ  $2 \text{ m s}^{-1}$ .

La caractéristique typique d'une cellule solaire est représentée sur la **Figure I.6**. 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.

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. De brèves définitions de ces paramètres, ainsi que leurs déterminations de la caractéristique sont données ci-après.



**Figure I.5:** Schéma simplifié (image gauche) et diagramme de bande (à droite) d'une cellule solaire sous éclairement.



**Figure I.6:** La caractéristique typique d'une cellule solaire pour une illumination donnée.

**a. Tension de circuit ouvert  $V_{co}$**

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

**b. Courant du court circuit  $I_{cc}$**

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

**c. La puissance caractéristique d'une cellule P**

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes; 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  $V$ .

$$P = V \times I \tag{I. 2}$$

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  $P_{\max}$** 

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

$$P_{maxid\acute{e}ale} = V_{co} \times I_{cc} \quad (I. 3)$$

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

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

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

**e. Puissance crête  $P_m$** 

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

**f. Le facteur de forme FF**

Le facteur de forme FF (en angl. File Factor) correspond au rapport  $\frac{P_m}{V_{co} \times I_{cc}}$  [12,13].

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

**g. Le rendement  $\eta$** 

Le rendement de la cellule  $\eta$  correspond à la division de la densité de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque ( $P_m = V_{pm} \times I_{pm}$ ) par l'intensité de l'illumination incidente qui est normalisée à 100 mW cm<sup>-2</sup> pour un spectre de AM1.5 [14]

$$\eta = \frac{V_{pm} \times I_{pm}}{P_m} = \frac{I_{cc} \times V_{co} \times FF}{P_{in}} \quad (I. 5)$$

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

## I. 3 Différents types de cellules solaires

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

### I. 3.1 Filière silicium amorphe et monocristallin

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

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

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

#### a. Silicium monocristallin

La cellule photovoltaïque monocristalline est la cellule de la première génération. Cette cellule est composée d'un seul cristal divisé en deux couches (voir **Figure I.7**).

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 27.6 % [15]. 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 (le temps durant lequel une cellule solaire doit produire de l'énergie pour rembourser le coût qui a été nécessaire à sa production) élevée. Cette durée peut aller jusqu'à sept ans pour les cellules monocristallines.

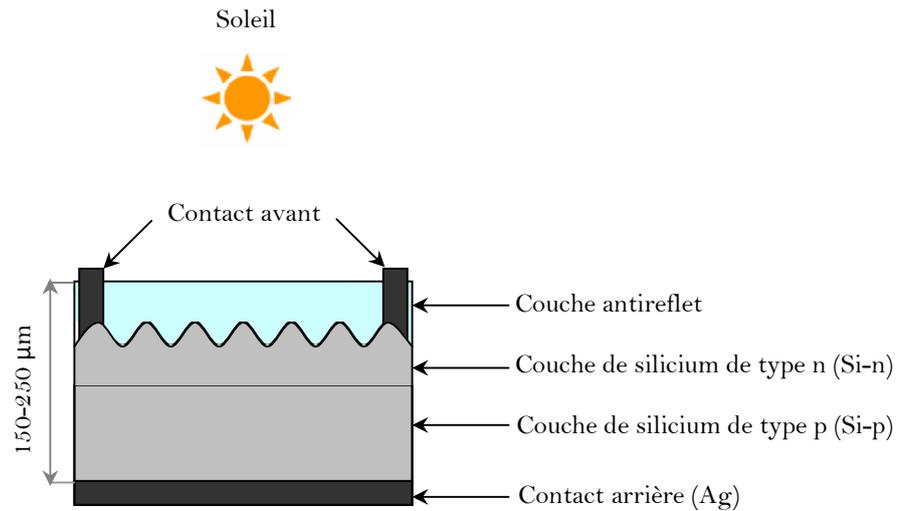


Figure I.7: Cellule au silicium cristallin

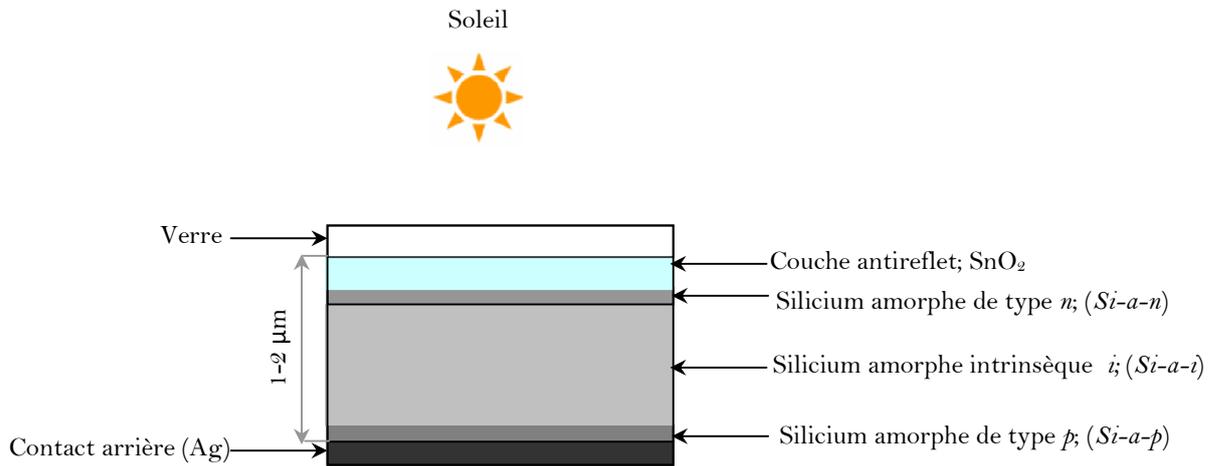
### b. Silicium amorphe

Les matériaux amorphes, à la différence des cristaux ne possèdent pas d'organisation atomique régulière, du moins à longue distance. En fait un ordre local est préservé.

Dans le silicium amorphe, les liaisons chimiques entre un atome Si et ses plus proches voisins satisfont la configuration tétraédrique caractéristique de l'hybridation  $sp^3$  où chaque atome est lié à ses quatre voisins (distants de 0.23 nm) par une liaison covalente Si-Si [1].

Dans les composés covalents et les chalcogénures amorphes, la longueur des liaisons interatomiques et les angles de ces liaisons varient légèrement autour des valeurs moyennes qui sont celles du cristal. Cette dispersion augmente avec la distance, de sorte que dès que la distance à un atome donné dépasse quatre à cinq distances interatomiques, les positions sont aléatoirement distribuées et une fraction importante des liaisons de covalence sont coupées, donc des électrons sont non appariés. On dit de tels atomes qu'ils présentent une liaison pendante (dangling bond). Cette liaison pendante conditionne l'essentiel du comportement du matériau. Un second électron peut aisément s'y fixer, créant un centre chargé négativement; l'électron célibataire peut au contraire s'échapper, laissant un centre chargé positivement. On dit que la liaison brisée présente un caractère amphotère.

Les cellules basées sur ce type de matériau sont composées d'un support en verre ou en matière synthétique sur lequel est déposée une fine couche de silicium (voir Figure I.8), 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.



**Figure I.8:** Cellule solaire au silicium amorphe.

Des cellules amorphes avec des rendements excédant les 12 % ont été réalisées (voir **Figure I.9**). Ce type de cellules trouve ses applications principales dans de petits appareils tels les calculettes, les montres, etc.

### I. 3.2 Filière chalcogénures polycristallins

Les recherches se sont aussi portées vers d'autres matériaux que le silicium, mieux adaptés à une utilisation en couches minces tout en délivrant de hauts rendements. Deux filières se sont imposées progressivement, l'une à base de tellure de cadmium (CdTe), et l'autre sur les alliages Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) appelée filière CIS. Des rendements records de 17.4 % pour CdTe et de près de 20.3 % pour CIS ont été obtenus (**Figure I.9**). Ces matériaux sont dotés d'une absorbance optique plus élevée que celle du silicium cristallin, ce qui permet leur utilisation sous une faible épaisseur (de 1 à 2 μm).

#### a. La filière CdTe

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

Cette filière est en plein développement: d'abord négligeable en 2005, elle a pris une part importante du marché en 2009. L'entreprise qui l'a développée (First Solar 4) est devenue leader mondial. Ces cellules en couches minces atteignent déjà des rendements de 17.4 % en

2012 (**Figure I.9**). Mais ce qui risque de freiner le développement de cette technique c'est surtout la toxicité du cadmium.

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

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

Le CuInSe<sub>2</sub> appelée couramment CIS est un matériau composé de type I-III-VI de structure chalcopyrite très prometteur, il a d'excellentes propriétés d'absorption mais son gap est un peu faible (1.04 eV). Pour l'élargir, l'indium est allié au gallium et le sélénium à du soufre, d'où le symbole CIGS pour le Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>. Cette filière devrait se développer d'avantage car les cellules basées sur le même système de couches minces atteignent des rendements de plus de 20.3 % (**Figure I.9**), mais cette production encore naissante (1.7 % du marché) est en plein développement.

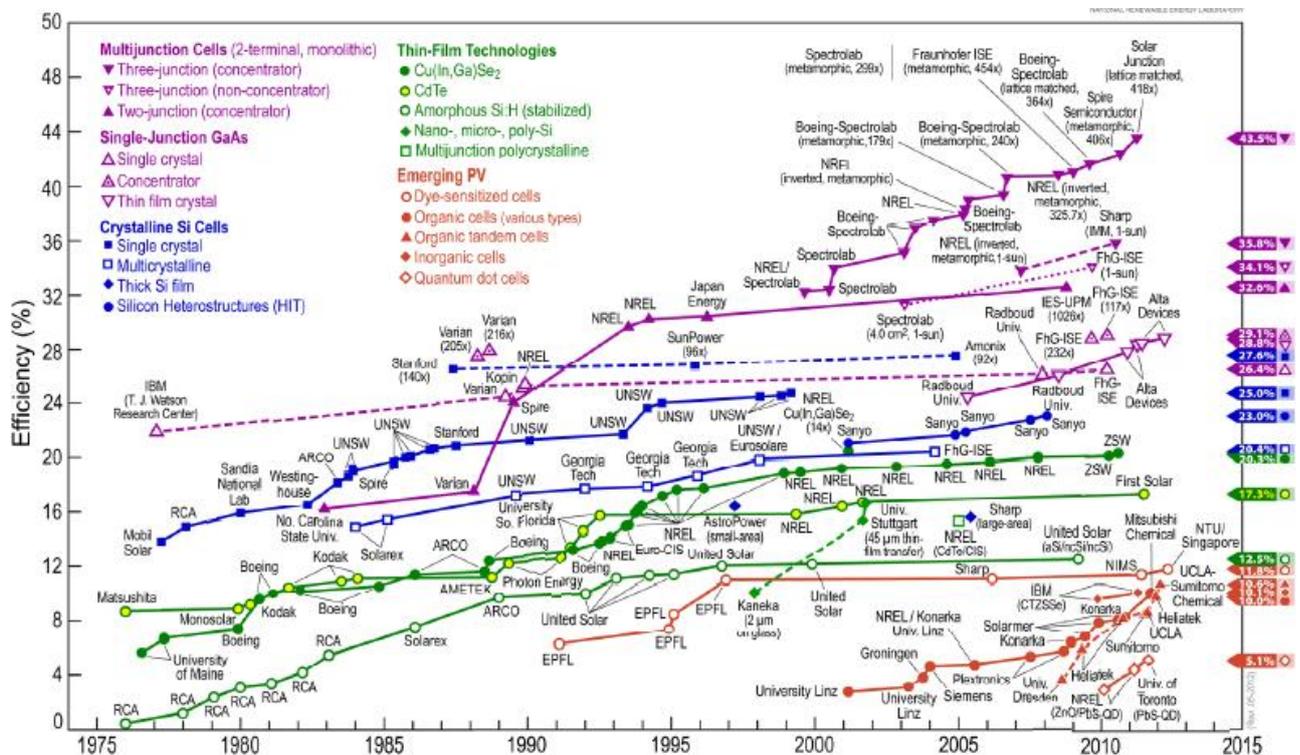


Figure I.9 : Progrès du rendement des différents types de cellules apportés par la recherche et l'industrie [15].

Ces cellules utilisent des matériaux polycristallins, remplis de défauts, de joints de grains, des matériaux auxquels les spécialistes du photovoltaïque n'auraient pas accordé le moindre intérêt quelques années auparavant. Pourtant, par le miracle de la compréhension de la chimie de ces matériaux et de leurs interfaces très complexes, cela fonctionne et même très bien.

Il est intéressant de regarder les progrès apportés par la recherche à la progression des rendements de cette filière depuis son démarrage dans les années 1976 aux États-Unis. À cette époque, seuls les scientifiques du domaine spatial s'y intéressaient (Boeing en particulier). La **Figure I.9** montre que le gain de rendement se fait par sauts de 1 à 2 %, suivis d'un pallier qui dure parfois deux à cinq ans: chaque rupture correspond à un changement dans la composition du matériau semiconducteur, cœur du système (par exemple, on ajoute du gallium), ou un changement du système (procédés de dépôts), lui-même suivi par quelques années de consolidation de la découverte.

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

## I. 4 Différents composants d'une cellule à base de couches minces

Les couches principales d'une cellule solaire à base de couches minces sont montrées sur la **Figure I.10** [16]:

### I. 4.1 Le substrat

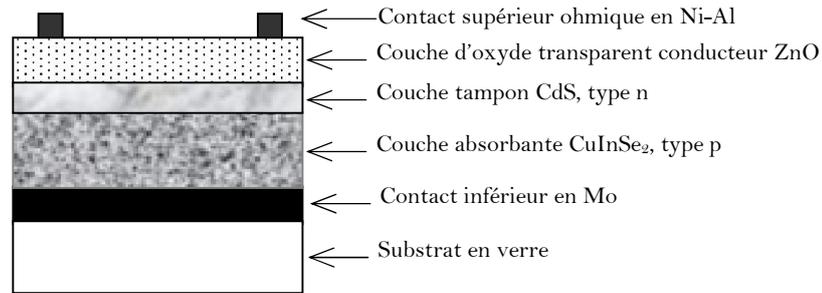
Généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métallique.

### I. 4.2 Le contact face avant et arrière

Les contacts métalliques à l'émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Les contacts doivent être ohmiques (la caractéristique  $I=f(V)$  du contact doit être linéaire). On note que la résistance des contacts est un paramètre très important.

Pour une forte résistance des contacts il a été remarqué une augmentation de la résistance série de la cellule et une diminution du facteur de forme et du rendement.

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



**Figure I.10 :** Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de CuInSe<sub>2</sub>.

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

### I. 4.3 Le film absorbant

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1.1-1.7 eV. Sa conductivité de type  $p$  de l'ordre de  $1-10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Les couches absorbantes les plus répandues sont souvent le Si, CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Al)Se<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.

### I. 4.4 Le film tampon

Avec une conduction de type  $n$ , souvent en CdS, ZnS, CuInSe<sub>2</sub> etc.

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

- i. L'inadaptation des bandes interdites;
- ii. Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains;
- iii. Diffusion de l'oxygène de l'OTC vers la couche absorbante.

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

- a. Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle de la couche absorbante et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV (**Figure I.11**);
- b. Une conductivité de type  $n$  pour former la jonction avec la couche absorbante qui est de type  $p$ .

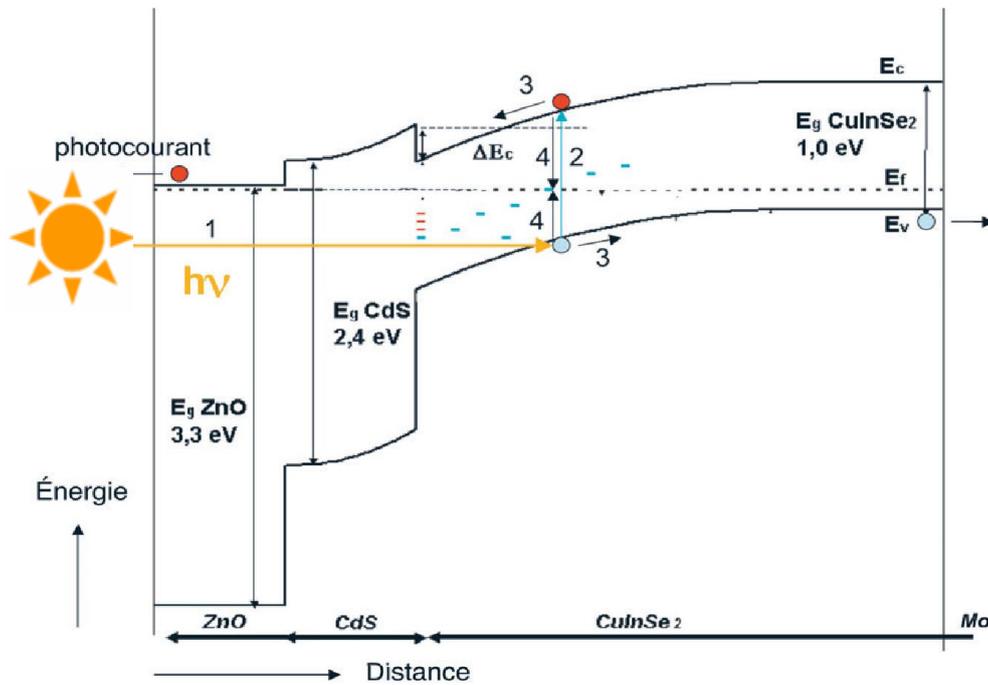


Figure I.11: Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule à base de  $\text{CuInSe}_2$

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

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

#### I. 4.5 Le film oxyde transparent conducteur

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

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

non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur.

## **I. 5 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, et son application dans le domaine photovoltaïque. Ensuite, nous avons expliqué le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques principales ainsi que les paramètres limitant leur rendement et leur coût. Puis nous avons abordé les cellules photovoltaïques à base de couches minces et celles du silicium et avoir montré l'intérêt de la technologie des couches absorbantes  $\text{CuInSe}_2$ . 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  $\text{Cu}(\text{In, Ga})(\text{Se, S})_2$ , ce qui augmente son efficacité.

Dans le chapitre qui suit, nous décrirons les propriétés fondamentales des matériaux ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se, Te}$ ), ainsi que le principe des techniques d'élaboration utilisées pour leurs fabrication.

## Références

- [1] A. Ricaud, "Modules photovoltaïques-filières technologiques", Technique de l'Ingénieur, D3940 (2005).
- [2] Encyclopédie-Larousse, "La crise des années 1970-1990", [En ligne], [Consulté le 25 Septembre 2013], Disponible sur :  
[http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/crise\\_des\\_ann%C3%A9es\\_19701990/187371](http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/crise_des_ann%C3%A9es_19701990/187371).
- [3] Energie Solaire [En ligne], [Consulté le 20 Septembre 2013], Disponible sur :  
[www.photeus.info/spip/rubrique\\_260.html](http://www.photeus.info/spip/rubrique_260.html).
- [4] D. Lincot, "Les filières photovoltaïques en couches minces et leurs perspectives", [En ligne], [Consulté le 25 Décembre 2013], Disponible sur:  
[http://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie\\_habitat\\_127.html](http://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_habitat_127.html).
- [5] Guide des Energies Renouvelables, Ministère des Energie et des Mines, Algérie (2007).
- [6] A. Labouret, M. Viloz, "Energie solaire photovoltaïque", Dunod, Ed. 3 (2006).
- [7] A. Luque, S. Hegdus, "Handbook of photovoltaic science and engineering", John Wiley (2003).
- [8] D.M. Trung, "Elaboration de cellules solaires photovoltaïque à base de polymères conjugués, études des systèmes reticulables", Thèse Doct., Univ. Bordeaux 1 (2009).
- [9] J.A. Roger, "Energie solaire photovoltaïque", Vol.1, Chap.I, UNESCO (1991).
- [10] M. de Borniol, "Photosensibilisation d'oxydes semiconducteurs par des dérivés organostanniques du pérylène-3,4-dicarboximide. Application à la conversion photovoltaïque", Thèse Doct., Univ. Bordeaux 1 (2006).
- [11] N. Oleksiy, "Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités", Thèse Doct., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [12] F. Abdo, "Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques", Thèse Doct., Institut des Nanotechnologies de Lyon (2007).
- [13] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 30 (2005) 1-31.
- [14] S.M. Zze, "Physics of semiconductor devices", Ed. 2, John Wiley and Sons (1981).
- [15] Jean-José Wanègue, "L'énergie solaire photovoltaïque: l'une des réponses aux défis énergétiques du 21<sup>ème</sup> siècle", Master Sci. Tech., Univ. Sorbonne (2012).
- [16] A. Bouraiou, "Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe<sub>2</sub>", Thèse Doct., Univ. Mentouri (2009).

# Chapitre II

## Les Propriétés des Chalcopyrites $\text{CuInX}_2$ ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) et les Techniques de Leurs Croissances

---

*Une des solutions proposées pour la diminution du coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque est de réduire la quantité de la matière entrant dans la fabrication de la cellule solaire et d'augmenter sa durée de vie moyenne. Dans cette optique des efforts ont été employés pour développer la filière des cellules solaire en couches minces ( troisième génération des cellules solaires). Les ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) sont deux nouveaux matériaux fortement recommandés pour la fabrication des cellules solaires à base de couches minces.*

*Dans notre travail, des couches minces de  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) ainsi que le quaternaire  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  seront déposés sur des substrats d'ITO. Pour cela, les différentes propriétés des chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour leurs croissances seront évoquées dans ce chapitre.*

*Ce chapitre commence dans sa première partie par une brève description des propriétés physico-chimiques des matériaux chalcopyrites ( $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ )). Les principes de bases des techniques de dépôt, les plus sollicitées, pour l'élaboration des matériaux chalcopyrites en couches minces seront également discutées dans la deuxième partie de ce chapitre. Un accent particulier est porté sur la technique d'électrodéposition car c'est la technique que nous avons utilisé dans ce travail.*

---

### Partie 1

## Les Propriétés Fondamentales des Chalcopyrites

### II. 1.1 Introduction

Les ternaires chalcopyrites  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) appartiennent à la famille (I-III-VI) des semiconducteurs, dont le cuivre appartient à la première colonne, l'indium à la troisième colonne, le sélénium et le tellure à la sixième colonne de la classification périodique des éléments. Le premier travail fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale des composés chalcopyrites a été publié par Hahn et al. en 1953[1].

Les ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) dans leurs structures chalcopyrites, se révèlent être des semiconducteurs dont leurs caractéristiques sont les mieux adaptées à la conversion photovoltaïque que celles du silicium cristallin, notamment sous forme de couches minces. En laboratoire, les rendements de conversion rapportés pour des cellules à base de  $\text{CuInSe}_2$  sont de l'ordre de 19.9 % [2]. A l'échelle industrielle, des modules de 69 et de 3860  $\text{cm}^2$  atteignent, respectivement, des rendements de 12.8 et 10.3 % [3].

## II. 1.2 L'intérêt des chalcopyrites $\text{CuInX}_2$ ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ )

Le diséléniure de cuivre et d'indium  $\text{CuInSe}_2$  (en angl. copper indium selenide) et le tellure de cuivre et d'indium  $\text{CuInTe}_2$  ( en angl. copper indium telluride) notés respectivement CIS et CIT dans leurs structures chalcopyrites sont des matériaux prometteurs pour les applications photovoltaïques en couches minces pour les raisons suivantes:

*i.* Ce sont des semiconducteurs à gap direct et possèdent des énergies de gap respectivement de 1.04 [4,5] et 0.94 eV [6] associées à des mécanismes d'absorption des photons de type direct entre les niveaux occupés de la bande de valence et les niveaux vides de la bande de conduction.

*ii.* Ils ont des coefficients d'absorptions optiques très élevés dans le domaine des longueurs d'ondes supérieures à leurs gaps ( $\alpha \approx 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [6,7]; 90 % des photons solaires incidents sont absorbés dans le premier micron du matériau d'où la faible épaisseur de la couche du matériau (1-2  $\mu\text{m}$  pour  $\text{CuInSe}_2$ ) [8,9]. Dans le cas du silicium, il faut une épaisseur d'environ 300  $\mu\text{m}$  pour atteindre ce taux d'absorption.

*iii.* La possibilité de fabrication des homojonctions et des hétérojonctions à base de ces couches [10,11].

*iv.* Possibilité de déposer ces matériaux par plusieurs techniques de dépôt des couches minces et sur différents types de substrat (métallique, flexible) [12,13].

*v.* Ces matériaux ont une excellente stabilité physique au cours du temps sous des conditions d'exploitation normales ainsi que sous des conditions sévères telles que l'irradiation par les rayons X, par les électrons, ou par les protons. Ce qui favorise les cellules à base de ces semiconducteurs pour les applications spatiales [14].

*vi.* Leur insensibilité aux joints de grains, contrairement à la cellule solaire à base de silicium [15,16].

*vii.* Ils ont des paramètres de maille et des affinités électroniques compatibles avec ceux des matériaux qui rentrent dans la fabrication de la cellule solaire (CdS, ZnO).

*viii.* Ils ont des toxicités relativement faibles par rapport aux autres matériaux (CdTe, etc.).

*ix.* La longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire dans  $\text{CuInSe}_2$  est très acceptable pour les applications photovoltaïques [17].

Cependant, le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuInTe}_2$  présentent quelques inconvénients, notamment leur faible bandes interdites qui limite la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  et par conséquent le rendement de la cellule. Le procédé de leurs élaborations en couche mince est couteux par rapport aux autres matériaux. Finalement, ils sont à base d'indium qui est un élément rare et qui se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Mais malgré son rareté,

le prix de l'indium n'est pas très élevé car la demande du marché était très faible (362 \$/Kg en 2009) [18].

### II. 1.3 $\text{CuInX}_2$ ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) en couche mince au sein de la cellule solaire

Les technologies utilisées pour la fabrication des cellules solaires en couches minces par les différents fabricants varient, mais les caractéristiques de base des composants d'une cellule sont les mêmes. Pratiquement, la cellule solaire en couches minces est composée de plusieurs couches minces superposées. Une coupe transversale d'une cellule solaire réelle en couche mince à base de  $\text{CuInSe}_2$  est représentée sur la **Figure II.1**. Cette image est réalisée par un microscope électronique à balayage (MEB) [19]. La cellule en question est constituée de six couches: La couche inférieure est le substrat, généralement en verre sodé, cette couche est revêtue par une couche de contact métallique arrière en molybdène de 0.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La couche absorbante de  $\text{CuInSe}_2$ , dite aussi la couche active, est ensuite déposée via les différentes méthodes de dépôt, elle est d'une épaisseur de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Ensuite une couche de sulfure de cadmium (CdS) de 50 nm d'épaisseur est déposée sur la couche  $\text{CuInSe}_2$  pour former la jonction p-n. Après cela, deux couches de ZnO sont déposées sur la couche CdS, la première couche est non dopée et d'épaisseur 50 nm, tandis que la seconde couche est dopée, généralement par l'aluminium ou l'indium est d'une épaisseur de 200 à 300 nm. Notons que le ZnO forme la couche supérieure (la couche fenêtre) de la cellule, il est dégénéré et avec une conductivité électrique de l'ordre de  $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Sur cette fenêtre, un contact ohmique supérieur de nickel-aluminium (Ni-Al) et une couche antireflet de  $\text{MgF}_2$  de 100 nm d'épaisseur sont déposés.

### II. 1.4 Propriétés cristallographiques des $\text{CuInX}_2$ ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ )

Comme nous l'avons rappelé ci-dessus, les  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) appartient au groupe (I-III-VI<sub>2</sub>) des composés ternaires chalcopyrites. Cette classe est une dérivée des semiconducteurs de la colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev. Les semiconducteurs ternaires sont l'une des prévisions de Goodman; partant d'un semiconducteurs de la colonne IV on obtient des semiconducteurs binaires de type III-V et II-VI, puis ternaires de type II-IV-V<sub>2</sub> et I-III-VI<sub>2</sub> (**Figure II.2**) [20].

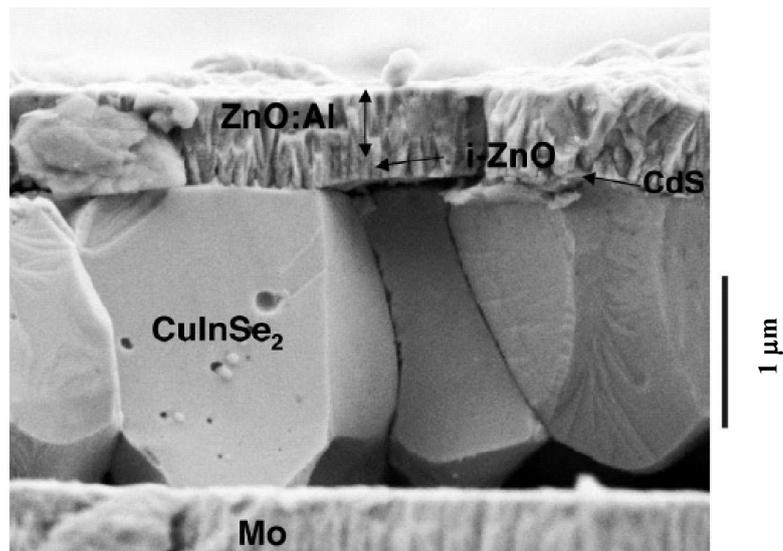
Dans la structure chalcopyrite, chaque atome possède quatre premiers proches voisins disposés dans un tétraèdre régulier liés entre eux par des liaisons de type  $\text{SP}^3$ . Le groupe d'espace de cette structure est  $\bar{I}4\bar{2}d$ . La structure tétraédrique de la chalcopyrite peut être considérée comme un super réseau de la structure sphalérite ou de la structure zincblende.

La structure zincblende est une structure de type diamant (**Figure II.3a**), qui est constituée de deux réseaux de type cubique à faces centrées interpénétrés et séparés par un vecteur de translation égale à  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Les  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) peuvent être envisagés comme des ternaires similaires au binaire  $\text{ZnS}$  (**Figure II.3a**). Leurs symétries sont réduites du fait de ces deux types de cations différents (Cu et In) et qui conduit à une maille élémentaire de huit atomes (dans la structure chalcopyrite) par rapport à une maille élémentaire de deux atomes dans la structure zincblende. Le réseau de Bravais de la structure chalcopyrite est tétragonale centrée, par rapport à celui de la structure zincblende qui est cubique à faces centrées.

Dans le cas où les sites tétraédriques de la structure chalcopyrite sont occupés par les cations d'une façon aléatoire, le composé ternaire a une structure sphalérite. Le groupe d'espace associé à cette structure est  $\overline{\text{F43m}}$ .

Dans la structure chalcopyrite de  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ), chaque atome de sélénium (tellure) dans le réseau est le centre d'un tétraèdre avec quatre cations à chaque coin. Contrairement à la structure zincblende de  $\text{ZnS}$ , l'atome de sélénium (tellure) dans le  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) dans sa structure chalcopyrite est lié à deux types différents de cations (Cu et In).

Les longueurs des liaisons Se-Cu et Se-In pour le  $\text{CuInSe}_2$  et Te-Cu le Te-In pour le  $\text{CuInTe}_2$  ne sont pas nécessairement identiques, et par conséquent le tétraèdre n'est pas régulier, mais il est déformé le long de l'axe  $c$  du cristal de telle sorte que le rapport  $(\frac{c}{a})$  s'écarte de sa valeur idéale de 2.



**Figure II. 1** : Vue en coupe transversale au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de  $\text{CuInSe}_2$  élaborée à l'IRDEP\* [19]

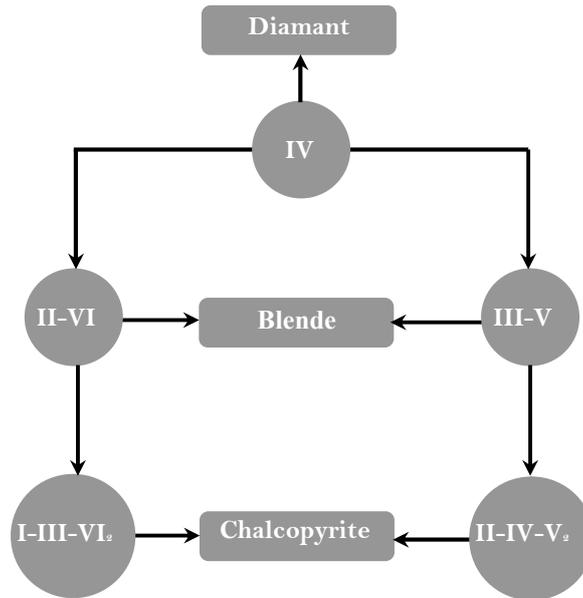


Figure II.2: Diagramme basé sur la méthode de substitution croisée de Goodman.

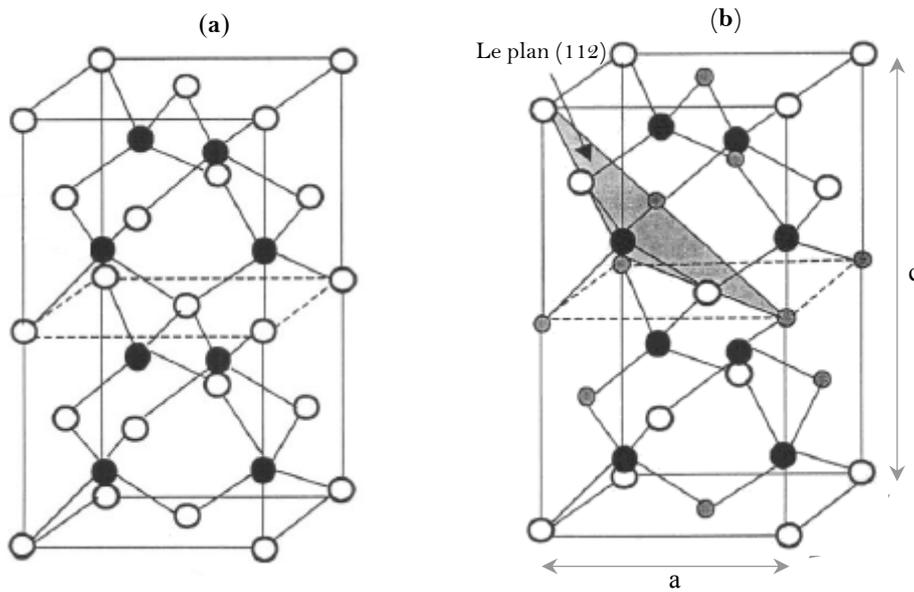


Figure II.3: Structure cristalline de maille élémentaire des semiconducteurs  $CuInX_2$  ( $X=Se, Te$ ), (a): Structure zinclinde de  $ZnS$ , ●  $Zn$ , ○  $S$ , (b): Structure chalcopyrite, ○  $Cu$ , ●  $In$  et ●  $Se$  pour  $CuInSe_2$  et  $Te$  pour  $CuInTe_2$ .

En outre, la différence des longueurs de liaisons conduit à un déplacement interne de l'anion ( $Se, Te$ ) de sa position idéale  $(\frac{1}{4}a)$  de sorte que le sous réseau anionique est légèrement déformé.

Dans la structure chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$ , la distorsion tétragonale est estimée par les paramètres  $\eta$  et  $\mu$  qui sont donnés par les équations suivantes:

$$\mu = 0.25 + \left( \frac{R_{\text{Cu-Se}}^2 - R_{\text{In-Se}}^2}{a^2} \right) \quad (\text{II. 1})$$

et

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (\text{II. 2})$$

Où  $(R_{\text{Cu-Se}}^2 - R_{\text{In-Se}}^2)$  est l'écart des distances atomiques respectivement de Cu-Se et In-Se,  $a$  et  $c$  sont les paramètres de maille. Les paramètres  $\mu$  et  $\eta$  sont visualisés schématiquement sur la **Figure II. 4** pour le  $\text{CuInSe}_2$ .

Dans le cas de  $\text{CuInS}_2$ , la longueur de la liaison Cu-S est de 2.335 Å, alors que la longueur de liaison In-S est 2.464 Å. En conséquence, l'atome de soufre s'éloigne de l'atome de l'indium vers l'atome de cuivre, résultant ainsi une cellule élémentaire étirée (tendue) avec un rapport  $\left(\frac{c}{a} = 2.014\right)$  [21]. Dans le cas de  $\text{CuGaSe}_2$ , la liaison Ga-S est plus courte que la liaison Cu-S d'où la cellule élémentaire est compressée avec un rapport  $\left(\frac{c}{a} = 1.97\right)$  [10]. Dans le **Tableau II. 1**, nous avons rapporté les valeurs de  $a$ ,  $c$ ,  $\mu$  et  $\eta$  pour les trois ternaires,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$  [21-23].

Comme nous avons cité auparavant, dans les ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) sous leurs structures chalcopyrites, chaque anion est entouré par deux atomes de Cu et deux atomes de In, et par conséquent, chaque cation est entouré par quatre anions, ce qui indique que la maille élémentaire primitive de la structure chalcopyrite de  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) est constituée de huit atomes; deux atomes de cuivre, deux atomes d'indium, quatre atomes de sélénium pour le  $\text{CuInSe}_2$  et quatre atome de tellure pour le  $\text{CuInTe}_2$ . Les coordonnées de ces atomes sont données dans le **Tableau II.2** par Jaffé et al. [24].

## II. 1.5 Diagramme d'équilibre binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$

Plusieurs chercheurs ont montré la présence des phases secondaires binaires de types Cu-Se, In-Se et ternaires Cu-In-Se avec la phase  $\text{CuInSe}_2$  [25,26]. Ces phases secondaires ont des effets néfastes sur les performances des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{CuInSe}_2$ . Par conséquent, l'amélioration des rendements de ces cellules solaires passe par la suppression ou la limitation de la formation de ces phases secondaires. Le diagramme de phases pseudo-binaires  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  est utile pour la prévision de la formation des phases secondaires de type Cu-In-Se. Le diagramme de phase pseudo binaire  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  est représenté sur la **Figure II.5**. D'après ce diagramme, la structure sphalérite de  $\text{CuInSe}_2$  n'est

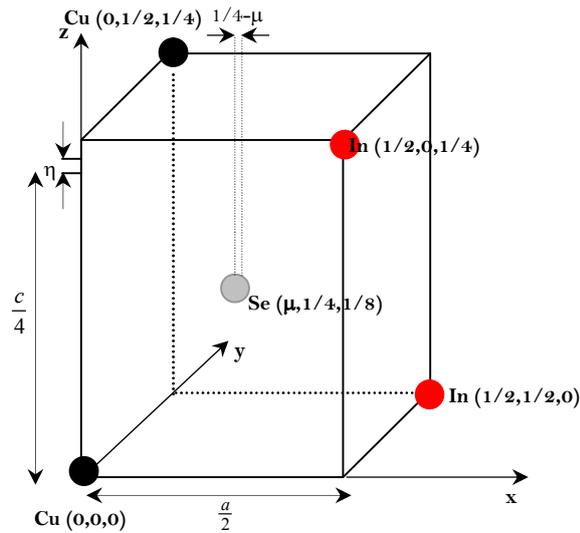
stable que pour des températures supérieures à 570 °C. Cependant, la structure chalcopyrite est stable pour des températures allant de la température ambiante jusqu'à 810 °C.

**Tableau II.1:** Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et les paramètres de distorsion tétragonale  $\eta$  et  $\mu$  pour  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$  dans leurs structures chalcopyrites.

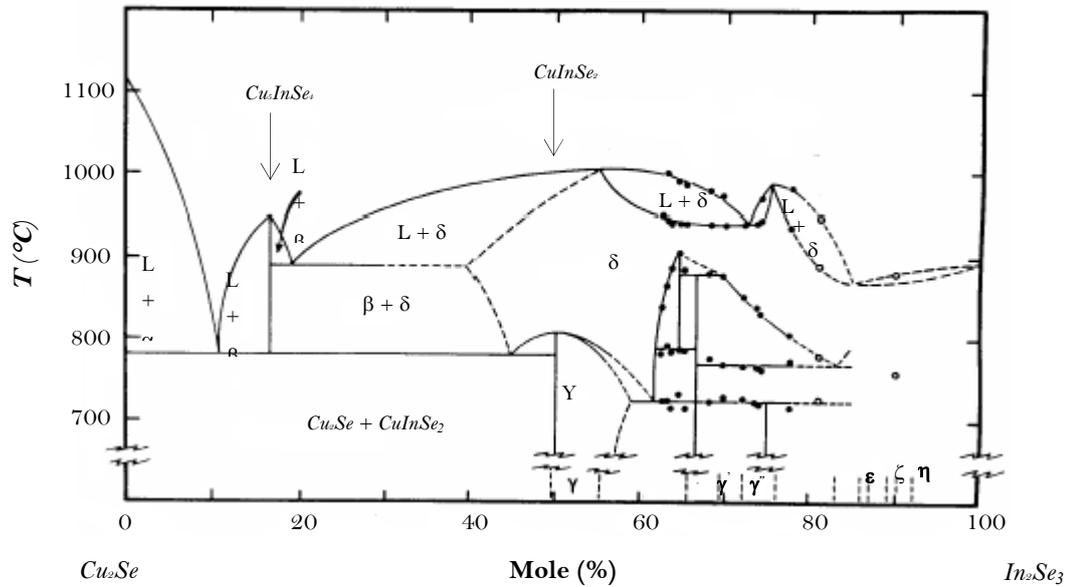
Composé	$a[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	$\eta$	$\mu [\text{Å}]$	Réf.
$\text{CuGaSe}_2$	5.607	10.99	0.9800	0.25	[21, 22]
$\text{CuInS}_2$	5.517	11.118	1.0025	0.20	[21, 22]
$\text{CuInSe}_2$	5.809	11.820	1.02	0.224	[23]

**Tableau II.2:** Coordonnées des atomes dans les mailles primitives du  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  sous leurs structures chalcopyrites [24].

Atome	Position atomique
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 (Te)	$\left(a\left(\frac{1}{4+\mu}\right), \frac{a}{4}, \frac{c}{8}\right), \left(a\left(\frac{3}{4-\mu}\right), \frac{3a}{4}, \frac{c}{8}\right), \left(\frac{a}{4}, a\left(\frac{3}{4+\mu}\right), \frac{3c}{8}\right), \left(\frac{3a}{4}, a\left(\frac{1}{4-\mu}\right), \frac{3c}{8}\right)$



**Figure II.4:** Visualisation graphique des paramètres de distorsion tétragonale  $\mu$  et  $\eta$  de  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite. Les positions atomique sont en fonction des paramètres de maille  $a$  et  $c$ .



**Figure II.5:** Diagramme de phase pseudo-binaire de  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  d'après Fearheiley [27].

Dans ce diagramme de phase, il apparaît que les phases ternaires  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_5\text{InSe}_4$  et  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  sont susceptibles de se produire. Les phases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  et  $\gamma''$  sont respectivement associées au  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  et  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . La phase  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite (la phase noté  $\alpha$  sur le diagramme de phase) s'étend d'une composition stœchiométrique de 50 mol % de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  à une composition riche en indium de 55 mol % environ de  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Les rapports atomiques  $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$  correspondants à cette mono phase sont compris entre 0.82 et 1. Dans le cas où le rapport atomique  $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$  est supérieur à 1, le matériau s'attend à contenir une phase secondaire de type  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , et dans le cas contraire *i.e.* le rapport atomique  $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$  est inférieur à 0.82, le matériau s'attend à contenir des phases secondaires de types  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  et  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

## II. 1.6 Le diagramme d'équilibre ternaire Cu-In-Se

Les mécanismes de croissance des matériaux sont fortement influencés par la présence des différentes phases qui peuvent être formées par les éléments qui sont présents durant le processus de croissance. Pour le composé ternaire  $\text{CuInSe}_2$ , ces mécanismes de formation peuvent être discutés par le diagramme de phase ternaire Cu-In-Se (**Figure II.6**). Ce diagramme indique les phases d'équilibre susceptibles de se former à partir des trois éléments Cu, In et Se à certaines températures et pressions.

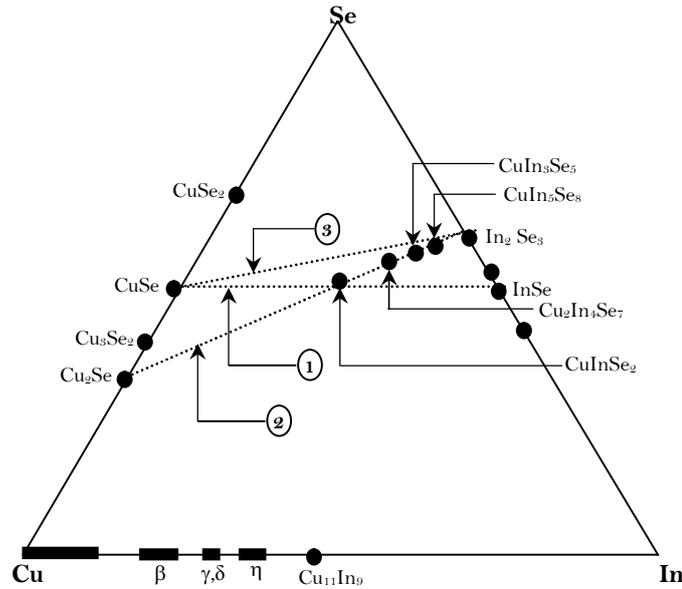


Figure II.6: Diagramme d'équilibre ternaire du composé Cu-In-Se [28].

Dans ce diagramme, chaque élément du composé Cu-In-Se est placé sur le sommet d'un triangle et les phases binaires sont projetées sur les arêtes du triangle. A l'intérieur du triangle les composés ternaires (Cu-In-Se) sont positionnés suivant leurs stœchiométrie ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ).

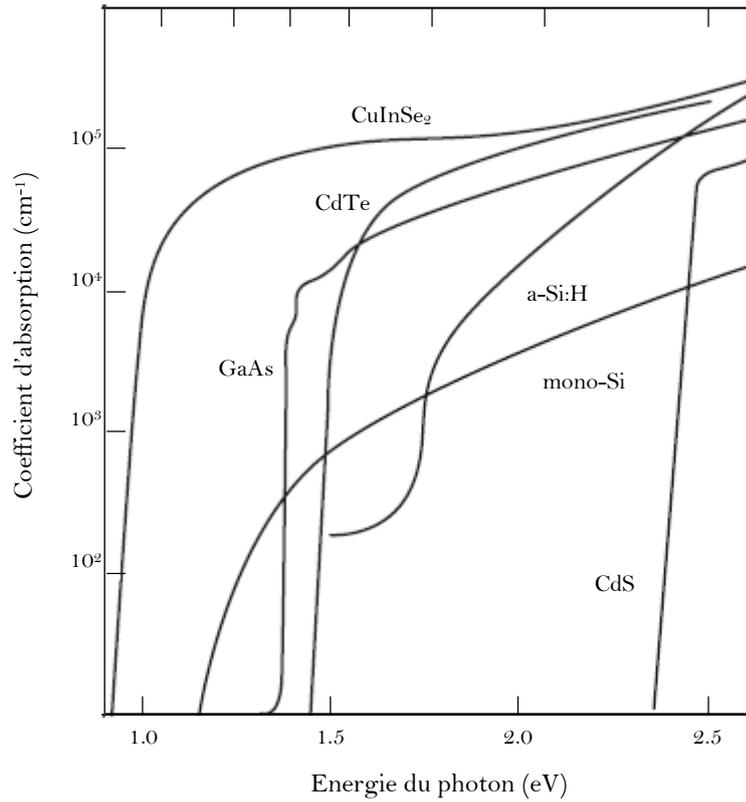
D'après ce digramme, on note que les lignes qui relient, respectivement les phases CuSe à InSe (ligne 1) et la phase  $\text{Cu}_2\text{Se}$  à  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (ligne 2) se croisent au point qui correspond à la phase  $\text{CuInSe}_2$ . Par ailleurs, la ligne d'attache de la phase CuSe et  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (ligne 3) ne passe pas par le point  $\text{CuInSe}_2$ , ce qui indique que la réaction entre ces deux dernières phases ne peut pas donner lieu seulement à la phase ternaire  $\text{CuInSe}_2$  [28].

## II. 1.7 Les propriétés optiques des $\text{CuInX}_2$ ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ )

Les deux ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ), dans leurs structures chalcopyrites, sont des semiconducteurs qui possèdent, respectivement, des énergies de gap de l'ordre de 1.04 et 0.95 eV [29,30]. Ils se distinguent des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS, etc.) par des coefficients d'absorption très élevés, plus grands que  $3.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine du visible et du proche infrarouge (Figure II.7).

L'équation de conversion des longueurs d'ondes du spectre solaire en énergie est la suivante:

$$E = \frac{hc}{1.60 \times 10^{-19} \times \lambda} \quad (\text{II. 3})$$



**Figure II.7:** Coefficient d'absorption des matériaux ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{a-Si:H}$ ,  $\text{mono-Si}$  et  $\text{CdS}$ ) pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [21].

Avec:

$E$ : l'énergie d'irradiation en eV;

$h$ : la constante de Planck, elle est égale à  $6.62 \times 10^{-34}$  J s;

$c$ : la vitesse de la lumière dans le vide, elle est égale à  $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>;

$\lambda$ : la longueur d'onde incident en m.

Les valeurs des énergies de gap des  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) permet d'absorber, respectivement, les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 1192 et 1266 nm, ce qui indique que les gammes d'activité de ces ternaires sont situées dans la région optimale du spectre solaire.

Rappelons que le  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) sont des semiconducteurs à gap direct, donc la relation entre leurs gaps optiques  $E_g$  et leurs coefficients d'absorption  $\alpha$  est la suivante [31] :

$$\alpha = \frac{A(E-E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (\text{II. 4})$$

Avec  $A$ , une constante de proportionnalité qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon,  $E$  l'énergie d'irradiation,  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence d'irradiation.

Le gap optique de ces semiconducteurs est une fonction également de la température (**Figure II. 8**), il peut être décrit approximativement par la relation proposée par Varshni [32] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \left( \frac{\delta T^2}{T + \beta} \right) \quad (\text{II. 5})$$

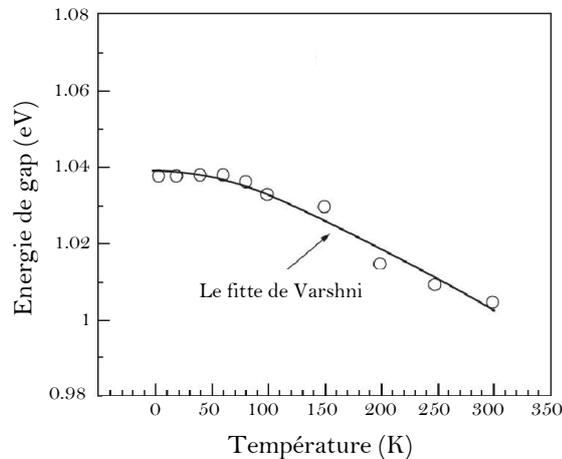
où  $E_g(0)$  est le gap à 0 K,  $\delta$  et  $\beta$  sont des paramètres respectivement égales à  $3.6 \times 10^4 \text{ eV K}^{-1}$  et 350 K [33].

D'autre part, l'énergie de gap dépend des paramètres de maille de la structure chalcopyrite [22,34]. Sur la **Figure II. 9**, nous avons présenté la variation de l'énergie du gap avec le paramètre de maille  $a$  de certains matériaux chalcopyrites.

Comme pour les ternaires chalcopyrites, qui sont déduits de leurs analogues binaires, il est possible de continuer à substituer un métal  $M$  dans un composé ternaire  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  pour obtenir des quaternaires avec la même structure cristalline. Pour les  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se, Te}$ ) et par le remplacement partiel des atomes de l'indium par ceux du gallium (Ga) ou bien par ceux de l'aluminium (Al) on obtient des chalcopyrites de type  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{X}_2$  ( $X=\text{Se, Te}$ ) et  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{X}_2$  ( $X=\text{Se, Te}$ ). D'autre part les quaternaires  $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  et  $\text{CuIn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_2$  sont préparés respectivement, par l'incorporation partiel des atomes du soufre (S) à la place des atomes de sélénium et du tellure.

L'énergie de gap des alliages de type  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$  est donnée par la formule théorique suivante:

$$E_g(x) = xE_g(A) + (1 - x)E_g(B) - x(1 - x)b \quad (\text{II. 6})$$



**Figure II.8:** Variation de l'énergie de gap de  $\text{CuInSe}_2$  en fonction de la température [33].

Avec  $E_g(A)$  et  $E_g(B)$  sont les énergies de gap des semiconducteurs A et B purs et  $b$  est un paramètre (en angl. bowing parameter), il est égale à 0.62 [35]. Cette équation peut être utilisée pratiquement pour calculer la quantité de Ga, Al, S à substituer dans les  $CuInX_2$  ( $X=Se, Te$ ) pour atteindre le gap qui correspond au rendement de conversion le plus élevé (Figure II.10) [36].

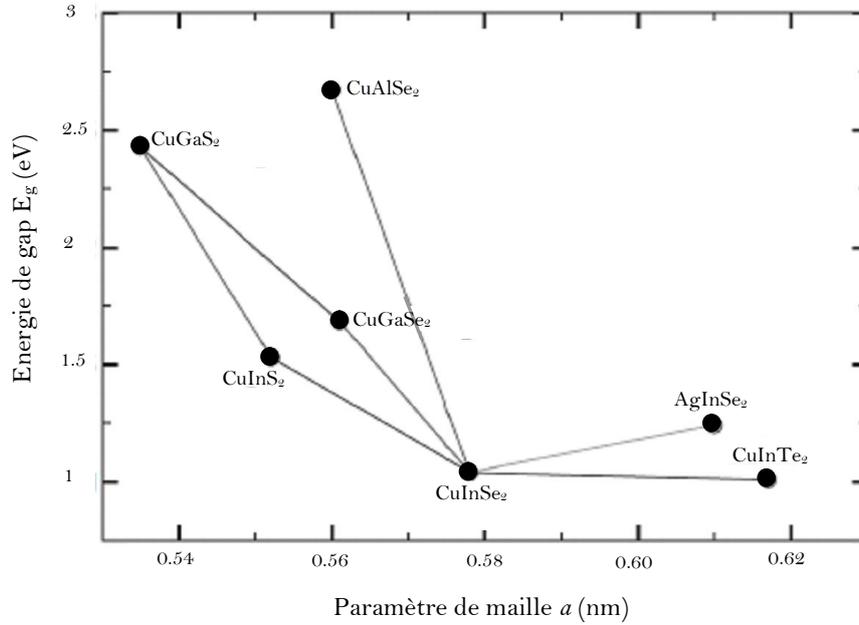


Figure II.9: Largeurs de bande interdite en fonction du paramètre de maille  $a$  de certaines chalcopyrites d'après [22,34].

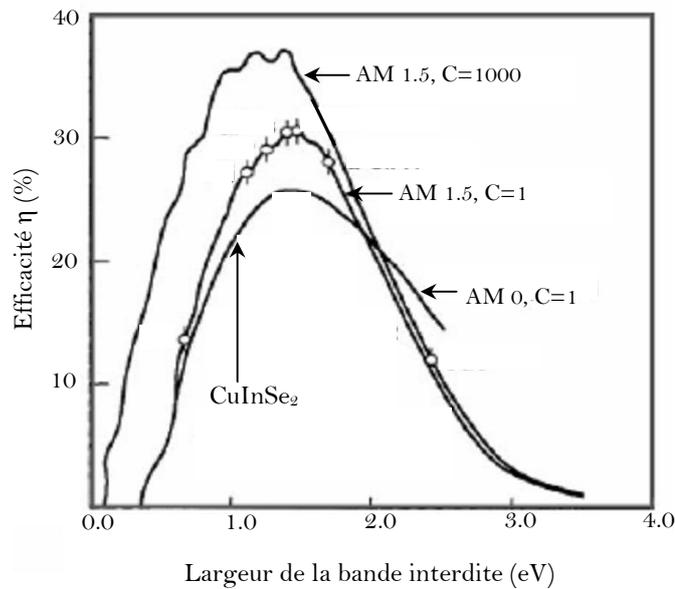


Figure II.10: Rendement de conversion des cellules solaires en fonction de la largeur de la bande interdite de la couche absorbante pour la distribution spectrale AM0 et AM1.5 [36].

## II. 1.8 La structure électronique de bande et les propriétés électriques des ternaires $\text{CuInX}_2$ ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ )

On rappelle que les configurations électroniques de cuivre, d'indium, de sélénium et du tellure sont les suivantes: Cu:  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ , In:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$ , Se:  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$  et Te :  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$ .

La structure électronique des ternaires de type  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  sous leurs structures chalcopyrites peut être déduite de leurs dérivés du groupe II-VI des semiconducteurs, car pour les deux structures, zinblend et chalcopyrite, les liaisons chimiques sont de type  $SP^3$ . La structure de bande électronique résultante au point  $\Gamma$  est déterminée par une bande de conduction de type  $s$  et une bande de valence de type  $p$ .

Pour les semiconducteurs I-III-VI<sub>2</sub>, les niveaux supérieures de la bande de valence sont largement influencés par les niveaux  $d$  de l'élément qui appartient à la première colonne du tableau périodique (le cuivre pour les composés  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ )). Ceci conduit à la division de la bande de valence en trois bandes séparées en raison de l'interaction spin-orbite et du champ cristallin dans la structure tétragonale (**Figure II.11**).

L'interaction entre les niveaux  $\Gamma_{15}$  dans la **Figure II.11**, conduit à leurs déplacements vers les énergies les plus élevées, la largeur de la bande interdite au point  $\Gamma$  pour les structures chalcopyrites est inférieure à 1 eV et elle est inférieure à celles des composés II-VI. Les calculs théoriques établis par Jaffe et Zunger [21] ont révélés que la réduction de l'élargissement de la bande interdite des structures chalcopyrites est due à l'effet chimique  $\Delta E_g^{\text{chim}}$  qui provient des hybrides  $p-d$ , et l'effet structural  $\Delta E_g^{\text{str}}$  qui provient du déplacement de l'anion de sa position idéale dans le réseau chalcopyrite.

La **Figure II.12** illustre la structure de bande des chalcopyrites  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ , cette figure montre que ces semiconducteurs sont à gap direct; le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  ( le même nombre d'onde  $k$ ).

Les  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) sont des semiconducteurs intrinsèquement dopés; lorsque le ternaire  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) est formé, il devient automatiquement soit de type  $n$  ou de type  $p$ . Le **Tableau II.3** rassemble les évolutions des types de conduction du semiconducteur  $\text{CuInSe}_2$  en fonction des rapports  $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$  et  $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu+In}}\right)$ .

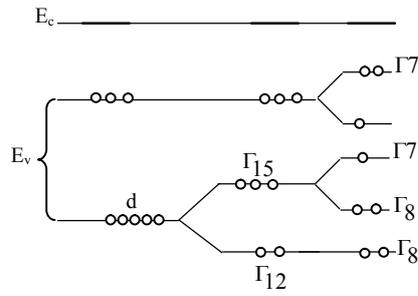


Figure II.11: Structure de bande de  $\text{CuInSe}_2$ .

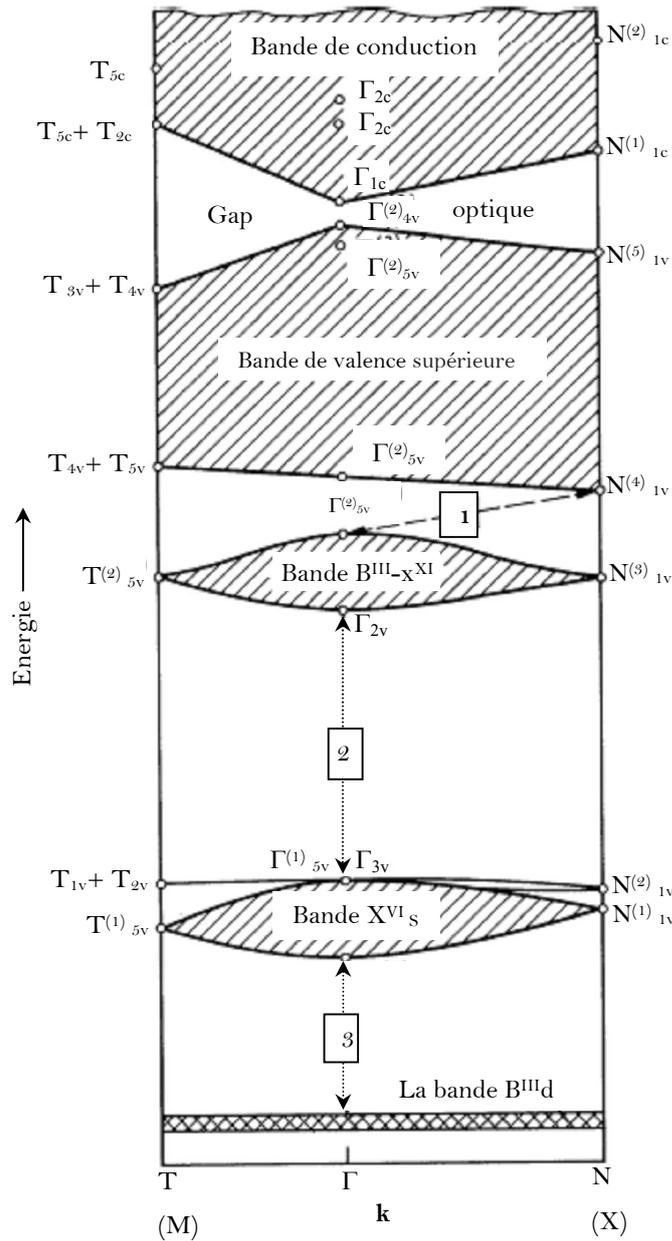


Figure II.12: Structure électronique de bande des composés  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2\text{V}^{\text{I}}$ , les zones hachurées représentent les principales sous-bandes et les numéros encadrés indiquent les gaps internes. La symétrie des points  $T$  et  $N$  correspondent à  $M$  et  $X$ , respectivement, dans la zone de Brillouin [37,38].

**Tableau II.3:** Type de conduction dans  $\text{CuInSe}_2$  en fonction des rapports  $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$  et  $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu+In}}\right)$  [34,39].

$\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu+In}}\right) > 1$		$\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu+In}}\right) < 1$	
$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right) > 1$	$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right) < 1$	$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right) > 1$	$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right) < 1$
Type $p$ avec une résistivité faible	Type $p$ avec une résistivité moyenne Ou Type $n$ avec une résistivité forte	Type $p$ avec une résistivité faible	Type $p$ avec une résistivité forte Ou Type $n$ avec une résistivité faible

## II. 1.9 Les défauts dans les deux ternaires $\text{CuInX}_2$ ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ )

La conductivité électrique des ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) est fortement influencée par les défauts donneurs et accepteurs. Ces défauts apparaissent sous forme de centres profonds et peu profonds dans la bande interdite du semiconducteur. Des chercheurs ont considéré que les lacunes, les interstitiels et les antisites sont les sources des défauts électriquement actifs dans les films minces de  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ).

Rappelons que les propriétés électrique, optique et structurale des couches minces  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) peuvent être contrôlées par les défauts intrinsèques qui proviennent de la déviation par rapport à la stœchiométrie de leur composition [40,16]. Ces écarts à la stœchiométrie des éléments Cu, In, Se et Te affectent les performances des cellules solaires à base de  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) [41]. Basé sur le modèle des défauts chimiques dans les composés ternaires proposés par Groenik et Janse [42], les déviations à la molarité et à la stœchiométrie sont représentées, respectivement, par les paramètres  $\Delta m$  et  $\Delta s$ , et elles sont données par les relations suivantes:

$$\Delta m = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1 \quad (\text{II. 7})$$

et

$$\Delta s = \frac{2[\text{Se}]}{[\text{Cu}]+3[\text{In}]} - 1 \quad (\text{II. 8a})$$

$$\Delta s = \frac{2[\text{Te}]}{[\text{Cu}]+3[\text{In}]} - 1 \quad (\text{II. 8 b})$$

L'écart entre ces rapports et la valeur zéro indique :

- $\Delta m > 0 \Rightarrow$  Le film  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) est riche en cuivre;
- $\Delta m < 0 \Rightarrow$  Le film  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) est riche en indium;
- $\Delta s > 0 \Rightarrow$  Le film  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) est en excès de sélénium (tellure);

d.  $\Delta s < 0 \Rightarrow$  Le film  $CuInX_2$  ( $X=Se, Te$ ) est en déficit en sélénium(tellure).

Dans les **Tableaux II.4 (A)** et **(B)** nous avons rapporté quelques défauts identifiés dans les deux ternaires  $CuInSe_2$  et  $CuInTe_2$ .

**Tableau II.4(A):** Quelques défauts identifiés dans  $CuInSe_2$ , leurs types et leurs énergies d'activation en meV.

Le défaut	Type de défaut	Energie d'activation	Références
$Cu_{In}$	Accepteur	30	[42]
		50-60	[43]
		50	[44]
$V_{In}$	Accepteur	85	[42]
		40	[43]
		75	[44]
$V_{Se}$	Accepteur	130	[45]
$V_{Cu}$	Accepteur	45	[46]
		50	[44]
		30-40	[47]
$Se_i$	Accepteur	70	[43]
		75	[44]
$Se_{In}$	Accepteur	80-85	[43]
		90-95	[44]
		148	[48]
$In_{Cu}$	Donneur	35	[46]
		35-45	[43]
		45	[44]
$Se_{Cu}$	Donneur	50-60	[43]
		65-70	[44]
$Cu_i$	Donneur	50-60	[43]
		65-70	[44]

**Tableau II.4 (B):** Quelques défauts identifiés dans  $CuInTe_2$ , leurs types et leurs énergies d'activation en meV [49].

Niveau d'énergie (meV)	Type de défaut	Références
15, 75	Accepteur	[50]
75	Accepteur	[51,52]
14	Accepteur	[53]
15	Accepteur	[54]
25, 28, 58	Donneurs	[50]
25	Donneur	[51,52]

## Partie 2

# Les Techniques de Dépôt des Couches Minces

### II. 2.1 Introduction

Plusieurs techniques de dépôt sont mises au point pour la synthèse et l'amélioration des propriétés des matériaux chalcopyrites CuInX<sub>2</sub> en couches minces. Le contrôle de la stœchiométrie, de l'uniformité de ces couches ainsi que le coût d'équipement sont les facteurs décisifs pour le choix du processus de dépôt.

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, les propriétés d'une couche mince de CuInX<sub>2</sub> (X=Se, Te) de bonnes qualités doivent répondre aux exigences suivantes:

- i. Le rapport stœchiométrique  $\left(\frac{Cu}{In}\right)$  de la couche devrait être de l'ordre 0.9-1.0, ce rapport devrait être maintenu sur une échelle macro et microscopique.
- ii. Les films doivent avoir des propriétés mécaniques supérieures; uniformes et denses avec une meilleure adhérence au substrat.
- iii. La taille des grains des couches devrait être supérieure à 1 µm pour les dispositifs de haute performance.
- iv. Les films ne doivent pas contenir de phases secondaires.

En se basant sur ces exigences, les principes des techniques les plus sollicités pour le dépôt des deux ternaires CuInX<sub>2</sub> (X=Se, Te) en couches minces, destinés aux applications photovoltaïques sont brièvement discutés ci-dessous.

Les techniques de dépôt des couches minces, notamment CuInSe<sub>2</sub> et CuInTe<sub>2</sub>, peuvent être classées en deux voies principales; le mode en phase vapeur physique (PVD) (en angl. Physical Vapor Deposition) et le mode en phase vapeur chimique (CVD) (en angl. Chemical Vapor Deposition).

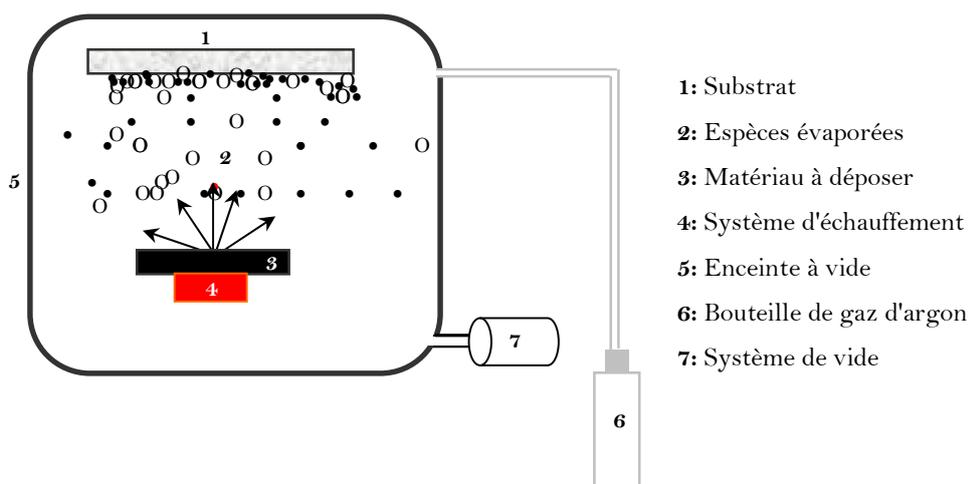
### II. 2.2 Dépôt physique en phase vapeur PVD

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur consistent à utiliser la vapeur du matériau que nous voulons déposer sur un substrat. Selon le mode de production de cette vapeur, l'état électrique du substrat et la nature du gaz constituant le milieu, on peut distinguer trois techniques PVD à savoir: le dépôt par évaporation sous vide, dépôt par pulvérisation et le dépôt ionique.

### II. 2.2.1 Dépôt par évaporation sous vide

Le principe de cette technique est basé sur l'échauffement sous vide du matériau à déposer jusqu'à son évaporation et de condenser les espèces évaporées sur le substrat que l'on veut recouvrir. Le schéma standard du dispositif d'évaporation est représenté sur la **Figure II. 13**. Suivant le mode d'évaporation du matériau source on peut distinguer les techniques suivantes:

- a. Évaporation par bombardement d'électrons: le matériau à évaporer est placé dans un creuset est bombardé par un faisceau d'électrons. Les électrons en question proviennent d'un filament de tungstène chauffé à des températures élevées (de 2500 à 2800 °C).
- b. Évaporation par effet Joule: le matériau à déposer est placé dans un creuset entouré par un filament chauffant.
- c. Évaporation par arc électrique: dans ce cas l'évaporation est réalisée par l'intermédiaire d'une décharge électrique appliquée entre le creuset et l'anode.
- d. Évaporation par induction: le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique, ce creuset est entouré d'une bobine alimenté en courant alternatif haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.
- e. Évaporation assisté par faisceau d'ions (IBAD): cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer qui est placé dans un creuset et d'irradier la couche en cours de croissance par un faisceau d'ions issue d'un plasma.



**Figure II.13:** Schéma synoptique de l'évaporation sous vide.

Bechiri et al. [55], ont déposé sur des substrats de silicium (100) et du verre par évaporation sous vide des couches de Cu(20 nm), In(40 nm) et Se(90 nm). Le cuivre et l'indium ont été placés dans des creusets de tungstène, et le sélénium est évaporé à partir d'une source de graphite. Ils ont obtenus des couches de  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite avec [112] comme axe de croissance préféré, l'énergie de gap des films élaborés est de 0.94 eV.

D'autre part, Boustani et al. [6] ont déposé des couches  $\text{CuInTe}_2$  par évaporation à différentes températures de substrat. La structure chalcopyrite a été obtenue et les films élaborés ont une conduction de type  $p$  et une énergie de gap égal à 0.94 eV.

### II. 2.2.2 Dépôt par pulvérisation

Le principe de la pulvérisation cathodique (en angl. Sputtering) consiste à arracher des atomes du matériau à déposer, et transférer les atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir. L'éjection des atomes est effectuée par l'intermédiaire des ions provenant d'un plasma, généralement d'argon.

L'intérêt de cette technique est sa capacité de synthétiser tous les différents types de matériaux; simple ou composés, conducteurs ou diélectrique.

Le dispositif expérimental standard d'un pulvérisateur est composé d'une cible qui constitue la source du matériau qu'on veut déposer fixé sur la cathode et d'un substrat placé parallèlement à la cible. L'ensemble cible-substrat est placé dans une enceinte à vide qui est reliée à un système de pompage (Figure II.14). L'injection du gaz dans l'enceinte et l'application d'une tension continue (DC) ou radiofréquence (RF) sur la cible permet de créer un plasma qui à son tour arrache les atomes de la cible. Pour déposer des couches minces de  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) par cette technique, une pastille ou bien un lingot de  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) est placé sur la cathode du pulvérisateur et sous l'effet de la tension de polarisation les ions positifs du plasma sont accélérés vers la cible par le champ électrique  $E$ , éjectant ainsi des atomes de cuivre, de l'indium, de sélénium (pour  $\text{CuInSe}_2$ ) et de tellure (pour  $\text{CuInTe}_2$ ). La condensation de ces atomes sur le substrat constitue la couche mince de Cu-In-Se (Te) désirée. La couche obtenue est soumise par la suite à des traitements thermique qui permettent d'obtenir la phase chalcopyrite de  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ).

### II. 2.2.3 Dépôt ionique

Le dépôt ionique (en angl. Ion plating) est une technique hybride entre l'évaporation sous vide et la pulvérisation. Elle permet de réaliser des couches avec une vitesse de dépôt élevée et de bonne adhérence. Son principe est basé sur l'évaporation du matériau à déposer par chauffage sous vide, puis les espèces évaporées sont condensées sur le substrat en présence

d'un plasma (généralement d'argon) entretenue par l'application d'une tension électrique sur le substrat. La présence de ce plasma conduit à l'augmentation de la pression résiduelle à l'intérieure de l'enceinte d'évaporation ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  Torr) d'une part, et diminuer le libre parcours moyen des espèces évaporées du matériau à déposer d'autre part [56]. Les espèces évaporées s'agglomèrent au sein de la vapeur et forment ainsi un nuage diffus autour du substrat, conduisant à la croissance de la couche de façon uniforme.

## II. 2.3 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Contrairement au mode de dépôt physique en phase vapeur PVD, le mode CVD n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. Les couches minces élaborées par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur sont obtenues par les réactions chimiques entre les précurseurs gazeux en phase vapeur et le substrat. Les principales techniques de ce mode de dépôt se différencient par le milieu dans lequel s'effectue le dépôt (gazeux ou humide) ainsi que par les conditions expérimentales de dépositions.

### II. 2.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à exposer le substrat que l'on veut recouvrir à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse. Ces précurseurs réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt. Cette technique permet de déposer des couches minces avec une vitesse de dépôt élevée et surtout, sur des substrats de forme géométrique compliquée, et par l'ajustement des paramètres expérimentaux de dépôt, on peut contrôler la stœchiométrie et la structure cristalline des films réalisés.

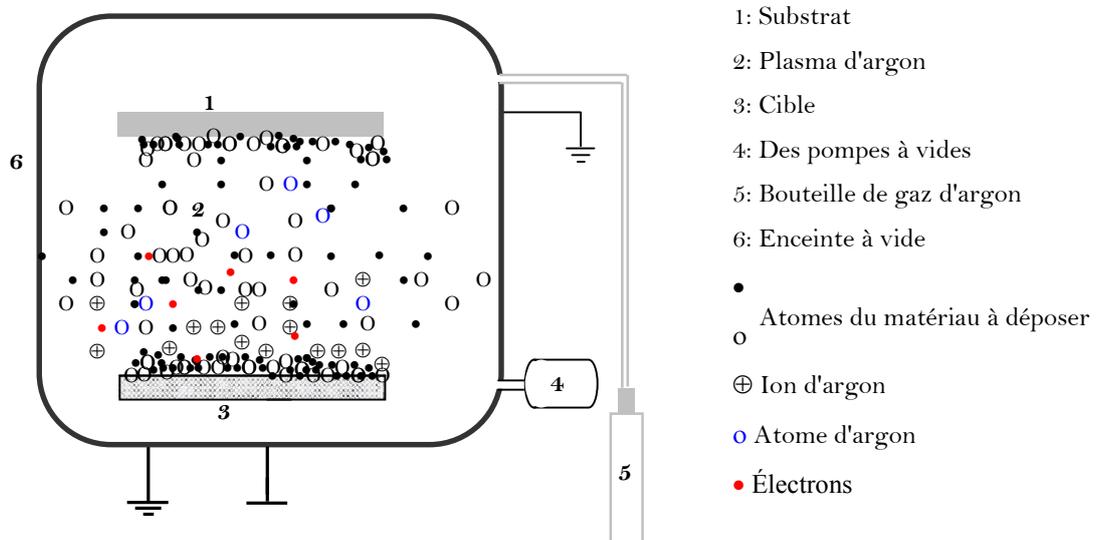


Figure II.14: Schéma synoptique de la pulvérisation cathodique

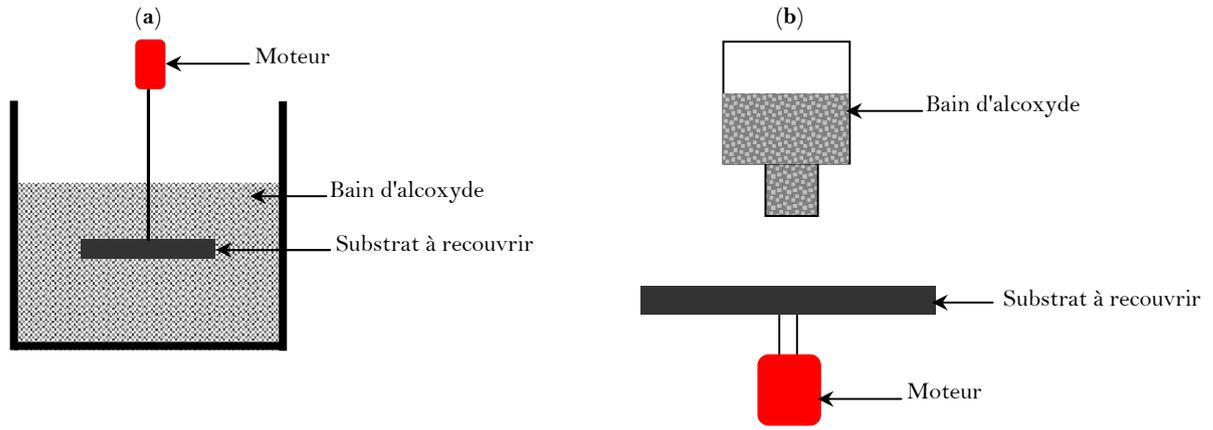
Les différentes formes de CVD sont classées selon les moyens d'initiation des réactions chimiques ainsi que les conditions de dépôt. Nous citons le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD, le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD, le dépôt chimique d'organométallique en phase vapeur (MOCVD), CVD laser (LCVD), etc.

### II. 2.3.2 Sol gel

Cette technique consiste à préparer une suspension stable (Sol) à partir des précurseurs chimiques, du matériau que l'on veut déposer, 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) [57, 58]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- a. L'enduction centrifuge (en angl. spin-coating): Consiste à verser le sol ou le gel sur le substrat à revêtir mis en rotation par une tournette (**Figure II. 15a**). En ajustant la vitesse de rotation, l'accélération et les propriétés de la solution, l'épaisseur peut être ajustée assez précisément.
- b. Le trempage-retrait (en angl. dip-coating): Consiste à plonger le substrat à revêtir directement dans la solution à déposer et à le retirer. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces du substrat (**Figure II. 15b**).

Plusieurs groupes de recherches ont élaborés des films  $CuInSe_2$  par la méthode sol gel [59, 60]. Merdes et al. [59] ont déposé des couches de  $CuInSe_2$  sur des substrats en verre à l'aide de la méthode spin coating, par décomposition thermique de Cu-In et naphthénates dans le gaz ( $N_2 + H_2$  (10 %)). Après la sélénisation des précurseurs obtenus dans des ampoules scellées sous vide, ils ont obtenus des couches  $CuInSe_2$  polycristallines, sans phases secondaires et avec [112] comme axe de croissance préférentiel. Wang et al. [61] ont également synthétisé des nanocristaux de  $CuInSe_2$  sous sa structure chalcopyrite par la méthode dip-coating. Ils ont utilisé 1-méthyle-2-pyrrolidinone et du glycérol comme des solvants et le chlorure de cuivre, le chlorure d'indium et du dioxyde de sélénium comme des précurseurs.



**Figure II.15:** Schéma descriptif de la technique de dépôt sol gel; (a): Trempage-retrait et (b): Enduction centrifuge

### II. 2.3.3 Dépôt par spray pyrolyse

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

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

Le schéma synoptique de l'équipement de la technique spray est représenté sur la **Figure II. 16**. Cette méthode est moins couteuse et permet de déposer des couches minces de grande surface avec des vitesses relativement élevées [62].

Plusieurs chercheurs ont préparés des couches de  $CuInSe_2$  par la technique spray, [63-66]. Gorska et al. [63] ont utilisé des solutions de  $CuCl_2$ ,  $InCl_3$  N,N-dimethylthiourea pour élaborer des couches de  $CuInSe_2$ , après les traitements sous vide et sous un gaz d'hydrogène  $H_2$ , ils ont obtenus des couches monophasique du chalcopyrite  $CuInSe_2$ . Ces couches sont utilisées, par la suite dans la fabrication des hétérojonctions  $CuInSe_2/CdS$ , Les propriétés obtenues sont les suivantes: la tension du circuit ouvert  $V_{oc} = 0.3 V$ , le courant du court circuit  $I_{sc} = 1 mA$  et le facteur de forme  $FF = 0.3$  sous une illumination de  $100 mW cm^{-2}$ .

### II. 2.3.4 Dépôt par bain chimique CBD

Le principe de la technique CBD (en angl. Chemical bath deposition) est basé sur l'immersion du substrat dans une solution contenant des ions métalliques du matériau à déposer et des précurseurs chalcogénures pour assurer la stabilité du bain. Cette technique est non couteuse et elle ne nécessite aucun équipement sophistiqué.

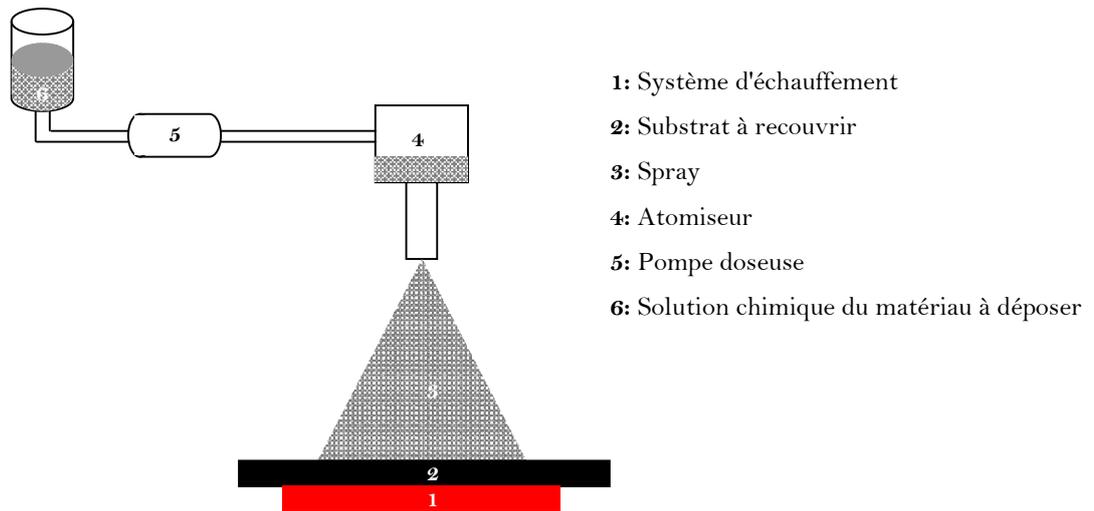


Figure II.16: Schéma représentatif de principe dépôt par spray pyrolyse.

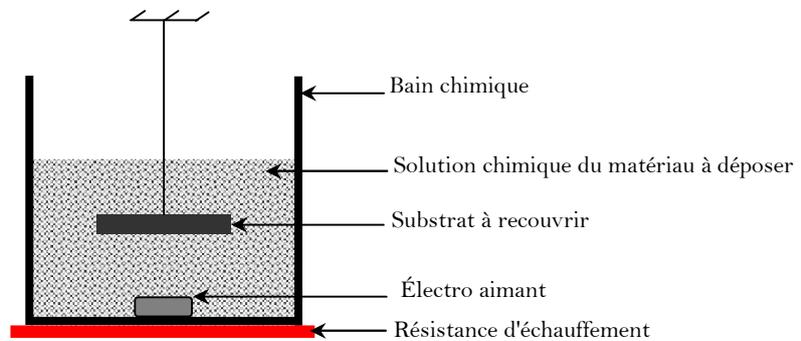


Figure II.17: Schéma descriptif de la technique de dépôt par bain chimique.

Le schéma du principe de CBD est reporté sur la **Figure II. 17**. Dhanam et al. [67] ont préparé des couches  $Cu_{2-x}Se$  et  $Cu_3Se_2$  par la technique CBD. Pour cela ils sont utilisé le mélange des solutions suivantes:  $CuSO_4$  (0.2 M),  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  (0.3 M),  $Na_2SeSO_3$  (0.25M).

Bindu et al. [68] ont préparé des couches de sélénium sur des substrats de verre par CBD en utilisant une solution de  $Na_2SeSO_3$  (0.0125 M) puis ils ont déposé des couches de cuivre et d'indium par évaporation thermique. Après le traitement thermique sous vide à une température de 673 °K pendant une heure, ils ont obtenus la structure chalcopyrite de  $CuInSe_2$ . Les couches obtenues sont de type *p* et sont riches en cuivre.

## II. 2.3.5 Electrodeposition

### II. 2.3.5.1 Historique

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

Dès la découverte des processus électriques par Galvani et Volta, à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, l'étude des phénomènes d'électrodeposition n'a pas cessé. Les premiers dépôts ont été réellement développés à la fin XIX<sup>ème</sup> siècle, en utilisant des batteries comme source de courant [69].

Les principes théoriques des phénomènes d'électrodeposition ont été mis en évidence en 1897 par Nernst, puis par Kremann en 1914 et Foster en 1915 [70].

Par rapport aux autres techniques, l'électrodeposition présente les avantages suivants: la possibilité de déposition des couches sur des substrats de grandes surfaces et de formes géométriques compliquées, la simplicité de ses équipements, le dépôt des couches à des températures considérablement inférieures vis-à-vis d'autres techniques, la non nécessité du vide et la réduction de dégagement des gaz nocifs. Ces avantages font de l'électrodeposition, une technique non coûteuse [70].

Actuellement, l'électrodeposition a été l'objectif de plusieurs travaux pour la réalisation des structures nanocristallines telles que les membranes nanoporeuses et l'aluminium anodisé, les alliages de zinc pour l'industrie automobile, les alliages Fe-Ni pour les têtes de lecture et les circuits imprimés [69], les couches minces photovoltaïques [15,71], etc.

Plusieurs groupes de recherche ont utilisé la technique d'électrodeposition pour la préparation des couches photovoltaïques, notamment les couches  $CuInX_2$  ( $X=Se, Te$ ) [8, 72-77].

### II. 2.3.5.2 Principe

L'électrodeposition d'un métal repose sur la réduction des cations métalliques  $M^{+z}$ , présents dans la solution électrolytique, suivant la réaction de réduction [78]:



Les électrons utilisés dans cette réaction proviennent de trois types de sources différentes (**Figure II.18 (a-c)**) à savoir:

a. Du substrat: dans ce cas le dépôt est dit dépôt par déplacement (**Figure II. 18a**).

b. D'une espèce chimique en solution électrolytique: le dépôt est dit autocatalytique (**Figure II. 18b**).

c. D'une source extérieure de courant: le dépôt est dit électrolytique (**Figure II. 18c**).

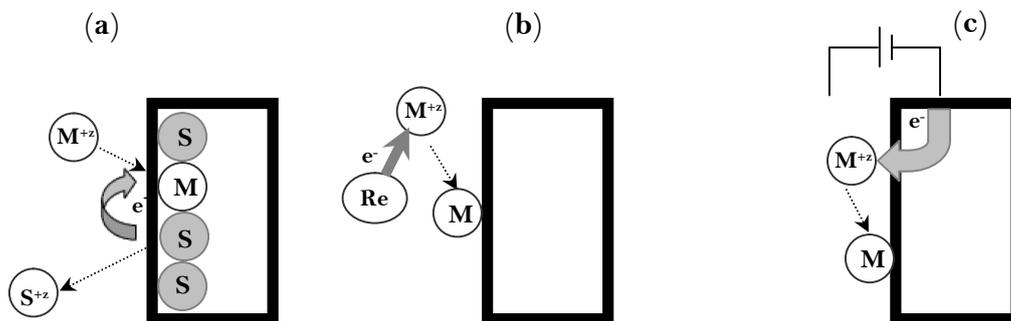
Dans notre travail nous allons utiliser le dépôt électrolytique (le cas c) pour élaborer nos échantillons. Dans ce cas, la réduction des cations présents en solution est possible grâce aux électrons de la source de courant extérieure, qui par conséquent doit être reliée directement au substrat sur lequel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

Elle existe également une autre technique de dépôt électrolytique appelée LIP (en angl. Light-Induced Plating). Dans cette technique, les électrons permettant la réduction des cations dans la solution électrolytique se fait par un courant photo-généré d'une cellule placée sous éclairage dans le bain électrolytique [78]. Le dépôt obtenu par LIP est plus homogène en épaisseur que pour le cas du dépôt électrolytique.

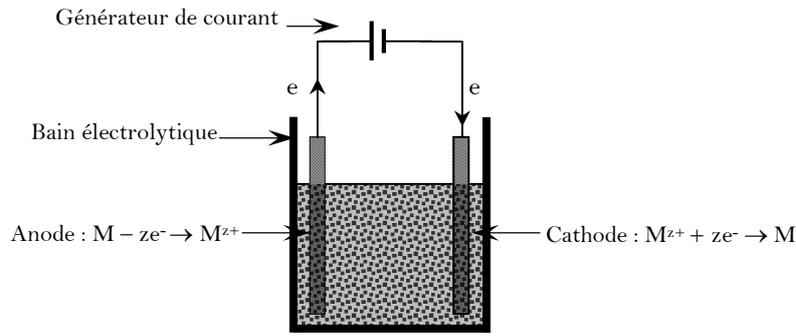
Le montage standard pour l'électrodéposition d'un métal consiste en une cellule contenant une solution électrolytique, deux électrodes qui sont la cathode appelé l'électrode de travail et l'anode appelé la contre-électrode ou bien l'électrode auxiliaire et un générateur de courant. Le montage utilisé est schématisé sur la **Figure II.19**.

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

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



**Figure II.18:** Principe schématique des différentes sources d'électrons permettant la réduction des cations dans la solution électrolytique; (a): Dépôt par déplacement, (b): Dépôt autocatalytique et (c): Dépôt électrolytique [78].



**Figure II.19:** Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M.



et



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

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{+z}} \quad (\text{II. 12})$$

avec:

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

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

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

$F$ : la constante de Faraday;

$T$ : la température;

$R$ : la constante des gaz parfait.

### II. 2.3.5.3 Mécanismes d'électrodéposition

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

#### a. Transfert de masse

Le transfert de masse, dit également transfert de matière, correspond au transfert des ions de la solution vers la surface de l'électrode. Le déplacement de ces espèces est effectué selon trois modes de transport, à savoir, la diffusion, la migration et la convection [79].

- i. La diffusion : qui est le déplacement des espèces sous l'effet du gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution.
- ii. La migration : qui est le déplacement des ions sous l'effet du champ électrique provoqué par la différence de potentiel entre la cathode et l'anode.
- iii. La convection : qui est le déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de température ou une agitation mécanique.

#### **b. Transfert de charges**

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

#### **c. Les réactions de surface**

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

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

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

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

#### **II. 2.3.5.4 Cinétique électrochimique des dépôts**

Lorsqu'une électrode est plongée dans une solution qui contient des ions  $M^{+z}$  et des atomes  $M$ , et sans application d'un courant extérieur, cette électrode prend un potentiel d'équilibre de Nernst noté  $V_m$ , et elle est portée à un potentiel  $V(i)$  lorsqu'un courant  $I$  est appliqué.

Le courant de déposition  $I$  traversant l'électrode est donné par l'équation de Butler-Volmer [80]:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{a_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{a_c z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{II. 13})$$

avec

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

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

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

$z$ : valence de l'ion;

$F$ : constante de Faraday;

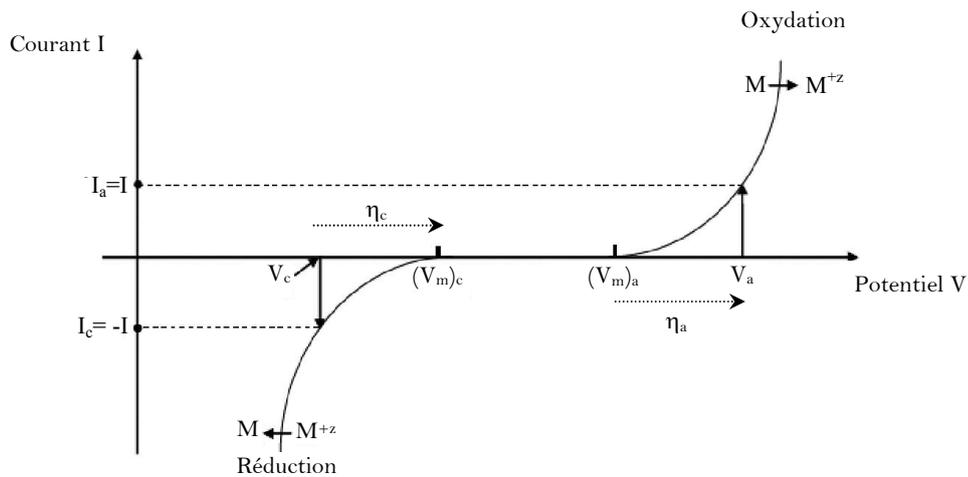
$R$ : constante des gaz parfait;

$T$ : température.

Dans le cas du dépôt électrolytique, les deux électrodes (cathode et anode) sont à considérer, et lors de l'application d'un courant  $I$ , la cathode et l'anode se fixent, respectivement aux potentiels  $V_c$  et  $V_a$  de telle sorte que les courants cathodique  $I_c$  et anodique  $I_a$  sont égaux en valeurs absolues (**Figure II. 20**).

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

$$Q_n = nzF \quad (\text{II. 14})$$



**Figure II.20:** Caractéristique courant-tension pour un dépôt électrolytique [78].

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

$$Q_n = It \tag{II. 15}$$

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

$$m = nM = \frac{M I t}{z F} \tag{II. 16}$$

$M$  est la masse molaire du métal déposé

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

$$v = \frac{m}{t} = \frac{M I}{z F} \tag{II. 17}$$

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

$$d = \frac{M I t}{\rho z F A} = \frac{M j t}{\rho z F} \tag{II. 18}$$

avec

$d$ : épaisseur du matériau déposé en cm;

$\rho$ : masse volumique du matériau déposé en  $g\ cm^{-3}$ ;

$A$ : surface de la cathode en  $cm^2$ ;

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

## II. 2.4 Electrodeposition des couches photovoltaïques de $CuInX_2$ ( $X=Se, Te$ )

Les efficacités des cellules solaires à base des couches minces élaborées par l'électrodeposition sont relativement inférieures à celles déposées par d'autres techniques. Le rendement record des cellules solaires élaborées par cette technique est de 10 % à l'échelle de

laboratoire est de 6 à 7 % pour des modules de 30 × 30 cm<sup>2</sup> de surface [21]. Cette différence dans les rendements sera compensée par la différence dans les coûts d'élaboration.

Plusieurs composants photovoltaïques à base de CuInSe<sub>2</sub> et CuInTe<sub>2</sub> dans leurs formes monocristal et polycristal ont été réalisés ces dernières décennies. Nous citons Singh et al. [81] qui ont déposé par la méthode d'électrodéposition des couches CuInSe<sub>2</sub> sur des substrats de Titane. Les propriétés des couches obtenues sont fortement sensibles aux conditions de dépôt.

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

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

1. Pour le cuivre



$$E = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \right) \quad (II. 20)$$

$$E = -0.2998V_{SSE} + 0.0295 \log a_{Cu^{2+}} \quad (II. 21)$$

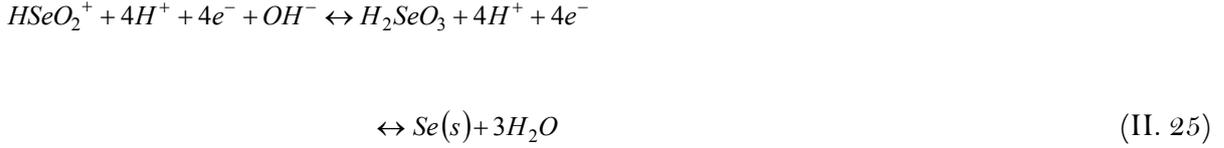
2. Pour l'indium



$$E = E_{In}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \left( \frac{a_{In^{3+}}}{a_{In}} \right) \quad (II. 23)$$

$$E = 0.98V_{SSE} + 0.0197 \log a_{In^{3+}} \quad (II. 24)$$

3. Pour le sélénium



$$E = E_{Se}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{a_{HSeO_2^+}}{a_{Se}} \right) + \frac{3RT}{4F} \ln (C_{H^+}) \quad (II. 26)$$

$$E = 0.10V_{SSE} + 0.0148 \text{Log } a_{HSeO_2^+} - 0.043 \text{pH} \quad (II. 27)$$

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

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

Avec l'augmentation de la concentration des ions de l'indium dans la solution électrolytique, le potentiel de dépôt de l'indium vas se déplacer vers les tensions positives, autrement dit, il se rapproche de ceux du Cu et de Se [82]. D'autre part, la présence du Cu dans la solution rapproche le potentiel de dépôt de Se de celui de Cu.

D'après les diagrammes de Pourbaix reporté par Singh et al. [81], pour déposer le Cu, In et Se simultanément et sans l'addition des complexant ou des additifs, le pH de la solution doit être comprise entre 0.6 et 9.5 et le potentiel de dépôt prends des valeurs qui appartienne à la région ABC sur la **Figure II.21**.

Sasikala et al. [82] ont utilisés les diagrammes voltammograms (**Figure II.22**) pour optimiser la tension de dépôt des couches  $CuInSe_2$  sans l'addition des additifs ou des complexants. Sur la **Figure II.22**, ils ont reporté les cycles voltammograms pour le Cu (10 mM  $CuSO_4$ ), In (50 mM  $InCl_3$ ), Se (30 mM  $SeO_2$ ) et  $CuInSe_2$  (10 mM  $CuSO_4$ , 50 mM  $InCl_3$ ,

30 mM  $SeO_2$ ). Le pH est ajusté à 1.5. Les potentiels de déposition des éléments individuels sont -0.24 V pour le Cu, -0.54 V pour le Se et -0.63 V pour In.

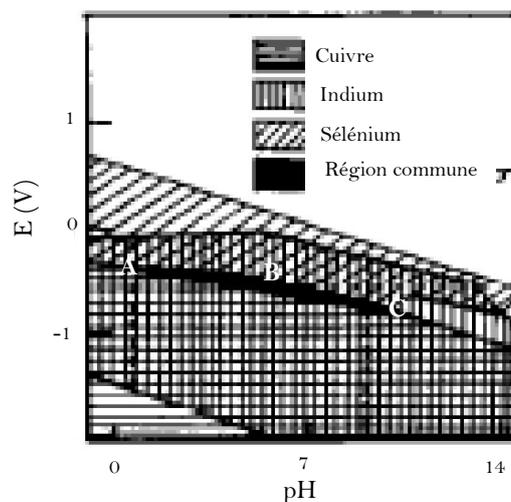


Figure II. 21: Domaine d'immunité du cuivre, d'indium et du sélénium [82].

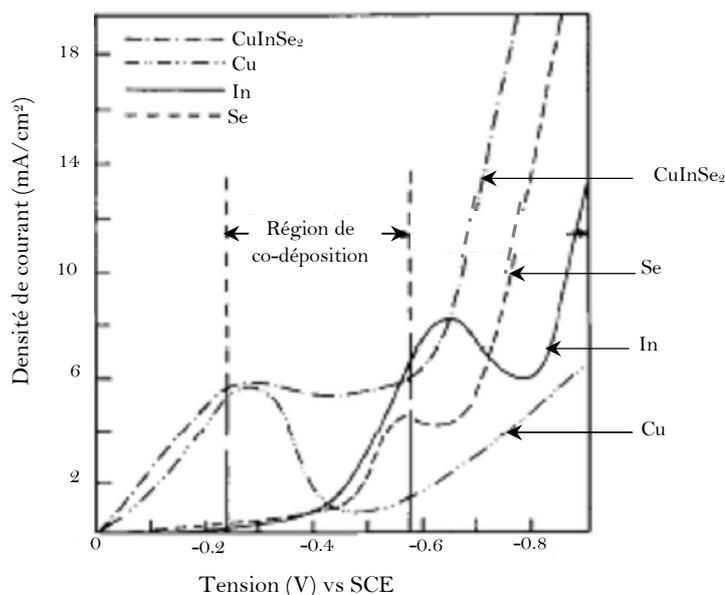


Figure II.22: Cycle voltammogrammes pour Cu (10 mM  $CuSO_4$ ), In (50 mM  $InCl_3$ ), Se (30 mM  $SeO_2$ ) et  $CuInSe_2$  (10 mM  $CuSO_4$ , 50 mM  $InCl_3$  et 30 mM  $SeO_2$ ) [82].

Pour le mélange des solutions ( $CuSO_4$ ,  $InCl_3$  et  $SeO_2$ ) la tension de co-déposition des éléments commence à -0.22 V. Ils ont élaboré un ensemble d'échantillons à différentes tensions de dépôt (de -0.2 à 0.8 V). Ils ont montré que  $V=-0.4$  V est la tension optimale pour obtenir des couches  $CuInSe_2$  sous la structure chalcopyrite avec des meilleures propriétés.

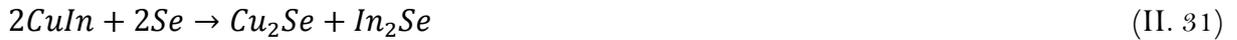
Il existe une autre technique pour le dépôt des couches de CuInSe<sub>2</sub> appelée la sélénisation (en angl. Selinization). Son principe consiste à introduire des atomes de sélénium; dans des couches binaires Cu-In élaborées préalablement par les techniques conventionnelles de déposition des couches 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<sub>2</sub>Se. La dissociation de ce gaz, au sein du four, est effectuée suivant la réaction chimique citée ci-dessous [83]



Ou x prend les valeurs entières de 1 à 7.

Les réactions chimiques conduisant à la formation de la phase CuInSe<sub>2</sub> peuvent être classées selon le type de la phase métallique qui constitue le film de départ [84,85].

1. Dans le cas où le film initial est une couche de phase CuIn les réactions de formations sont les suivantes :



2. Dans le cas ou le film initial est une couche de phase solide de Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>, les réactions de formation de CuInSe<sub>2</sub> sont les suivantes:



Adurodija et al. [86] ont déposé sur des substrats de molybdène des couches de Cu-In par pulvérisation cathodique (système RF). Le sélénium est introduit ensuite dans ces couches par la sélénisation; traitement thermique sous la vapeur du sélénium. Ils ont obtenus la phase CuInSe<sub>2</sub> avec une résistivité électrique variant de 10<sup>-2</sup>-10<sup>8</sup> Ω cm. Egalement, Basol et al. [87,88] ont élaboré des couches CuInSe<sub>2</sub> par sélénisation des couches Cu-In sous

atmosphère de H<sub>2</sub>Se, et ils ont fabriqué à base de ces couches des cellules avec un rendement de 11 %.

## **II. 3 Conclusion**

Ce chapitre a été organisé en deux parties. Dans la première nous avons présenté une synthèse bibliographique des deux semiconducteurs ternaires CuInSe<sub>2</sub> et CuInTe<sub>2</sub> en tant que matériaux prometteurs pour les applications photovoltaïques, avec une brève description de leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

La seconde partie a été consacré à la description des techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration de ces matériaux, et comme notre travail porte sur l'élaboration par la technique d'électrodéposition, cette dernière a été présentée avec plus de détail.

## Références

- [1] A. Neisser, " *Gallium as an isovalent substitution in  $CuInS_2$  absorber layers for photovoltaic applications*", Institut Hahn-Meitner (2001) p. 5.
- [2] N.M. Shah, C.J. Panchal, V.A. Kheraj, J.R. Ray, M.S. Dessai, Sol. Energy 83 (2009) 753-760.
- [3] M.A. Mrtinez, C. Guillén, Surf. Coat. Technol. 110 (1998) 62-67.
- [4] J.H. Schon, E. Bucher, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 57 (1999) 229-237.
- [5] O. Tesson, M. Morsli, A. Bonnet, V. Jousseau, L. Cattin, G. Massé, Optic. Mater. 9 (1998) 511-515.
- [6] M. Boustani, K. El Assali, T. Bekkay, E. Ech-Chamikh, A. Outzourhit, A. Khiara, L. Dreesen, Semicond. Sci. Technol. 12 (1997) 1658-1661.
- [7] J.H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, Thin Solid Films 301(1997) 115-121.
- [8] J.L. Xu, X.F. Yao, J.Y. Feng, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 73 (2002) 203-208.
- [9] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 63 (2000) 335-345.
- [10] K.L. Chopra, S.R. Das, Thin Film Solar Cells, New York: plenum (1983) p.417.
- [11] T. Ishizaki, N. Saito, Fuwa, Surf. Coat. Technol. 182 (2004)156-160.
- [12] K.G. Deepa, R. Jayakrishnan, K.P. Vi-Jayakumar, C.S. Kartha, V. Ganesan, Sol. Energy 83 (2009) 964-968.
- [13] K.R. Murali, C. Vinothini, K. Srinivasan, Mater. Sci. Semic. Proc. 15 (2012) 194-198.
- [14] A. Antony, " *Preparation and characterisation of certain II-VI, I-III-VI<sub>2</sub> semiconductor thin films and transparent conducting oxides*", Thèse Doct., Cochin Univ. of Science and Technology, India (2004) p. 17.
- [15] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 553-565.
- [16] A.H. Moharram, M.M. Hafiz, A. Salem, Appl. Surf. Sci. 172 (2001) 61- 67.
- [17] S. Agilan, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass, G. Mohan Rao, S. Velumani, Vacuum (2009) 1-6.
- [18] J. Garnier, " *Elaboration de couche minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*", Thèse Doct., École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).
- [19] J.M. Raulot, C. Domain, J.F. Guillemoles, Phys. Rev. B 71 (2005) 35203-352015.
- [20] B. Goodman, Nature 179 (1957) 828-829.
- [21] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 29 (1984) 1882-1906.
- [22] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Meyer, G. Storger, J. Inorg. Gene. Chemis. 271 (1953) 153-170.

- [23] R.R. Philip, B. Pradeep, Semic. Sci Technol. 18 (2003) 768-773.
- [24] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 28 (1983) 5822-5847.
- [25] S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi, T. Ohdaira, P.J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi, T. Wada, R. Kimura, T. Nakada, Thin Solid Films 387 (2001) 129-134.
- [26] O. Volobujeva, M. Altosaar, J. Raudoja, E. Mellikov, M. Grossberg, L. Kaupmees, P. Barvinschi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 11-14.
- [27] M.L. Fearheiley, Sol. Cells 16 (1986) 91-100.
- [28] D. Soubane, "Élaboration et caractérisation des films absorbeurs I-II-VI<sub>2</sub> { $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuIn(Se,S)_2$  et  $Cu(In,Ga)Se_2$ }, Film Buffer I-VI CdS et Nano Fenêtre Optique ZnO, Destinés à la fabrication des cellules solaires à faible coût de revient", Thèse Doct., Univ. Ibn Zohr Agadir Maroc (2007) p. 46.
- [29] W. Horig, H. Neumann, V. Savelev, V. Lagzdonis, B. Schuhmann, G. Kühn, Cryst. Res. Technol. 24 (1989) 823-827.
- [30] M.J. Thwaites, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire, Phys. Status Solidi b 94 (1979) 211-214.
- [31] J.I. Pankove, "Optical processin semiconductors", Dover, NewYork (1971).
- [32] Y.P. Varshni, Physica 34 (1967) 149-154.
- [33] K. Yoshino, T. Shimizu, A. Fukuyama, K. Maeda, P.J. Fons, A. Yamada, S. Niki, T. Ikari, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 50 (1998) 127-132.
- [34] M. Klenk, M.C. Lux-Steiner, "Chalcopyrite based solar cells, in thin film solar cells fabrication, characterization and applications", J. Poortmans and V. Arkhipov, Ed. Wiley Chichester (2006) p. 237-275.
- [35] E. Halgand, J.C. Bernède, S. Marsillac, J. Kessler, Thin Solid Films 480-481 (2005) 443- 446.
- [36] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley et Sons, New York (1981) p. 790.
- [37] J. A. Rodriguez, L. Quiroga, A. Camacho, R. Baquero, Phys. Rev. 59-3 (1991) 1555-1558.
- [38] J. E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 28 (1983) 5822-5847.
- [39] R. Noufi, R. Axton, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 668-670.
- [40] M.M. Islam, T. Sakurai, S. Ishizuka, A. Yamada, H. Shibata, K. Sakurai, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto, J. Cryst. Growth. 311 (2009) 2212-2214.
- [41] F. Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy, L.L Kazmerski, Proc. 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE Publishing, New York (1984).
- [42] J.A. Groenik, P.H. Janse, Z. Phys. Chem. 110 (1978) 17.
- [43] S.M. Wasim, Sol. Cells 16 (1986) 289-316.

- [44] A. Zaouaoui, M. Lachab, M.L. Hidalgo, A. Chaffa, C. Llinarès, N. Kesri, Thin Solid Films 339 (1999) 10-18.
- [45] R. Kimura, T. Mouri, T. Nakada, S. Niki, Y. Lacroix, T. Matsuzawa, K. Takahashi, A. Kunioka, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 289-291
- [46] G. Masse, E. Redjai, J. Appl. Phys. 56 (1984) 1154-1159.
- [47] F. Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy, T.J. Coutts, Sol. Cells 27 (1989) 237-246.
- [48] M.V. Yakushev, A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, V.B. Zalesski, P.I. Romanov, Y.V. Feofanov, R.W. Martin, R.D. Tomlinson, J. Phys. Chemist. Solids 64 (2003) 2005-2009.
- [49] L. Bechiri, " *Etudes des propriétés structurales et optiques de  $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2(Se_2)$  par microscopie électronique en transmission (MET) et photoluminescence (PL)*", Thèse Doct., Univ. Annaba (2004) p.139.
- [50] C. Rincon, S.M. Wassim, E. Hernandez, G. Bacquet, Mater. Lett. 35 (1998) 172-176.
- [51] S.M. Wassim, Phys. Stat. Sol. A 75 (1983) K169.
- [52] L.I. Haworth, I.S. Al-Saffar, R.D. Tomlinson, Phys. Status. Sol. A 99 (1987) 603-610.
- [53] S.M. Wassim, J.G. Albornoz, Phys. Status. Sol. A 110 (1988) 575-583.
- [54] V. Riede, H. Neumann, H. Sobotta, R.D. Tomlinson, E. Elliott, L. Howarth, J. Solid State Commun. 33 (1980) 557-559.
- [55] L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, Crystal. Today 113 (2006) 226-229.
- [56] J. Rech, " *Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage- Application au cas du taillage de denture à la fraise-mère à grande vitesse*", Thèse Doct., Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Cluny (2002) p. 275.
- [57] H. Tayaa, Thèse Doct., Univ. Toulouse (1992).
- [58] K. Ouzaouit, " *Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite*", Thèse Doct., Univ. Sud Toulon Var en Cotutelle avec l'Univ. Ibn Zohr d'Agadir (2007).
- [59] S. Merdes, A. Kinoshita, Z. Hadjoub, M. Sugiyama, H. Nakanishi, M. Sano, S. Ando, Thin Solid Films 516 (2008) 7335-7339.
- [60] P. Luo, R. Zuo, L. Chen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 1146-1151.
- [61] W. Wang, Z. Jin, H. Liu, H. Du, Mater. Lett. 65 (2011) 2895-2898.
- [62] B. J.B. Moony, R.H. Lamoreaux, Sol. Cells 16 (1986) 211-220.
- [63] M. Gorska, R. Beualieu, J.J. Loferski, B.Rossler, J. Beall, Sol. Energy Mater. 2 (1979) 343-347.
- [64] M.S. Tomar, F.J. Garcia, Thin Solid Films 90 (1982) 419-423.
- [65] P.M. Sarro, R.R.Arya, R. Beualieu, T. Warminski, J.J.Loferski, Proc. 5<sup>th</sup> EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Athens (1983) p. 109.

- [66] M. Gorska, R. Beualieu, J.J. Loferski, B. Rossler, J. Beall, Sol. Energy Mater. 2 (1980) 343-347.
- [67] M. Dhanam, P.K. Manoj, R.R. Prabhu, J. Cryst. Growth 280 (2005) 425-435.
- [68] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 79 (2003) 67-69.
- [69] É. Chassaing, "Alliages électrodéposés", Technique de l'ingénieur M1 620, 1-16.
- [70] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells (1999) 59-75.
- [71] N.B. Chaure, J. Young, A.P. Samantilleke, I.M. Dharmadasa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 125-133.
- [72] J.S. Wellings, A.P. Samantilleke, S.N. Heavens, P. Warren, I.M. Dharmadasa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 1518-1523.
- [73] L. Zhang, F.D. Jiang, J.Y. Feng, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 80 (2003) 483-490.
- [74] K.T.L. De Silva, W.A.A. Priyanthaa, J.K.D.S. Jayanetti, B.D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films 382(2001)158-163.
- [75] T. Ishizaki, N. Saito, Fuwa, Surf. Coat. Technol. 182 (2004)156-160.
- [76] C.D. Lokhande, S.H. Pawar, J. Phys. D: Appl. Phys. 20 (1987) 1213-1214.
- [77] G.E.A. Muftah, A.P.Samantilleke, P.D. Warren, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, J. Mater. Sci: Mater. Electron 21 (2010)373-379.
- [78] C. Boulord, "Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement", Thèse Doct., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2011).
- [79] Q.H. Luan, "Etude et mise en œuvre de techniques d'assemblage hybrides pour l'intégration tridimensionnelle en électronique de puissance", Thèse Doct., Univ. Toulouse II- Paul Sabatier, (2010) p.83.
- [80] M. Paunovic, M. Schlesinger, "Fundamentals of electrochemical deposition", Ed. 2, John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [81] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, J. Phys. D: Appl. Phys. 19 (1986) 1299-1309.
- [82] G. Sasikala, S. Moorthy Babu, R. Dhanasekaran, Mater. Chemist. Phys. 42 (1995) 210-213.
- [83] S. Verma, J. Varrin, R. W. Birkmire, T. W. F. Russel, Proc. 22<sup>nd</sup> IEEE Photovoltaics Specialist Conference, Las Vegas (1991) p. 914.
- [84] N. Orbey, H. Hichri, R. W. Birkmire, T. W. F. Russell, Progress in Photovoltaics: Research and Application 5 (1997) p. 237.

- [85] S. Verma, N. Orbey, R. W. Birkmire and T. W. F. Russel, Progress in Photovoltaic: Research and Applications 4 (1996) p. 341.
- [86] F.O. Adurodija, S.K. Kim, S.D. Kim, J.S. Song, K.H. Yoon, B.T. Ahn, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 55 (1998) 225-236.
- [87] B.M. Basol, V.K. Kapur, R.C. Kullberg, 9th Ann. Rev. Meet. SERI/CP-213-3495, Lakewood, Co.(1989) p. 73.
- [88] B.M. Basol, V.K. Kapur, A. Halani, C. Leidholm, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 29 (1993) 163-173.

## Chapitre III

# Méthode de Déposition et Techniques Expérimentales de Caractérisation des Ternaires $\text{CuInX}_2$ ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) et des Quaternaires $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$

---

*Il y a plus d'un choix pour obtenir des couches minces quaternaires et ternaires, 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. Á 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 présenter la procédure expérimentale suivie pour élaborer les couches  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) et  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ . Et en second lieu la description des différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale morphologique, optique et électrique des couches élaborées ainsi que, la description des modèles usagés pour l'exploitation des résultats obtenus.*

---

### III. 1 Introduction

Comme nous avons cité auparavant, plusieurs techniques et méthodes sont mises au point pour déposer des couches minces de type  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) et  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ . Dans Ce travail, nous avons utilisé la technique d'électrodéposition chimique pour élaborer ces matériaux semiconducteurs.

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

## III. 2 Procédure expérimentale

Les couches minces des ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}$ ) et des quaternaires  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$  ont été élaborées par la méthode d'électrodéposition en utilisant un système à deux électrodes (anode et cathode) (**Figure III.1**).

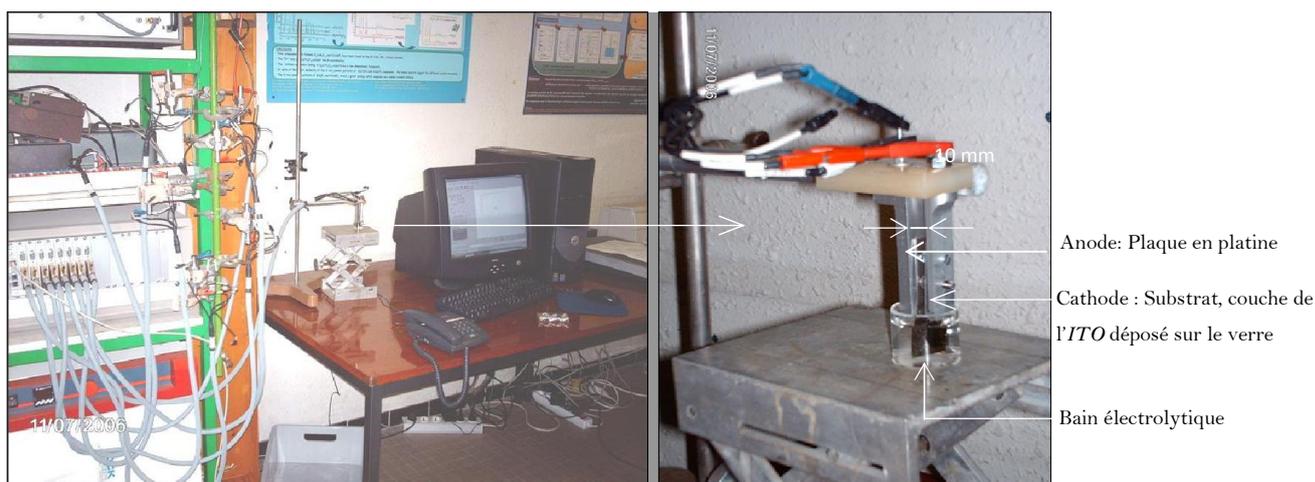
### III. 2.1 La préparation des substrats

Quelle que soit la méthode employée pour l'élaboration d'une couche mince (méthodes physique ou chimique), une couche mince nécessite toujours un substrat sur lequel elle sera formée. Le type et les propriétés de ce substrat influent très fortement sur les propriétés de la couche qui y est déposée; une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur pourra avoir des propriétés différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat conducteur ou isolant. Nous citons le travail reporté par Bouraiou et al. [1] où ils ont étudié l'effet de la résistance carrée de l'ITO (substrat) sur les propriétés structurale, morphologique, optique et électrique des couches  $\text{CuInSe}_2$ .

Notre choix de substrat est porté sur l'oxyde de l'indium dopé à l'étain l'ITO (en angl. Indium Tin Oxyde) car, c'est un bon conducteur, il présente une transmission optique élevée (environ 80 % dans le visible) combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge, son adhérence au verre et sa dureté sont très élevées [2]. Les substrats utilisés pour déposer nos couches sont de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposés sur du verre de 1 mm d'épaisseur. Ce choix est justifié par l'objectif visé par notre laboratoire, qui consiste au développement des couches minces entrant dans la fabrication des cellules solaires.

Afin d'assurer une bonne adhérence de la couche déposée et du substrat, on doit précéder la procédure de dépôt par la procédure de nettoyage du substrat. Dans notre travail, la séquence typique de nettoyage était standard: les substrats sont dégraissés et nettoyés par trois bains successifs : 05 min dans l'acétone pour éliminer les impuretés organiques, 05 min dans l'acide nitrique pour éliminer les résidus et finalement ils ont été rincés avec de l'eau désionisée et séchés.

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. Un Multi-Potentiostat de type VMP2 (Voltammograms Multi-Potentiostat) est utilisé pour contrôler le processus de dépôt et pour l'enregistrement du profile courant-temps. On met 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 III.1**.



**Figure III.1** : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour élaborer les couches minces.

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 des électrolytes aqueux. Les solutions ont été obtenues par la dissolution du chlorure de cuivre  $CuCl_2$ , le chlorure d'indium  $InCl_3$ , le chlorure d'aluminium  $AlCl_3$ , le dioxyde de sélénium  $SeO_2$  et le dioxyde de tellure  $TeO_2$  dans l'eau désionisée. Le dépôt a été effectué à température ambiante et sans aucune agitation mécanique.

Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous vide à des températures différentes.

### III. 2.2 Conditions expérimentales

Deux types de semiconducteurs ont été déposés à savoir les deux ternaires  $CuInX_2$  ( $X=Se, Te$ ) et le quaternaire  $Cu(In_{1-x}Al_x)Se_2$ .

#### III. 2.2.1 Dépôt des ternaires $CuInTe_2$ ( $X=Se, Te$ )

Nous allons étudier l'effet du temps de dépôt sur les propriétés des couches minces de  $CuInX_2$  ( $X=Se, Te$ ). Les électrolytes utilisés pour l'élaboration des couches de  $CuInSe_2$  sont constitués de 10 mM de chlorure de cuivre  $CuCl_2$ , 20 mM de chlorure d'indium  $InCl_3$  et 20 mM de dioxyde de sélénium  $SeO_2$ . Cependant, les électrolytes pour déposer  $CuInTe_2$  sont également constitués de 10 mM de chlorure de cuivre  $CuCl_2$ , 20 mM de chlorure d'indium  $InCl_3$  et 20 mM de dioxyde de tellure  $TeO_2$ . Ces précurseurs ont été dilués dans l'eau désionisée. Quatre échantillons de  $CuInSe_2$  et quatre de  $CuInTe_2$  ont été déposés sur des

substrats d'ITO, à une tension de - 7 V respectivement durant 5, 10, 15 et 20 min. Nous notons que le choix de la tension de dépôt (- 7 V) est basé sur un travail déjà réalisé au sein de notre laboratoire et qui consiste à optimiser la tension de déposition [3]. Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous vide à 300 °C durant 30 min.

### **III. 2.2.2 Dépôt du quaternaire $Cu(In_{1-x}Al_x)Se_2$**

Dans cette série, nous envisageons d'étudier l'effet de la température de recuit ainsi que l'effet du taux molaire d'aluminium et d'indium dans la solution sur les propriétés des couches  $Cu(In_{1-x},Al)Se_2$  que nous allons déposer sur un substrat d'ITO. Ces solutions aqueuses contiennent du chlorure de cuivre  $CuCl_2$ , du chlorure d'indium  $InCl_3$ , du chlorure d'aluminium  $AlCl_3$  et du dioxyde de sélénium  $SeO_2$ .

Dans la première série nous avons varié la proportion d'aluminium par rapport à l'indium. A cet effet, quatre échantillons ont été préparés. Dans la seconde série, quatre autres échantillons ont été déposés. Ces échantillons subissent un recuit thermique sous vide à 200, 250, 300, 350 et 400 °C durant 30 min.

## **III. 3 Techniques de caractérisations**

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

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), l'analyse par énergie de dispersion des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-visible et les mesures de la résistivité électrique. Nous décrirons également les modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des résultats de caractérisation obtenus.

### **III. 3.1 Mesure de l'épaisseur des films**

Toutes les propriétés des films sont fortement dépendantes de leurs épaisseurs. La reproductibilité des propriétés des films n'est obtenue que lorsque l'épaisseur ainsi que les paramètres de déposition sont maintenus constants. Dans notre travail l'épaisseur des films élaborés est estimé par deux méthodes; l'une théorique et l'autre expérimentale.

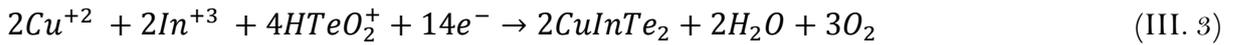
### III. 3.1.1 Calcul de l'épaisseur

Comme nous avons cité auparavant (§ II. 2.3.5.4), l'épaisseur d'une couche mince élaborée par l'électrodéposition peut être estimée par la formule théorique (II. 18).

Pour les films de  $CuInSe_2$  et  $CuInTe_2$  l'épaisseur des couches est calculée à partir de la formule suivante:

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

avec  $n_e$  est le nombre des électrons transférés, il est égal à 13 pour  $CuInSe_2$  et 14 pour  $CuInTe_2$ ; suivant les réactions de dépôt citées ci-dessous [4,5]:



$F = 96500 C$  est la constante de Faraday,  $A$  est la surface de l'électrode,  $I$  est le courant appliqué,  $t$  est le temps de dépôt,  $M$  et  $\rho$  sont respectivement la masse molaire et la densité du matériau déposé. Notons que les masses molaires sont égales à 336.28 et 433.56 g mol<sup>-1</sup> et les densités sont égales à 5.77 et 6.10 g cm<sup>-3</sup> respectivement pour  $CuInSe_2$  et  $CuInTe_2$  [4,6].

### III. 3.1.2 Mesure de l'épaisseur par profilométrie

Expérimentalement, nous avons mesuré les épaisseurs des couches minces en utilisant un profilomètre Dektak. Une marche est réalisée dans la couche en laissant une partie nue (sans dépôt) sur le substrat (Figure III.2). La profondeur de cette marche est ensuite mesurée par le déplacement d'un stylet sur celle-ci (Tallyteq).

### III. 3.2 Caractérisation morphologique

L'uniformité de la surface joue un rôle important dans les propriétés optiques des couches minces. La morphologie des films est prise en utilisant le microscope électronique à balayage MEB (en angl. Scanning Electron Microscope SEM).



Figure III.2: Mesure de l'épaisseur par Dektak

Le microscope électronique à balayage est l'un des outils les plus sollicités pour la caractérisation microstructurale et morphologique des couches minces. Elle permet de visualiser la morphologie des couches minces en coupe transverse et en vue plane, d'estimer la taille des grains ainsi que leurs orientations, d'estimer l'épaisseur du film, de détecter les phases secondaires, d'estimer l'uniformité et la porosité du film, et enfin donner des informations sur le mode de croissance du film [7], etc.

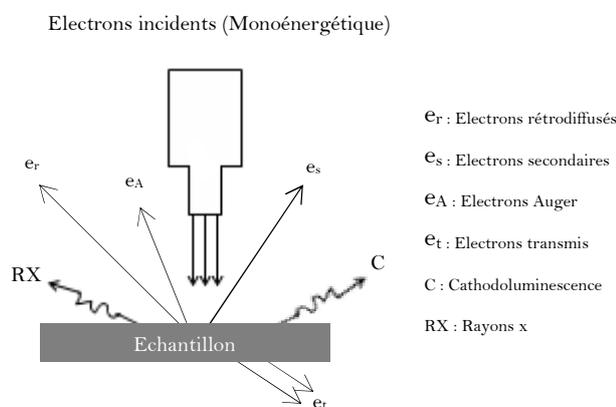
Le microscope électronique à balayage est constitué de six parties essentielles à savoir :

- i. La source d'électrons;
- ii. La colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon et constitué d'un ensemble de lentilles électromagnétiques;
- iii. Le système de pompage pour l'obtention du vide secondaire ( $10^{-7}$  Pa) [7];
- iv. Les détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon;
- v. L'écran vidéo pour visualiser les images;
- vi. Le dispositif porte échantillon.

Le principe du MEB consiste à focaliser, par des lentilles électromagnétiques, un faisceau d'électrons primaires, issus du canon à électrons, sur la surface du film situé dans une enceinte sous vide.

Lors de l'interaction des électrons incidents avec la surface du film, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons de Auger et des rayons X sont produits (**Figure III.3**) [8].

Les électrons secondaires sont éjectés du nuage électronique de l'atome lorsque l'électron incident cède une quantité de son énergie, ils sont sensibles aux variations de la surface de l'échantillon.



**Figure III.3:** Les radiations résultantes lors de l'interaction des électrons primaires issus de la colonne avec la surface de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction des électrons primaires avec le noyau, ils sont sensibles au numéro atomique.

Les électrons Auger proviennent de la désexcitation de l'atome après éjection d'un électron d'une couche profonde, ils sont sensibles au type de liaisons chimique.

Les rayons X sont issus de la désexcitation de l'atome, ils donnent des informations sur la composition chimique de la couche.

Les produits d'interaction, cités ci-dessus, sont collectés par des détecteurs de grande efficacité et se transmettent par la suite à l'écran cathodique sous forme des signaux électriques.

L'échantillon à caractériser par le MEB doit être conducteur. Pour un échantillon isolant, on doit d'abord le métalliser par une couche fine, généralement en carbone ou en or, dont le but est d'éviter l'accumulation des électrons sur sa surface qui rend l'observation impossible.

Notons qu'il ya aussi des MEB qui sont équipés d'une chambre de recuit, ce système permet de faire des analyses en température in situ [8].

### **III. 3.3 Technique d'analyse par énergie de dispersion des rayons X**

Energie de dispersion des rayons X (en engl. Energy Dispersive Spectroscopy EDS) est une technique d'analyse quantitative et qualitative, son principe est basé sur la détection des rayons X émis par les atomes excités de l'échantillon.

Lorsque l'électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, ce dernier est porté dans un état excité. Le retour de cet atome vers son état fondamental est accompagné par l'émission de rayons X (raies  $K\alpha$ ,  $L\alpha$ , etc.). L'énergie d'une raie est spécifique de l'élément émetteur et son intensité est liée à la quantité d'éléments présents dans le volume de matière émettant les rayons X. Notons que cette technique est moins sensible pour la détection des éléments légers tels que l'oxygène, l'hydrogène et le carbone. Dans le cas du CuInSe<sub>2</sub>, il a été montré que le taux d'indium est légèrement sous-évalué par cette méthode [8].

### **III. 3.4 Diffractométrie X**

Les rayons X ont été découverts par le physicien allemand Wilhelm Röntgen en 1895. La première expérience de diffraction par un cristal a été réalisée en 1912 par Friedrich et Knipping.

La diffraction des rayons X est une technique incontournable dans le domaine de la caractérisation des films minces. Cette technique est non destructive et permet de déterminer les paramètres cristallins ainsi que les orientations de croissance

cristallographique des phases cristallisées présentes dans les films. Elle permet également de déterminer les contraintes résiduelles et la taille moyenne des grains.

Le principe de la DRX consiste à irradier un matériau cristallisé par un faisceau des rayons X monochromatique. Chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage dans toutes les directions (**Figure III. 4**). Les ondes issues des différents atomes interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche ( $AB+BC$ ) (voir **Figure III. 4**) est égale à un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident. Ceci définit la loi de Bragg [9]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.4})$$

Avec:

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

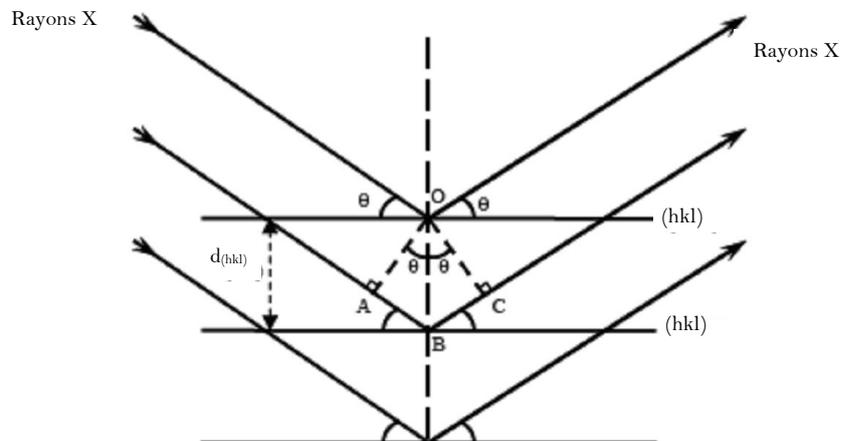
$\theta$ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié;

$n$ : ordre de la diffraction;

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

Donc la diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée.

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X'Pert, utilisant la géométrie ( $\theta - \theta$  scans) (**Figure III. 5**). Dans cette configuration, l'échantillon est maintenu horizontal et immobile, cependant, le tube à rayon X et le détecteur se déplacent symétriquement. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $CuK_{\alpha}$ , ayant une longueur d'onde de  $1.5406 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 40 mA.



**Figure III.4:** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires (hkl).

Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards card).

Les spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde de l'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), de la poudre de  $\text{CuInSe}_2$  stoechiométrique sous sa structure chalcopryrite, ainsi que celui de la phase  $\text{CuInTe}_2$  selon les cartes JCPDS [10-12]: 76-0152, 40-1487 et 82-0450 sont respectivement présentés sur la **Figure III.6(a-c)**.

L'identification des différentes raies de diffraction enregistrées sur les diffractogrammes DRX de nos échantillons s'effectue en comparant ces diffractogrammes aux diagrammes de références propres aux phases :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et à  $\text{CuInTe}_2$ .

Pour le quaternaire  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$  et vu la non disponibilité des cartes qui correspondent à ce matériau, nous allons utiliser les cartes JCPDS de  $\text{CuInSe}_2$  (40-1487) et de  $\text{CuAlSe}_2$  (75-0101) pour l'identification des phases dans ces films.

### II. 3.4.1 Exploitation des spectres DRX

L'analyse des diffractogrammes obtenus permet d'accéder à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon, tels que le calcul des paramètres suivants :

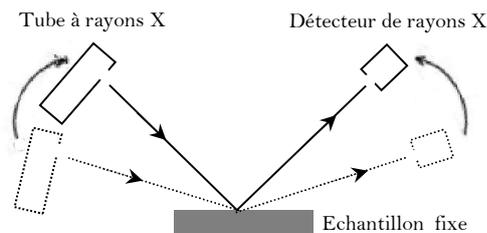
#### a. La distance interréticulaire $d_{hkl}$

On calcule la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  à partir de la formule de Bragg (Eq. (III. 4)):

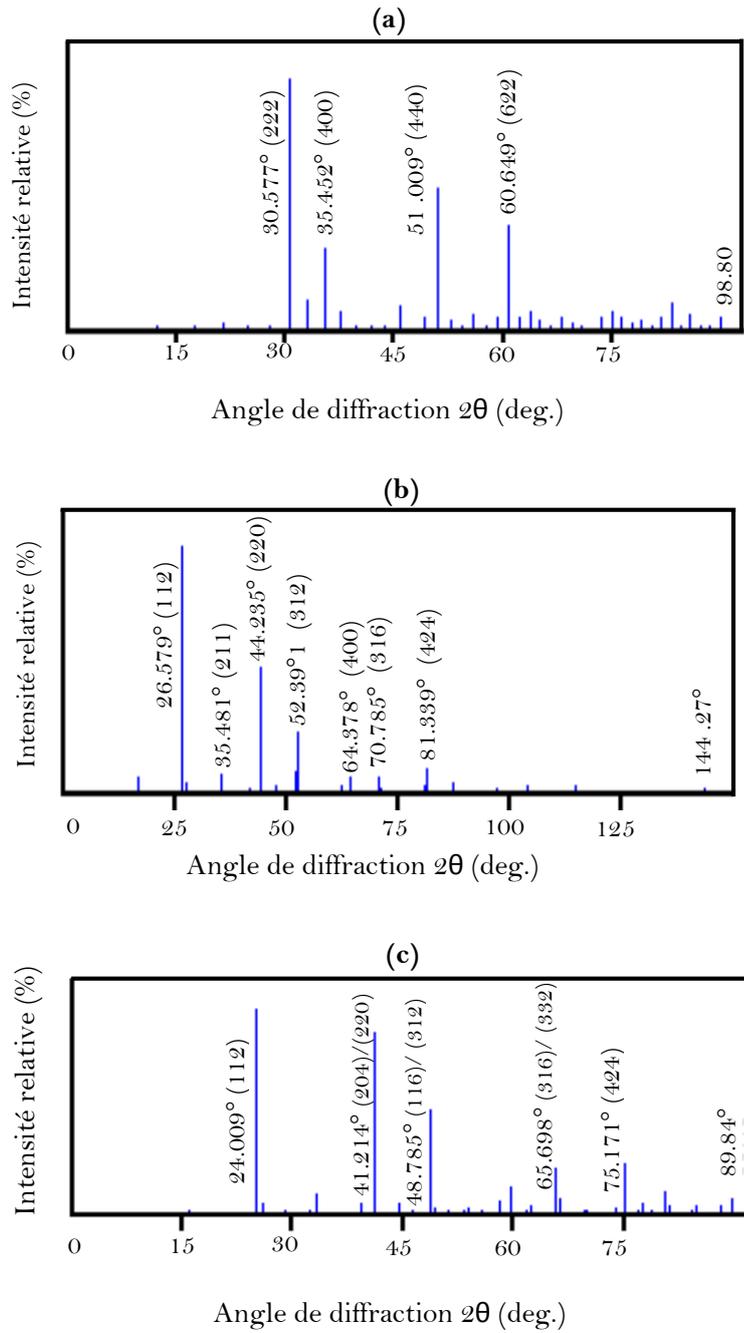
$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad (\text{III. 5})$$

#### b. Les paramètres de maille

La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est donnée par l'Eq. (III. 5). Pour les structures chalcopryrites de  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  qui sont de type 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 [13]:



**Figure III.5:** Configuration ( $\theta - \theta$  scans) du diffractomètre à rayons X.



**Figure III.6:** Les spectres de diffraction des rayons x pour (a): ITO, (b):  $\text{CuInSe}_2$  et (c):  $\text{CuInTe}_2$ , donnés dans les cartes JCPDS [10-12]. (hkl): les indices de Miller,  $2\theta$ : la position des pics, longueur d'onde d'irradiation est  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III. 6})$$

La résolution de ces deux équations (Eqs. (III. 5) et (III. 6)) pour deux plans (hkl) nous permet la détermination des paramètres  $a$  et  $c$ .

Sous leurs structures chalcopyrites, les phases  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  présentent les deux raies les plus intenses à  $2\theta$  égale à  $26.579^\circ$  et  $44.235^\circ$  (pour  $\text{CuInSe}_2$ ) et à  $24.009^\circ$  et  $41.214^\circ$  (pour  $\text{CuInTe}_2$ ). Pour les deux matériaux, ces pics correspondent aux plans réticulaires (112) et (220) respectivement. Dans ce cas, les paramètres de maille sont donnés par les deux équations suivantes :

$$a = b = \sqrt{8} d_{220} \quad (\text{III. 7})$$

$$c = \sqrt{\frac{4}{\left(\frac{1}{d_{112}^2} - \frac{2}{a^2}\right)}} \quad (\text{III. 8})$$

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

Le taux de texturation des couches élaborées  $R_{I(hkl)}$  est défini, comme le rapport de l'intensité de la raie (hkl) la plus intense et la somme des intensités de toutes les raies du spectre DRX [14]:

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (\text{III. 9})$$

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

### d. La taille moyenne des cristallites et microdéformation

L'effet de la taille des cristallites apparaît sous forme d'élargissement de la raie de diffraction sur le spectre DRX, cet élargissement est inversement proportionnel à la taille moyenne des cristallites. En effet, la formule de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à mi hauteur de la raie la plus intense sur le diffractogramme [9,15]

$$c_s(\text{\AA}) = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III. 10})$$

Où

$c_s$  : dimension moyenne des cristallites dans la direction normale au plan (hkl) diffractant en Angström;

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

$\beta$ : est la largeur à mi hauteur de la raie (112) corrigée, elle est en Rad. et estimée comme suit :

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (III. 11)$$

Avec :

$\beta_{exp}$ : représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diagramme expérimentale de diffraction;

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

$\theta$ : angle de diffraction du pic (hkl);

$\lambda$ : longueur d'onde de la radiation X utilisée en Å.

En utilisant la taille des cristallites  $C_s$ , la densité des dislocations  $\delta$  ainsi que les microdéformations  $\varepsilon$  sont évalués respectivement par les équations suivantes [16]:

$$\delta = \frac{1}{C_s^2} \quad (III. 12)$$

et

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{4}\right) \beta \cos \theta \quad (III. 13)$$

### III. 3.5 Mesure du gap optique

Dans un semiconducteur la détermination du type de transition direct ou indirect ainsi que l'évaluation de la largeur de la bande interdite peuvent être effectuée par la méthode d'absorption optique.

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  est une fonction de l'épaisseur  $d$ , de la transmittance T et du coefficient de réflexion R du semiconducteur, il est donné par la formule suivante [17-20]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[ \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (III. 14)$$

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

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \quad (III. 15)$$

Avec  $n_R$  est l'indice de réfraction. À 300 K°, il est égal à 2.8 pour le  $\text{CuInSe}_2$  [21] et 2.71 pour le  $\text{CuInTe}_2$  [6].

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) et de la largeur de la bande interdite  $E_g$ , il est donné par la formule suivante [22] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III. 16})$$

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

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

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

Notre laboratoire est doté d'un spectrophotomètre UV-visible de type 3101PC-SHIMADZU mode que nous avons utilisé le long de ce travail. C'est un spectrophotomètre à double faisceau et qui fonctionne à température ambiante. Le premier faisceau est réservé à la référence (le substrat de l'ITO déposé sur le verre), tandis que le second est réservé aux échantillons à caractériser (films de  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  déposé sur le substrat d'ITO qui à son tour recouvre une plaquette de verre). Le spectre enregistré représente la variation relative de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde, cette dernière peut varier de l'ultraviolet  $\lambda = 200 \text{ nm}$  au proche de l'infrarouge  $\lambda = 4000 \text{ nm}$ . L'équipement est piloté par un PC et le traitement des données s'effectue par un logiciel nommé UVPC.

### III. 3.6 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations et les rotations moléculaires par l'excitation du matériau. Elle est utilisée pour la détermination de la structure moléculaire ainsi que pour l'identification des phases des systèmes amorphes et cristallins; elle est complémentaire à la diffraction des rayons X. C'est une technique non destructive, non intrusive, ne nécessite aucune préparation de l'échantillon et elle concerne tous les états physiques de l'échantillon (solide, liquide, gaz).

Son principe est basé sur l'irradiation de l'échantillon par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser et l'analyse des radiations réémises par l'échantillon qui sont collectés par des détecteurs adéquats. Les deux processus d'interaction photon incident-échantillon sont les suivants (**Figure III.7**):

1. La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie ( $E = h\nu_0$ ) c'est la diffusion de Rayleigh.
2. Un nombre très limité des photons (approximativement un photon sur un million, soit 0.0001 %) émis par la source monochromatique peut interagir avec l'échantillon à caractériser (diffusion inélastique) [7]. Dans ce processus, l'échantillon absorbe ou cède une quantité d'énergie  $\Delta E$  aux photons incidents, respectivement produisant des radiations Stokes ( $E < h\nu_0$ ) ou anti-Stokes ( $E > h\nu_0$ ) [23]. Cette variation d'énergie observée sur le photon; est nommée effet Raman, elle nous donne des informations sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. L'intensité des raies Raman atteint 0.01 % de celle de la source excitatrice.

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

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

### III. 3.7 Mesure de la résistivité électrique

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

Dans notre travail, la caractérisation électrique est basée sur les mesures de la résistivité  $\rho$  par la méthode des quatre pointes. La mesure de  $\rho$  s'effectue à l'aide de quatre pointes équidistantes en tungstène. L'écart  $s$  entre les quatre pointes étant de 1 mm (voir **Figure III.8**). Un courant électrique d'intensité  $I$  est créé entre les pointes extérieures (a et d). La valeur de la tension  $V$  est mesurée entre les pointes centrales (b et c) (**Figure III. 8**) [24]. La relation qui relie la résistivité à la tension et au courant, dépend de la géométrie de l'échantillon à analyser. On distingue deux cas:

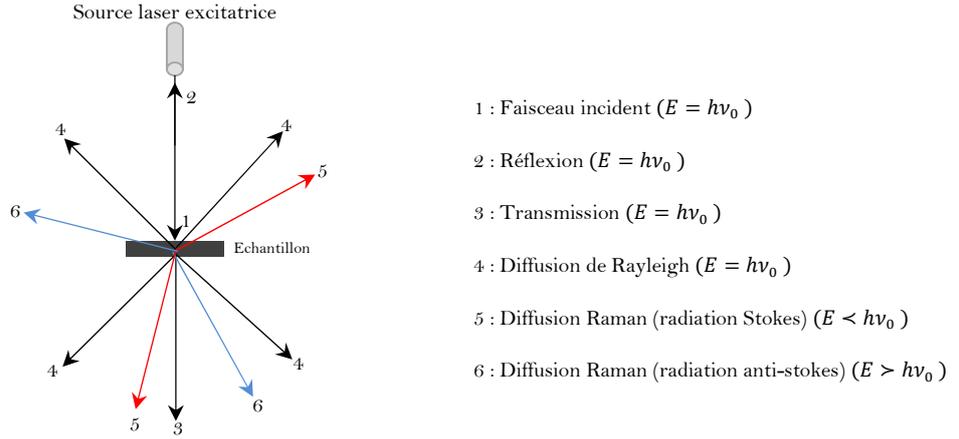


Figure III. 7: Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.

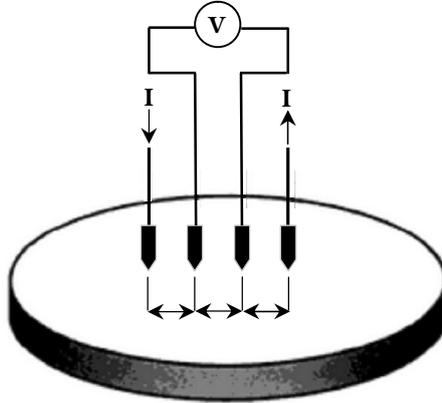


Figure III. 8: Schéma synoptique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre points.

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

$$\rho = 2\pi s \left( \frac{V}{I} \right) \quad (\text{III. 17})$$

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

$$\rho = \left( \frac{\pi d}{\ln 2} \right) \left( \frac{V}{I} \right) \quad (\text{III. 18})$$

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

### **III. 2.8 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté la procédure expérimentale suivie durant notre travail pour élaborer des couches minces des ternaires CuInX<sub>2</sub>(X=Se, Te) et du quaternaire Cu(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> par le méthode d'électrodéposition. Par la suite, un intérêt particulier a été accordé à la description des principes des différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour exploiter les résultats expérimentaux.

## Références

- [1] A. Bouraiou, M. S. Aida, E. Tomasella, N. Attaf, J. Mater. Sci. 44 (2009) 1241-1244
- [2] K. Daoudi, Thèse Doct., Univ. Claude Bernard-Lyon 1, France (2003).
- [3] A. Bouraiou, M.S. Aida, O. Meglali, N. Attaf, Current Appl. Phys. 11 (2011) 1173-1178.
- [4] R.C. Weast, Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Boca Raton, FL (1980).
- [5] G.E.A. Muftah, A.P. Samantilleke, P.D. Warren, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, J. Mater. Sci: Mater Electron 21 (2010) 373-379.
- [6] Chapitre 6, "III-VI<sub>2</sub> compounds", Semiconductor Hand Book, p.298-328.
- [7] A. Fouchet, "Croissance et caractérisation de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé", Thèse Doct., Univ. CAEN/ Basse-Normandie (2006) p. 58.
- [8] L. Ribeacourt, "Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de  $Cu(In,Ga)Se_2$  pour cellules solaires", Thèse de Doct., Univ. Pierre Marie Curie (2011) p.82.
- [9] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, Reading, MA (1972) p. 102.
- [10] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0154 for  $In_2O_3$ .
- [11] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 40-1487 for  $CuInSe_2$ .
- [12] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0154 for  $CuInTe_2$ .
- [13] H.H. Chen, Thèse de Master en Science, Univ. Florida State (2006).
- [14] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films 496 (2006) 364-370.
- [15] P. Scherrer, Gott. Nachr. 2 (1918) 98.
- [16] M. Dhanam, P.K. Manoj, R.R. Prabhu, J. Cryst. Growth 280 (2005) 425-435.
- [17] J. Gonzalez-Hernandez, P.M. Gorley, P. P. Holrley, O.M. Vartsabyuk, Yu.V. Vorobiev, Thin Solid Films 403-404 (2002) 471-475.
- [18] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka, N. Tanashi, A. Yoshida, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 50 (1998) 1-6.
- [19] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 553-565.
- [20] M.S. Sadigov, M. Ozkan, E. Bacaksiz, M. Altunbas, A.I. Kopya, J. Mater. Sci. 34 (1999) 4579-4584.
- [21] M. Ortega-Lopez, A. Morales-Acevedo, Thin Solid Films 330 (1998) 96-101.

- [22] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, J. Phys. D: Appl. Phys. 19(1986) 1299-1309.
- [23] C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature 121 (1928) 501-502.
- [24] B. G. Yacobi, "Semiconductor materials: an introduction to basic principles", Kluwer Academic-Plenum Publishers, New York (2003) p. 17.

# Chapitre IV

## Résultats et Discussion des Couches Minces Ternaires $\text{CuInX}_2$ ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ )

---

*L'une des solutions proposées pour la diminution du coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque est de réduire la quantité de matériaux semiconducteurs entrant dans la fabrication de la cellule solaire. Afin de répondre à cette exigence, les deux semiconducteurs ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) sont proposés sous forme de couches minces.*

*Dans cette optique, l'objectif général de ce chapitre vise l'obtention des couches minces des deux ternaires  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) adéquates pour les applications photovoltaïques.*

---

### IV. 1 Introduction

Parmi le grand nombre de méthodes d'élaboration des couches minces disponibles, l'électrodéposition, est la voie que nous avons choisi pour la synthèse de nos films  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ). Dans un premier temps et pour caractériser les films élaborés nous avons utilisé la diffraction des rayons X en vue d'optimiser les conditions de déposition; à savoir la composition chimique des bains électrolytiques et d'amélioration de la qualité du matériau post-déposé par les conditions du traitement thermique adéquates qui permettent l'obtention des phases  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$ . Par la suite, l'effet des conditions expérimentales (le temps de dépôt et la température de recuit) sur les propriétés structurale, morphologique, optique et électrique des films élaborés sera étudié.

Ce chapitre est organisé en deux parties, la première est consacrée à la caractérisation des couches minces  $\text{CuInSe}_2$ , tandis que la deuxième est réservée aux couches de  $\text{CuInTe}_2$ .

## Partie 1

### Electrodéposition et Caractérisation de $\text{CuInSe}_2$ : Effet du temps de dépôt

Cette partie a pour but d'étudier l'effet du temps de dépôt sur les diverses propriétés des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  ainsi que la détermination de la température de formation de la phase chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$ . Cette investigation nous renseigne sur l'évolution, au cours du temps, du processus de croissance et peut être sur sa cinétique. Pour réaliser cela, les films  $\text{CuInSe}_2$  ont été déposés avec des temps variables de 5, 10, 15 et 20 min tout en gardant les autres conditions opératoires fixes. Les solutions électrolytiques sont constituées de 10 mM de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ), 20 mM de chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ) et 20 mM de dioxyde de sélénium ( $\text{SeO}_2$ ) dilués dans l'eau désionisée. Les substrats sont en verre avec une couche d'ITO, tandis que la tension de polarisation est maintenue à -7 V.

Après le dépôt, les échantillons ont subi le même recuit thermique sous vide, à 300 °C durant 30 min.

#### IV. 2 Résultats des caractérisations

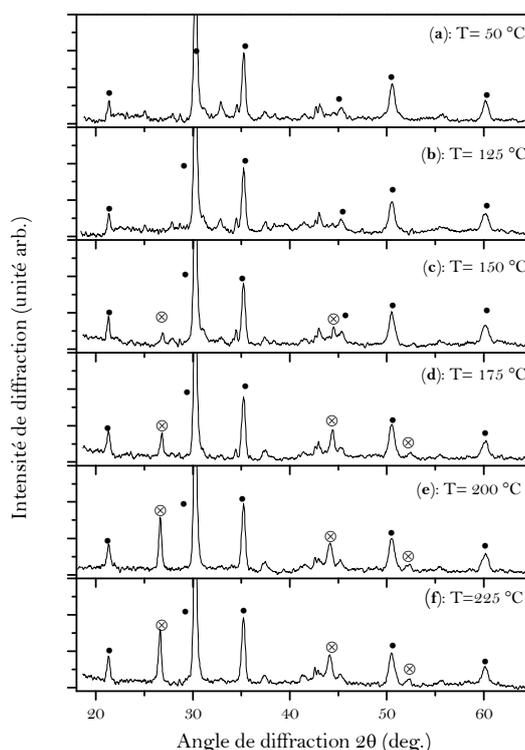
##### IV. 2.1 Estimation de la température de formation de $\text{CuInSe}_2$

Afin de savoir la température de formation de la phase  $\text{CuInSe}_2$  nous avons effectué la diffraction des rayons X in situ. Les diagrammes de diffraction X in situ à différentes températures (a): 50, (b): 125, (c): 150, (d): 175, (e): 200 et (f): 250 °C d'une couche Cu-In-Se déposée sur l'ITO sont reportés sur la **Figure IV. 1**.

Tous les spectres montrent les raies caractéristiques du substrat d'ITO (indiqué par le symbole • sur la **Figure IV. 1**). Ce qui confirme que, dans la gamme d'étude, la température d'échauffement n'a aucun effet sur les propriétés structurales de l'ITO.

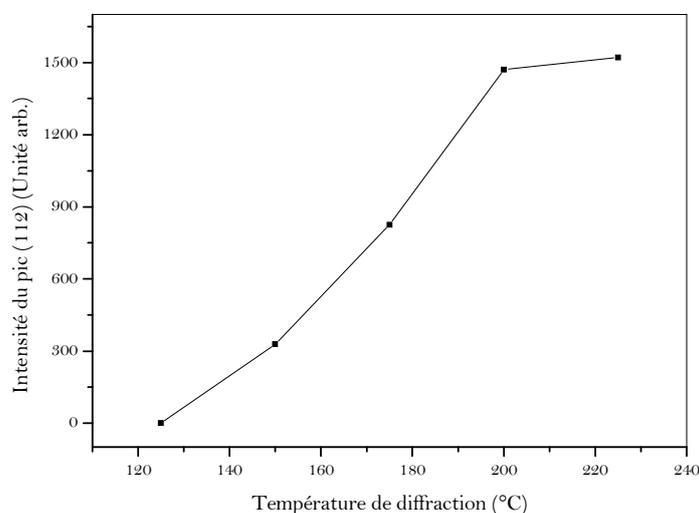
Pour des températures inférieures à 150 °C, les spectres DRX montrent des pics situés à  $2\theta = 23.20, 25.05, 28.80, 32.92$  et  $41.61^\circ$ , ces pics sont attribués aux phases secondaires de type Cu-Se et In-Se. Les raies caractéristiques de la phase  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite commencent à apparaître à une température comprise entre 125 et 150 °C, et leurs intensités augmentent avec la température.

Sur la **Figure IV. 2**, nous avons représenté la variation de l'intensité du pic (112) ( $2\theta = 75^\circ$ ) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  en fonction de la température de diffraction in situ. Nous constatons que l'intensité de cette raie augmente linéairement avec la température, et elle est presque stable pour une température supérieure à 200 °C. Cette augmentation est accompagnée par la diminution de



**Figure IV. 1:** Digrammes de diffraction des rayons X in situ des couches  $\text{CuInSe}_2$  ; (a): 50, (b): 125, (c): 150, (d): 175, (e): 200 et (f): 225 °C.

Les symboles ● et ⊗ représentent respectivement les phases ITO et  $\text{CuInSe}_2$ .



**Figure IV.2:** Variation de l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  en fonction de la température de diffraction in situ.

l'intensité des pics cités ci-dessus. Ceci explique que la génération de la phase  $\text{CuInSe}_2$  à partir de la température de 125 °C est basée sur la consommation des phases secondaires assignées aux pics cités ci-dessus. L'identification de ces phases secondaires donne information sur les mécanismes de formation de la phase  $\text{CuInSe}_2$ . Cette tâche fera l'objet d'un autre travail.

#### IV. 2.2 Calcul des épaisseurs

Comme nous avons annoncé antérieurement (§ III.2.1.1), les épaisseurs des couches de cette série sont calculées théoriquement par l'Eq. (III. 1). L'évolution de l'épaisseur ainsi que le taux de croissance des couches élaborées en fonction du temps de dépôt sont représentés sur la **Figure IV.3**.

Nous constatons que l'épaisseur et le taux de croissance varient de manières opposées. L'évolution de l'épaisseur est une fonction croissante du temps de dépôt, elle passe de 0.3 à 0.9  $\mu\text{m}$ , et son allure est quasi linéaire. Par ailleurs, la vitesse de croissance est décroissante en fonction du temps de dépôt. Elle change de pente à chaque pas de temps. Ceci montre que la déposition n'est pas homogène au cours du temps. Elle est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente par la suite. On constate qu'au-delà de 15 min, elle tend vers une saturation à une valeur de l'ordre de 0.7  $\text{nm s}^{-1}$ . Ce résultat peut être expliqué par la diminution de la densité des ions dans la solution et qui sont responsables de la croissance du film au niveau de la cathode.

#### IV. 2.3 Caractérisation structurale

Sur la **Figure IV. 4 (a, b)** nous avons reporté, respectivement, les spectres de diffraction des rayons X du substrat de l'ITO avant et après dépôt durant 15 min (avant le recuit thermique).

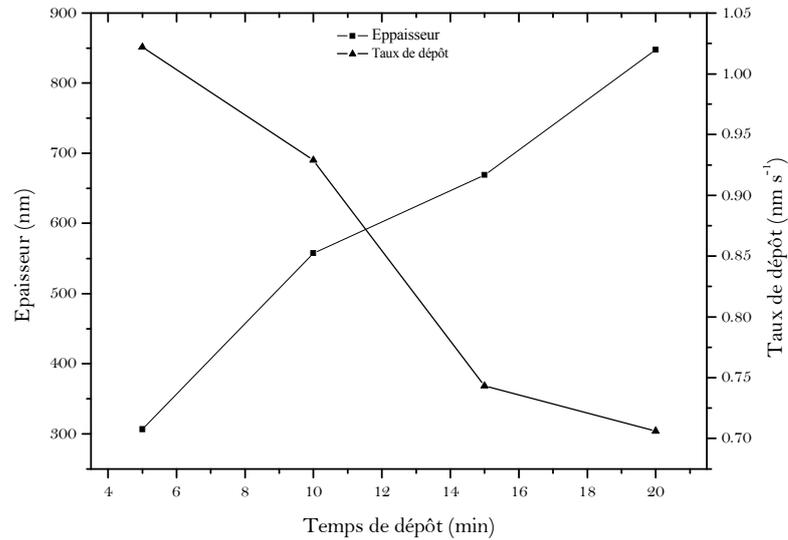
Ces spectres ne montrent que les pics les plus intenses de la phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  [1]. Ces pics sont situés à  $2\theta \approx 21.26, 30.22, 35.26, 37.66, 45.33, 50.5$  et  $60.3^\circ$  et respectivement, correspondent aux plans (211), (222), (400), (411), (431), (440) et (622).

Ceci confirme qu'indépendamment des conditions de préparation, avant le recuit thermique, les couches élaborées sont amorphes.

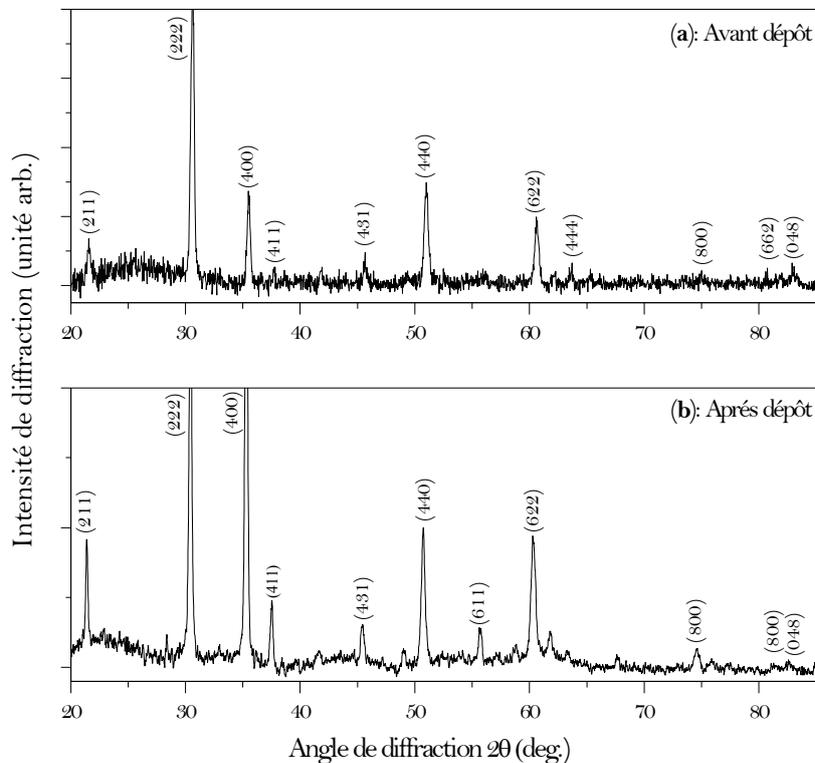
Sur la **Figure IV.5** nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X des couches élaborées après traitement thermique pour différents temps de dépôt.

Nous remarquons que les films élaborés sont de nature polycristalline. Les spectres présentent les raies caractéristique du substrat d'ITO, ce qui indique que le substrat n'a pas changé de structure sous l'effet de la température de recuit. Ils présentent également des pics situés à  $2\theta \approx 26.75, 44.24, 52.68, 64.80$  et  $81.55^\circ$ . Ces pics correspondent au raies les plus intenses de la phase  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite et qui correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants:

(112), (204)/(220), (116)/(312), (400)/(424) [2]. Ces pics font la différence entre la structure chalcopyrite et la sphalérite.



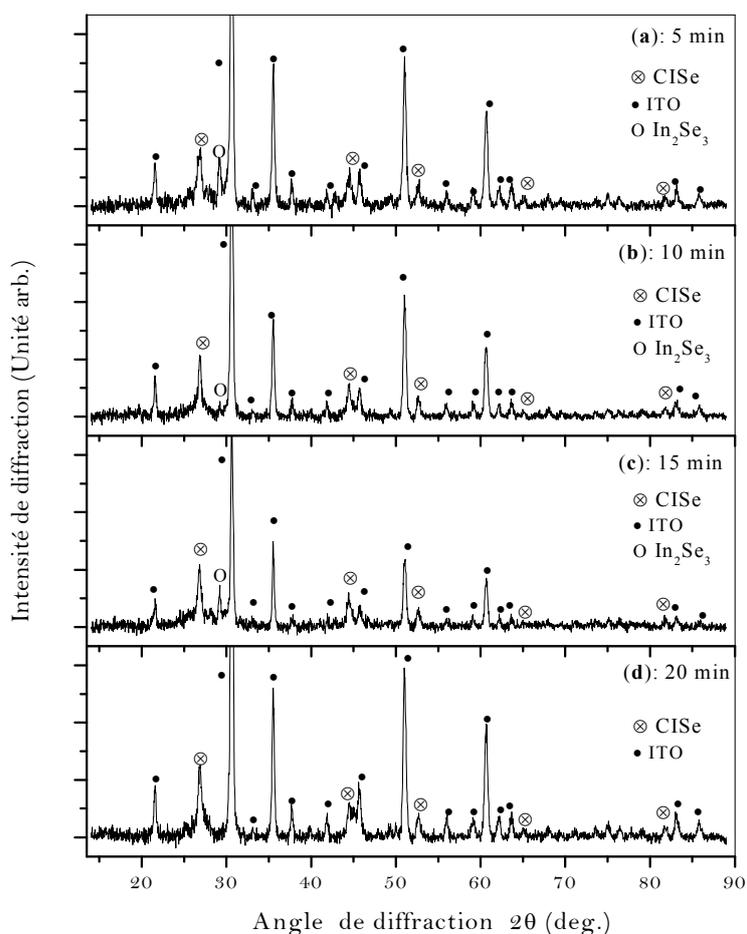
**Figure IV.3:** Evolution de l'épaisseur et du taux de croissance des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  en fonction du temps de dépôt.



**Figure IV.4:** Spectre de diffraction des rayons X; (a): du substrat avant dépôt et (b): du substrat après dépôt pendant 15 min.

En plus des raies caractéristiques de la phase  $\text{CuInSe}_2$  nous constatons que les spectres des films déposés à 5, 10 et 15 min présentent un pic supplémentaire situés à  $2\theta \approx 29.28^\circ$  (**Figure IV.6**). Ce pic est attribué à la phase secondaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$  et il correspond au plan réticulaire (015) [3].

Guillén et al. [4] et Chaure et al. [5] ont montré que la phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$  coexiste avec la phase  $\text{CuInSe}_2$  dans les films riches en indium.



**Figure IV.5:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{CuInSe}_2$  pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min et après recuit à 300 °C.

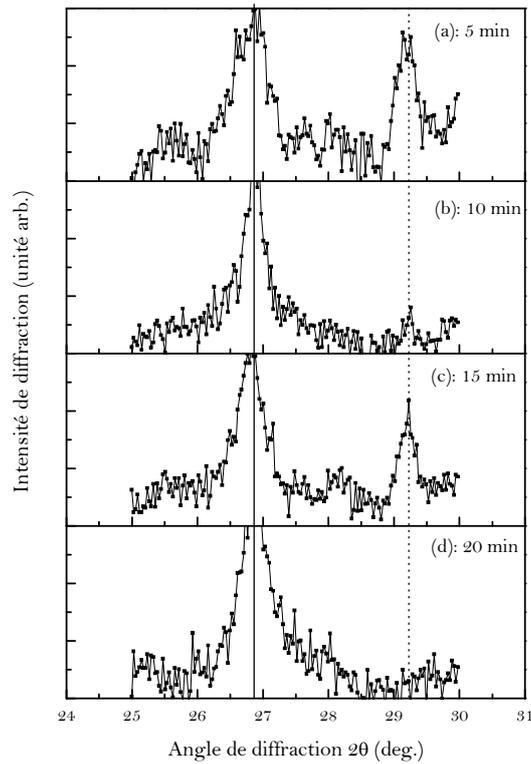
Les symboles: ◆, ⊗ et ○ représentent respectivement les phases ITO,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{InSe}$ .

Plusieurs chercheurs ont reporté l'apparition des phases Cu-Se et In-Se avec la phase  $\text{CuInSe}_2$ . Niki et al. [6] et Volobujeva et al. [7] ont utilisé respectivement la photoluminescence et la spectroscopie Raman et ils ont observé des pics qui sont attribués aux phases binaires CuSe et InSe.

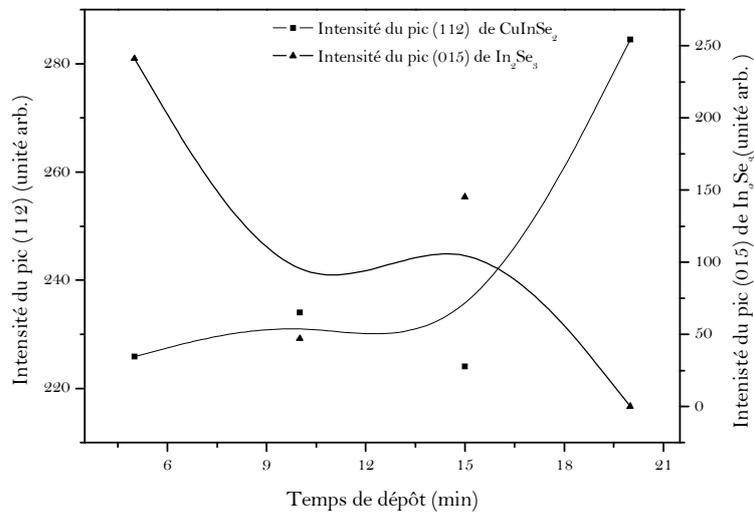
Nous n'avons pas observé sur les spectres DRX de nos échantillons, les phases secondaires de type Cu-Se, ceci est dû à la présence de ces phases sous forme amorphe ou sous des petites cristallites qu'on n'arrive pas à détecter par la résolution utilisée.

Sur la **Figure IV.7** nous avons représenté l'évolution de l'intensité du pic le plus intense (112) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  et celui de la phase secondaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$  en fonction du temps de dépôt.

Nous constatons que l'intensité du pic (112) de la phase chalcopyrite augmente au détriment de celle du pic de la phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Au bout d'un temps de dépôt de 20 min, la phase secondaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$  a disparu complètement du spectre du film déposé.



**Figure IV.6:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{CuInSe}_2$  dans la gamme  $25\text{-}30^\circ$  pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.



**Figure IV.7:** Variation de l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  et du pic (015) de la phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$  en fonction du temps de dépôt.

En revanche, l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  augmente avec le temps de dépôt et atteint son maximum pour le film déposé à 20 min, ceci est dû à la croissance de la quantité de la matière incorporée dans la diffraction des rayons X, avec le temps de dépôt.

Les variations des intensités des deux phases  $CuInSe_2$  et  $In_2Se_3$  sont opposées, ce qui indique que le mécanisme de formation de la phase chalcopyrite  $CuInSe_2$  dépend de la présence de la phase  $In_2Se_3$ . Parmi les mécanismes de formation de  $CuInSe_2$ , la réaction entre la phase  $Cu-Se$  et la phase  $In_2Se_3$  selon l'équation chimique suivante [8]:  $In_2Se_3 + Cu_2Se \longrightarrow 2CuInSe_2$ . Jusqu'à maintenant, les mécanismes de formation du  $CuInSe_2$  ne sont pas bien évidents. Mellikov et al. [9] indiquent que le mécanisme de formation des films  $CuInSe_2$  élaborés par la méthode de co-électrodéposition est effectué par une série de réactions consécutives. Ils ont confirmé également la présence de la phase binaire  $In_2Se_3$  avec la phase  $CuInSe_2$  pour des tensions de dépositions élevées.

Nous avons calculé le taux de d'orientation préférentiel des couches par l'Eq. (III. 9).

La variation du taux d'orientation préférentiel en fonction du temps de dépôt est représentée sur la **Figure IV.8**. Nous remarquons que pour un temps de dépôt qui varie entre 5 et 20 min le taux d'orientation préférentiel  $R_{(112)}$  passe de 0.43 à 0.50.

Ces valeurs sont supérieures à 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 préférentiel de croissance des couches élaborées.

La taille moyenne des cristallites  $C_s$  est estimée théoriquement par la formule de Scherrer Eq. (III 10). Les résultats obtenus sont reportés en fonction du temps de dépôt sur la **Figure IV.9**. En utilisant les valeurs de la taille des cristallites, on peut calculer la densité des dislocations  $\delta$  et les contraintes  $\varepsilon$ . Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **Tableau IV.1**.

Au début, la taille des cristallites augmente avec le temps de dépôt, elle atteint son maximum pour un temps de 10 min puis elle diminue. Nous constatons également que la taille des cristallites est inversement proportionnelle au contrainte, l'augmentation des contraintes au sein des films gêne la croissance des grains.

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure tétragonale de la phase  $CuInSe_2$  sont calculés en utilisant les Eqs. (III 7) et (III 8) citées dans le chapitre III (§ III.2.4.1). Les paramètres  $a$  et  $c$  varient respectivement de 5.74 à 5.76 Å et de 11.52 à 11.57 Å (**Tableau IV.1**). Ces valeurs sont en bonne concordance avec celles reportées dans les fichiers JCPDS [2]. Des valeurs similaires ont été obtenues par Pal et al. [10].

Sur la **Figure IV.10**, nous avons représenté la variation du coefficient stœchiométrie en fonction du temps de dépôt. Le coefficient stœchiométrie  $\eta = \left(\frac{c}{a}\right)$  traduit la déviation par rapport à la tétragonale idéale. Pour une structure tétragonale idéale ce rapport est égal à 2. Pour nos films, le coefficient stœchiométrie dépend du temps de dépôt; il varie entre 2.0005

et 2.0102 pour un temps de dépôt qui passe de 5 à 20 min. Les paramètres cristallins du  $\text{CuInSe}_2$  ont été reporté par Al-Bassam,  $a = b = 5.764 \text{ \AA}$  et  $c = 11.562 \text{ \AA}$  et  $\frac{a}{b} = 2.005$  [11].

Fearheily et al. ont montré également qu'au voisinage de la structure stœchiométrique  $a = b = 5.814 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.63 \pm 0.04 \text{ \AA}$  et  $\left(\frac{c}{a}\right) = 2.000 \pm 0.008$ . 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 [12].

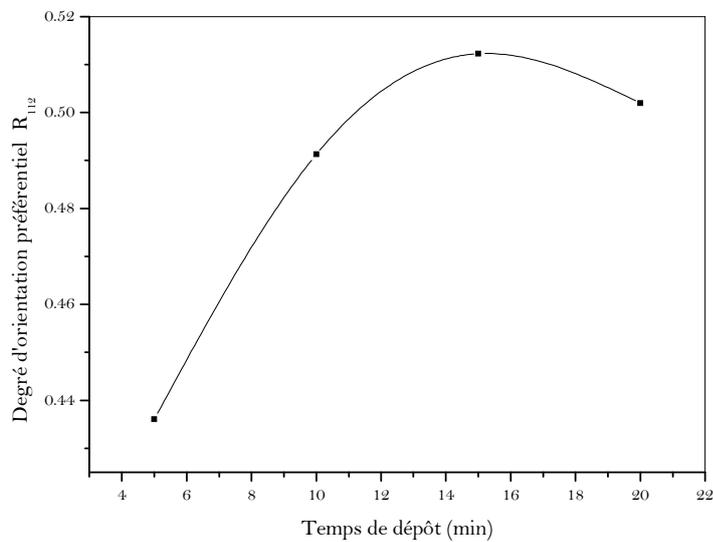


Figure IV.8: Variation du taux d'orientation préférentiel  $R_{(112)}$  en fonction du temps de dépôt.

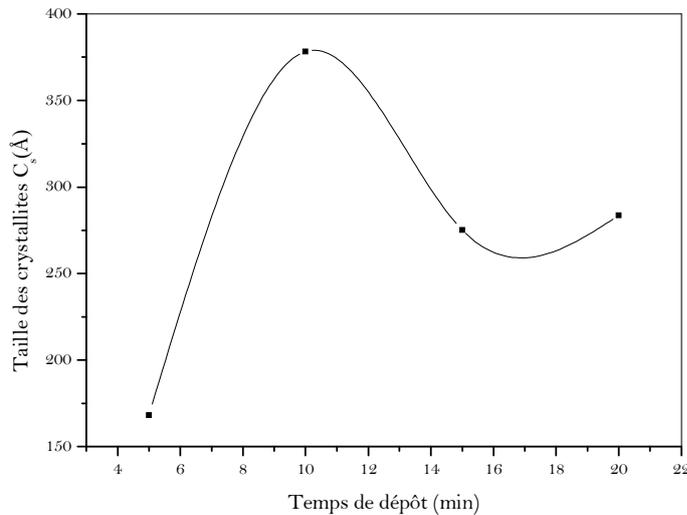
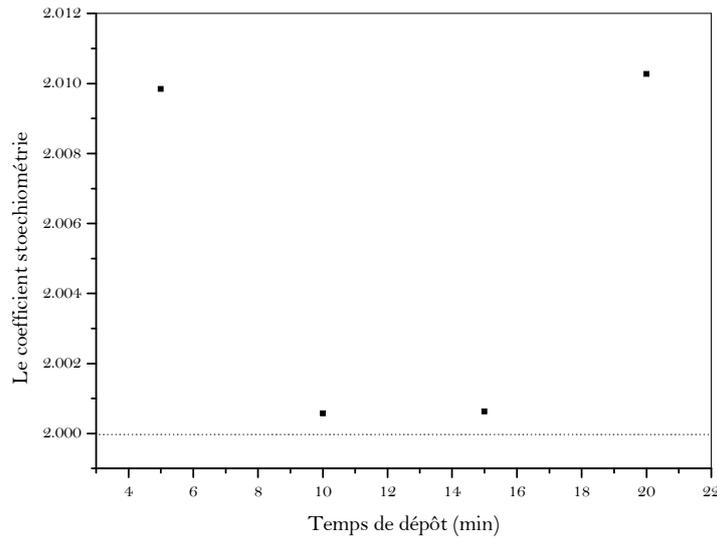


Figure IV.9: Variation de la taille moyenne des cristallites en fonction du temps de dépôt.



**Figure IV.10:** Variation du coefficient stœchiométrie en fonction du temps de dépôt.

**Tableau IV.1:** Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , microdéformations  $\varepsilon$  et la densité de dislocation  $\delta$ .

Temps de dépôt (min)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Microdéformation $\varepsilon$ ( $\times 10^{-4}$ %)	Densité de dislocation $\delta$ ( $\times 10^{15}$ lignes $m^{-2}$ )
<b>5</b>	5.74	11.55	22	3.53
<b>10</b>	5.76	11.52	10	0.69
<b>15</b>	5.76	11.53	14	1.32
<b>20</b>	5.76	11.57	13	1.24

#### IV. 2.4 Caractérisation optique

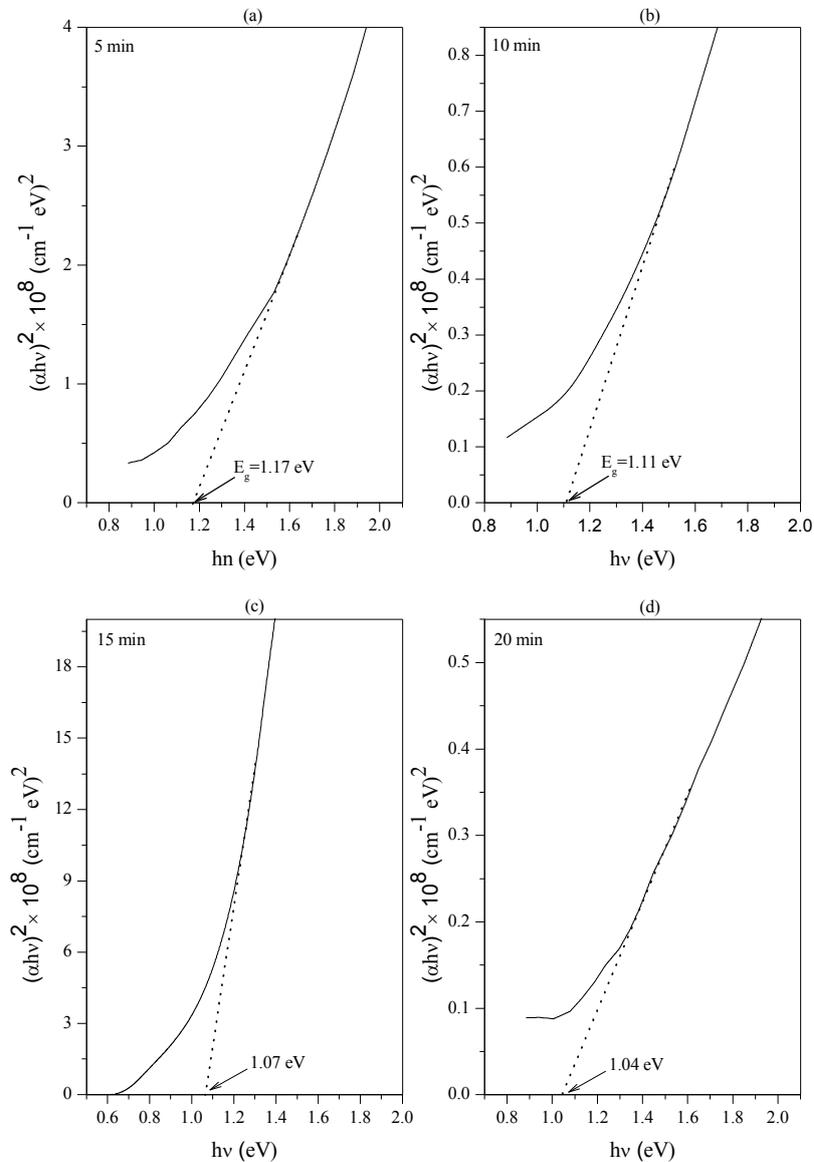
Rappelons que le CuInSe<sub>2</sub> est un semiconducteur à gap direct. Donc on peut estimer son gap optique  $E_g$  par la présentation de l'évolution de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $(hv)$ . Nous obtenons une droite, l'intersection de l'extrapolation de cette droite avec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

Les courbes qui présentent l'évolution de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $(hv)$  sont illustrées sur la **Figure IV.11**. 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 transitions électronique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

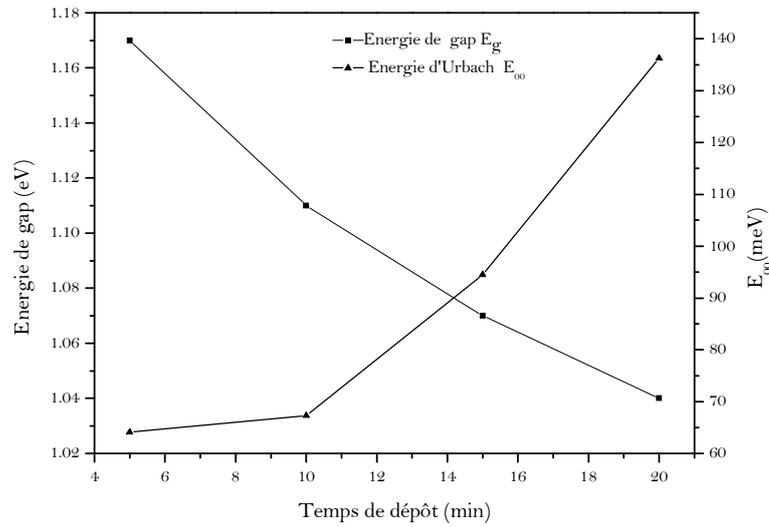
D'autre part, pour les niveaux d'absorption inférieurs à  $E_g$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$  est exprimé par la formule d'Urbach comme:  $\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_{00}}}$ ,  $\alpha_0$  est une constante qui dépend de  $E_g$  et indépendante de l'énergie d'irradiation,  $E_{00}$  est l'énergie d'Urbach [13]. L'énergie

d'Urbach donne des informations sur le désordre dans le réseau cristallin des films. Pour déterminer l'énergie d'Urbach on trace l'évolution de  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ), on obtient une droite dont l'inverse de la pente présente l'énergie d'Urbach.

Sur la **Figure IV.12**, nous avons présenté les évolutions de l'énergie de gap  $E_g$  et l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt. De cette figure nous constatons que l'énergie du gap diminue presque linéairement avec le temps de dépôt, et elle est inversement proportionnelle à l'énergie d'Urbach  $E_{00}$ . Cette allure indique que l'énergie du gap est contrôlée par le désordre dans les films. Notons que les valeurs obtenues sont en bonne concordance avec celles publiées dans la bibliographie [14,15].



**Figure IV.11:** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15, (d): 20 min.



**Figure IV.12:** Variation de l'énergie de gap  $E_g$  et l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction du temps de dépôt.

#### IV. 2.5 Caractérisation par la spectroscopie Raman

Les films sont également analysés par la spectroscopie Raman. Les spectres de Raman sont représentés en fonction du temps de dépôt sur la **Figure IV.13(a-d)**. Nous remarquons que tous les spectres Raman présentent la raie la plus intense située à environ du  $174 \text{ cm}^{-1}$ , qui est la raie caractéristique des ternaires I-III-VI<sub>2</sub> sous leur structure chalcopyrite. Ce pic est assigné au mode  $A_1$  qui résulte du mouvement de l'atome de sélénium au moment où les atomes de cuivre et de l'indium sont au repos [16-18].

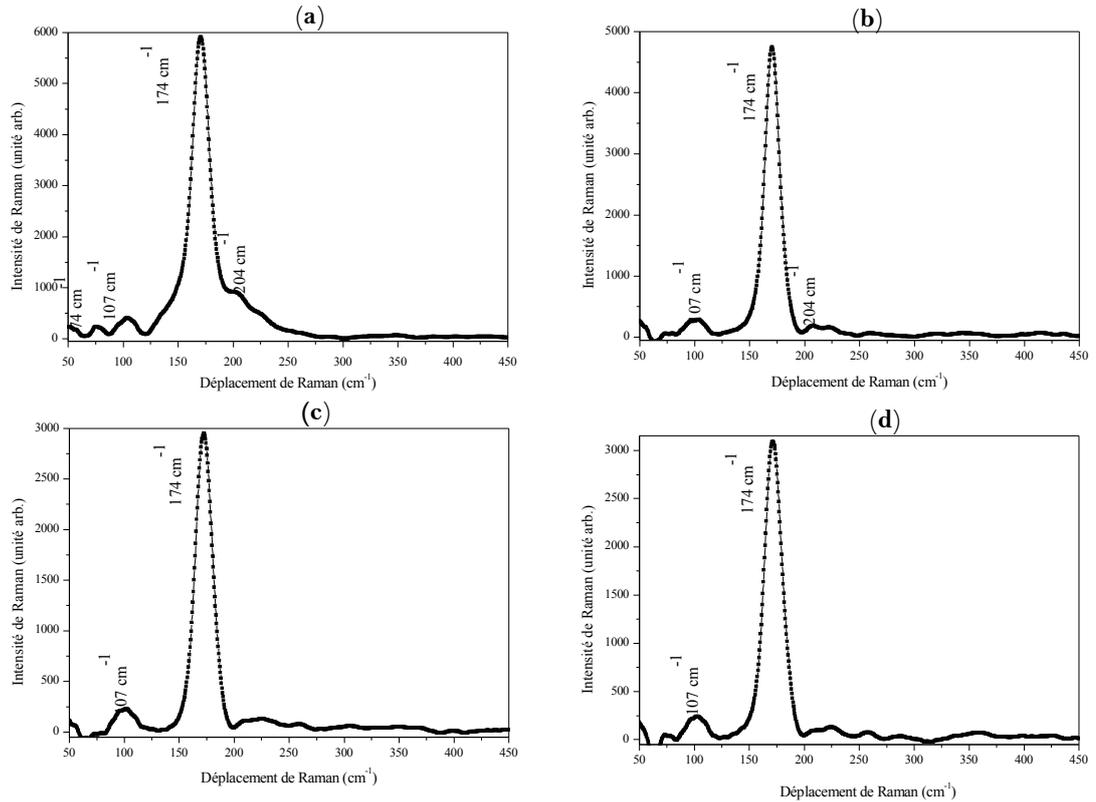
Trois autres pics situés à  $74$ ,  $107$  et  $204 \text{ cm}^{-1}$  sont observés sur les spectres Raman. Ces modes sont attribués à la phase binaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [19], bien que cette phase n'est pas observée dans le spectre de la diffraction des rayons X du film déposé durant 20 min (**Figure IV. 5(d)**).

Les spectres de Raman des films ne montrent pas les raies caractéristiques des phases binaires Cu-Se. Ce qui était également prouvé par l'exploitation des résultats de caractérisation DRX.

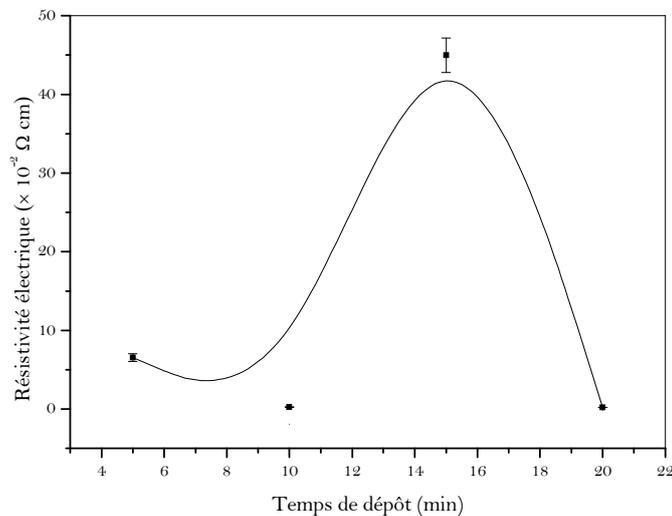
#### IV. 2.6 Caractérisation électrique

La caractérisation électrique de nos films est basée sur les mesures de la résistivité électrique, la mobilité et la densité des porteurs de charges. Pour cela nous avons utilisé la méthode des quatre pointes ainsi que l'effet Hall. Ces mesures sont reportées dans le **Tableau IV.2** et elles indiquent que tous les films élaborés sont de conduction de type  $p$ .

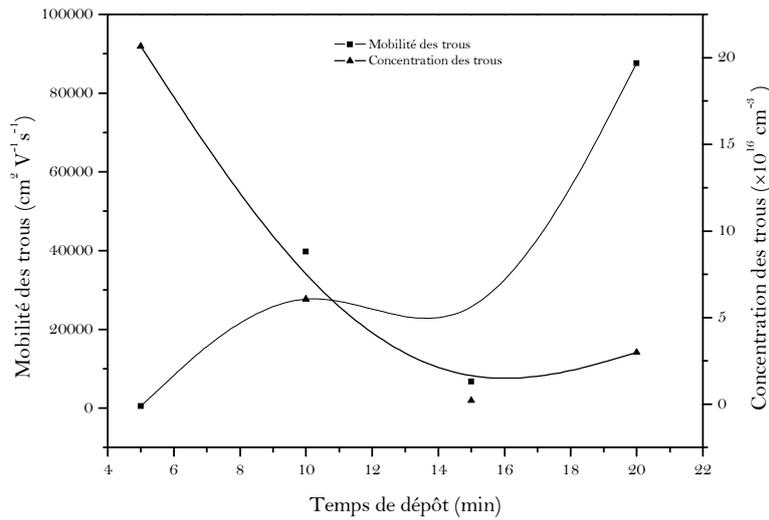
Les variations de la résistivité électrique, de la mobilité et de la densité des porteurs de charges en fonction du temps de dépôt sont représentées, respectivement, sur les **Figure IV.14** et **Figure IV.15**. La résistivité des films varie dans la gamme  $(2.30 \mp 0.06) \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  à  $(4.49 \mp 0.22) \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$  et l'allure de la mobilité est semblable à celle de la taille moyenne des cristallites (**Figure IV.7**).



**Figure IV.13:** Spectres de Raman des couches  $\text{CuInSe}_2$  pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.



**Figure IV.14:** Variation de la résistivité électrique en fonction du temps de dépôt.



**Figure IV.15:** Variation de la mobilité et de la concentration des trous des films  $\text{CuInSe}_2$  en fonction du temps de dépôt.

**Tableau IV.2:** La mobilité des porteurs de charge, la densité des porteurs de charge et le type de conduction électrique des films  $\text{CuInSe}_2$  déposés sur des substrats d'ITO.

Temps de dépôt (min)	Mobilité ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Type de conduction	Densité des porteurs de charge ( $\text{cm}^{-3}$ )	Référence
5	445	$p$	$2.06 \times 10^{17}$	Travail actuel
10	39736	$p$	$6.06 \times 10^{16}$	Travail actuel
15	6744	$p$	$2.03 \times 10^{15}$	Travail actuel
20	87597	$p$	$2.98 \times 10^{16}$	Travail actuel
		$p$	$1.00 \times 10^{13}$	[23]
		$n$	$1 \times 10^{17}$	[23]
	0.6-7.8	$p$	$5 \times 10^{15} - 10^{17}$	[24]

D'après ces deux figures, nous constatons que pour des temps de dépôt inférieurs à 10 min, la résistivité électrique des films est quasiment stable, ceci est expliqué par la chute de la densité des porteurs de charge et l'augmentation de leurs mobilités dans cette région.

Le film déposé à 15 min possède la résistivité la plus élevée.

La chute de la résistivité électrique du film déposé à 20 min est accompagnée par l'augmentation de sa mobilité et de sa densité des trous, ce qui indique que la résistivité électrique est contrôlée par la mobilité et la densité des porteurs de charge dans cette région. En réalité, la résistivité électrique du matériau évolue dans le sens opposé de celle de la taille des cristallites (voir **Figure IV.9** et **Figure IV.10**) car de plus en plus que leur taille diminue, la densité des joints de grains (défauts) augmente dans le matériau. Ceci provoque un accroissement des centres de piégeages des porteurs de charge et par conséquent une augmentation de la résistivité électrique.

Pratiquement, il est connu que les films ayant une conductivité électrique élevée sont recommandés pour la fabrication des couches absorbantes inférieures des cellules solaires [19].

Les valeurs obtenues sont en bonne concordance avec celles reportées dans la littérature; Deepa et al. [20] ont trouvés des valeurs entre  $10^{-3}$  et  $10^2 \Omega \text{ cm}$  pour des films de  $\text{CuInSe}_2$  déposés par évaporation thermique. Calixto et Sebastian dans leur travail [21] ont élaboré des couches de  $\text{CuInSe}_2$  par la technique d'électrodéposition. Ils ont confirmé en utilisant la spectroscopie Auger, que leurs films ont une conductivité de type  $p$  au sein du volume de film et de type  $n$  au niveau de la surface. Raffaella et al. ont montré dans leurs travail [22] que le type de conduction des films élaborés par électrodéposition dépend de la tension de dépôt, et ils ont estimé une densité de porteurs de charge d'une valeur qui varie entre  $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

#### IV. 2.7 Conclusion

Des couches minces polycristallines de  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite ont été déposées sur des substrats de l'ITO par la technique d'électrodéposition. Tous les films élaborés présentent la phase chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$  avec  $[112]$  comme axe d'orientation préférentiel de croissance. Les films déposés à 5, 10 et 15 min, montrent l'existence de la phase secondaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$  avec la phase dominante  $\text{CuInSe}_2$ .

L'intensité du pic le plus intense de la phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$  diminue avec le temps de dépôt et il disparut complètement dans le film déposé à 20 min, par contre l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  augmente avec le temps de dépôt. Cela indique que, parmi les mécanismes de formation de la phase  $\text{CuInSe}_2$  celui qui dépend de la phase binaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . La structure chalcopyrite des films est aussi confirmée par la spectroscopie Raman. Les films élaborés possèdent une conduction de type  $p$ .

Nous avons constaté que le film déposé à 20 min possède une seule phase de  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite et une énergie de gap de 1.04 eV, donc il peut être utilisé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

## Partie 2

### Electrodéposition et Caractérisation des Couches $\text{CuInTe}_2$ : Effet du Temps de Dépôt

Dans la première partie de ce chapitre nous avons élaboré et caractérisé le ternaire  $\text{CuInSe}_2$ . Malgré les avantages de ce matériau qui lui permettent d'être un candidat prometteur pour les applications photovoltaïques, mais la forte volatilité du sélénium reste toujours l'un des obstacles qui empêchent l'amélioration de la durée de vie des cellules solaires à base de ce matériau. L'une des solutions proposées pour soulever ce problème est la substitution des atomes du sélénium dans le  $\text{CuInSe}_2$  par ceux de Tellure.

Des couches minces de  $\text{CuInTe}_2$  sont déposées sur des substrats d'ITO par la méthode d'électrodéposition à partir des solutions aqueuses. L'influence du temps de dépôt sur les propriétés des couches élaborées a été examinée par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse par énergie de dispersion de rayons X, la spectrophotométrie UV-visible, la microscopie Raman, la technique des quatre pointes et l'effet Hall.

#### V. 3 Résultats des Caractérisations

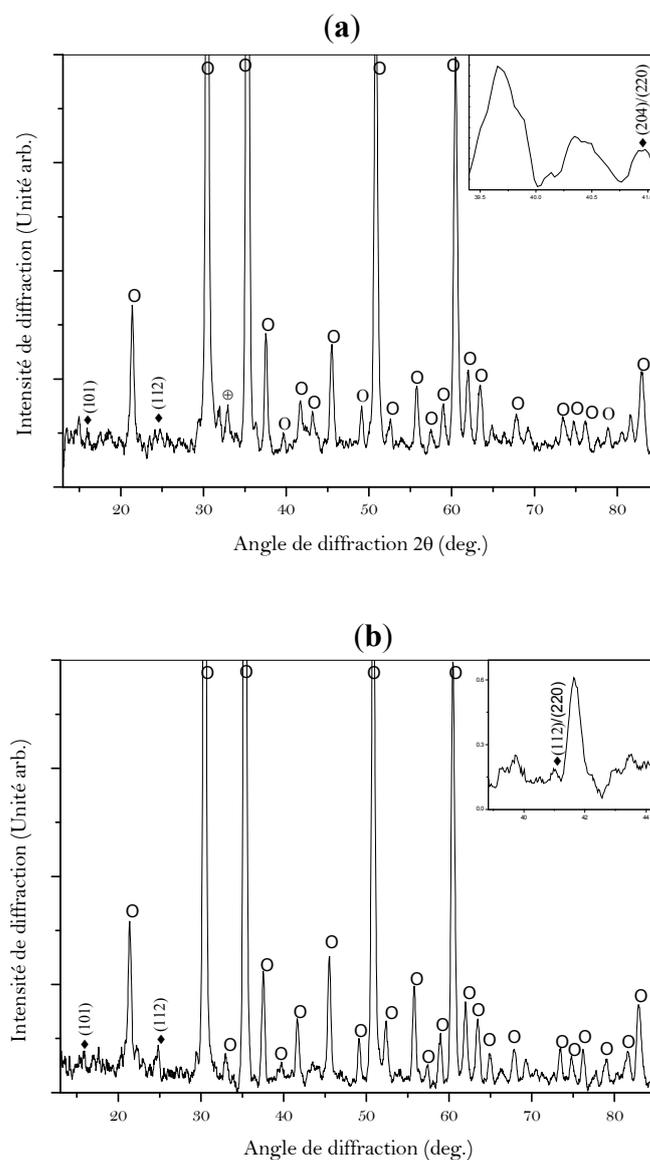
##### V. 3.1 Caractérisation structurale

Sur les **Figure IV.16(a,b)** et **Figure IV.17(c,d)**, nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X des films élaborés en fonction du temps de dépôt respectivement (a) : 5, (b) : 10, (c) : 15 et (d) : 20 min. Les insérés de la **Figure IV.16 (a,b)** représentent la position du pic  $(204)/(220)$  du  $\text{CuInTe}_2$ . Les spectres DRX montrent que les films élaborés ont une structure polycristalline.

Par comparaison avec le spectre d'ITO avant dépôt (**Figure IV.3**), nous constatons qu'après le recuit thermique des films, l'ITO n'a pas changé de structure cristalline.

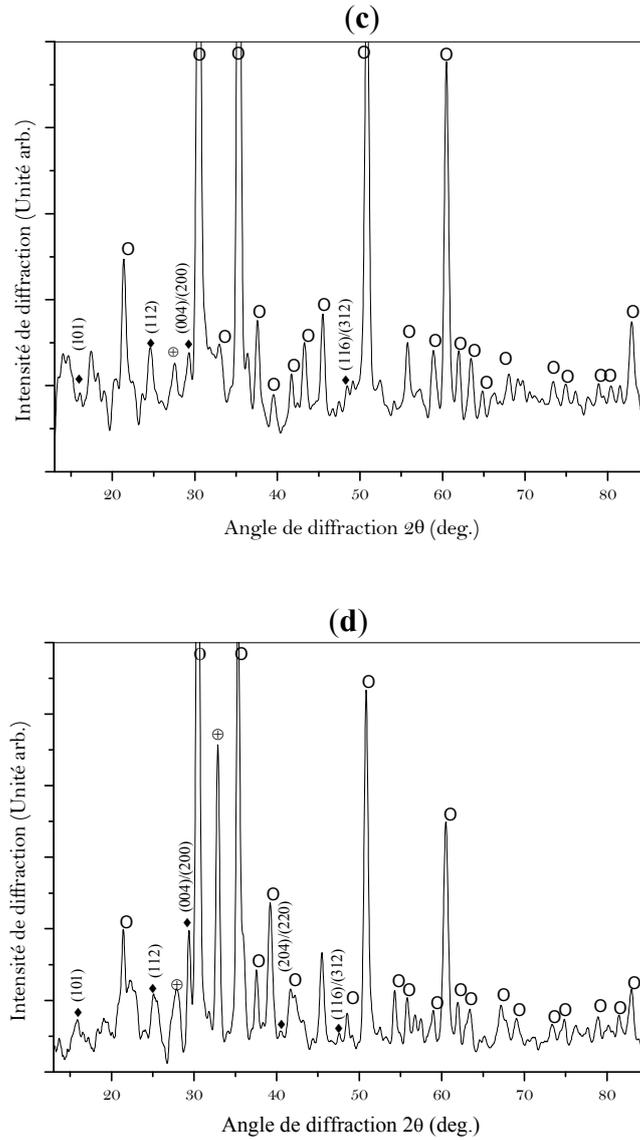
Nous remarquons d'après la **Figure IV.16(a,b)**, que les films déposés à 5 et 10 min présentent trois pics situés à  $2\theta = 15.92^\circ$ ,  $24.76^\circ$  et  $40.99^\circ$  (voir aussi les insérés des figures). Les films déposés à 15 et 20 min (**Figure IV.17(b,c)**) présentent, en plus des deux premiers pics ( $15.92^\circ$ ,  $24.76^\circ$ ), deux autres raies situées à  $2\theta = 29.23^\circ$  et  $48.51^\circ$ . Toutes ces raies correspondent aux pics les plus intenses de la phase  $\text{CuInTe}_2$  (JCPDS # 82-0450)[**25**] dans sa structure chalcopyrite et dont son groupe d'espace est  $\bar{1}42d$ . Après l'indexation, ces raies correspondent respectivement, aux plans réticulaires suivants: (101), (112),  $(204)/(220)$ ,  $(004)/(200)$  et  $(116)/(312)$ .

Les spectres de diffraction des films déposés à 15 et 20 min (**Figure IV.17 (c,d)**) exhibent un pic supplémentaire situé à  $2\theta = 27.78^\circ$ , ce nouveau pic est attribué au plan (311) de la phase binaire  $\text{In}_4\text{Te}_3$  (JCPDS # 83-0041)[**26**]. L'apparition de cette phase secondaire indique la formation concurrentielle entre la phase binaires  $\text{In}_4\text{Te}_3$  et la phase principale  $\text{CuInTe}_2$ .



**Figure IV.16:** Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{CuInTe}_2$  déposées sur des substrats de l'ITO après recuit sous vide à  $300^\circ\text{C}$  pendant 30 min pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10 min. Les pics de diffraction caractéristiques des phases  $\text{CuInTe}_2$ , ITO et  $\text{In}_4\text{Te}_3$  sont respectivement marqués par ◊, O et ⊕.

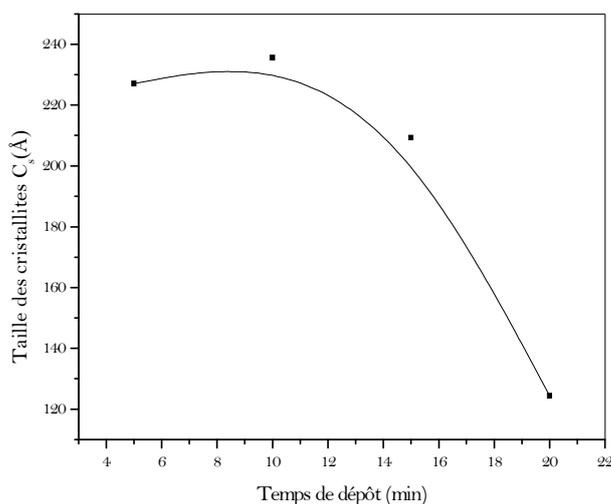
L'insérés de ces deux figures sont les diagrammes de diffraction des rayons X dans la gamme  $39^\circ$ - $41^\circ$ .



**Figure IV.17:** Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{CuInTe}_2$  déposées sur des substrats de l'ITO après recuit sous vide à  $300\text{ °C}$  pendant 30 min; (c): 15 et (d): 20 min. Les pics de diffraction caractéristiques des phases  $\text{CuInTe}_2$ , ITO et  $\text{In}_4\text{Te}_3$  sont respectivement marqués par ♦, O et ⊕.

Plusieurs chercheurs ont remarqué l'apparition des composés binaires avec la phase  $\text{CuInTe}_2$ . Mise et Nakada [27] ont montré que la présence de la phase secondaire  $\text{In}_4\text{Te}_3$  est dominante au cours de la formation des couches minces de Cu-In-Te déposées par évaporation thermique avec un taux de dépôt de Te égale à  $0.19\text{ nm s}^{-1}$ . Boustani et al. [28] ont observé; sur les spectres de la diffraction rasante des rayons X, des pics supplémentaires attribués au composé binaire  $\text{In}_2\text{Te}_3$  dans les films  $\text{CuInTe}_2$  préparés par la méthode d'évaporation thermique.

Le rapport des intensités des plans (112) et (220) est également calculé, il a pour valeurs : 1.61, 4.62 et 3.72 pour les films déposés à 5, 10 et 20 min, respectivement. Cela signifie que les films élaborés sont orientés le long de l'axe [112].



**Figure IV.18:** Variation de la taille moyenne des cristallites  $C_s$  en fonction du temps dépôt.

Selon l'équation de Bragg (Eq. (III. 4)), la distance interréticulaire de la famille des plans (112) est égale à 3.594, 3.603, 3.617 et 3.527 Å; respectivement, pour les films déposés à 5, 10, 15 et 20 min. Ces valeurs sont en bonne concordance avec celles de la carte JCPDS pour  $\text{CuInTe}_2$  (JCPDS 82-0450) [25].

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites  $C_s$  par la formule de Sherrer (Eq. (III. 10)). Avant de calculer la taille des cristallites, l'élargissement des raies dû à l'équipement a été soustrait de la largeur du pic. Les résultats obtenus sont reportés en fonction du temps de dépôt sur la **Figure IV.18**. Nous constatons que pour un temps de dépôt qui varie de 5 à 10 min, la taille des cristallites  $C_s$  augmente légèrement de 227 à 235 Å, puis elle diminue en fonction du temps de dépôt.

En comparant les propriétés structurales des films élaborés, nous pouvons conclure que le film déposé durant 10 min présente uniquement la phase  $\text{CuInTe}_2$  sous sa structure chalcopyrite et avec des propriétés cristallines adéquates pour les applications photovoltaïques.

### IV. 3.2 Caractérisation morphologique

Sur la **Figure IV.19(a-d)** nous avons représenté les images du MEB des films respectivement déposés à 5, 10, 15 et 20 min. Ces images montrent une morphologie polycristalline des films avec une structure dense et une bonne adhérence mécanique au substrat.

Les images des films déposés à 5 et 10 min (**Figure IV.19(a,b)**) montrent que ces couches sont compactes et présentent une surface uniforme avec une bonne homogénéité de distribution des grains.

L'image du film déposé durant 15 min (**Figure IV.19(c)**) présente une surface lisse formée par des grains denses et de petite taille. Cette image montre également une faible concentration des agrégats dispersés sur la surface du film. Ces agrégats ont des formes géométriques irrégulières et avec des tailles différentes. La surface du film déposé à 20 min (**Figure IV.19(d)**) montre des grains de  $0.5 \mu\text{m}$  de taille.

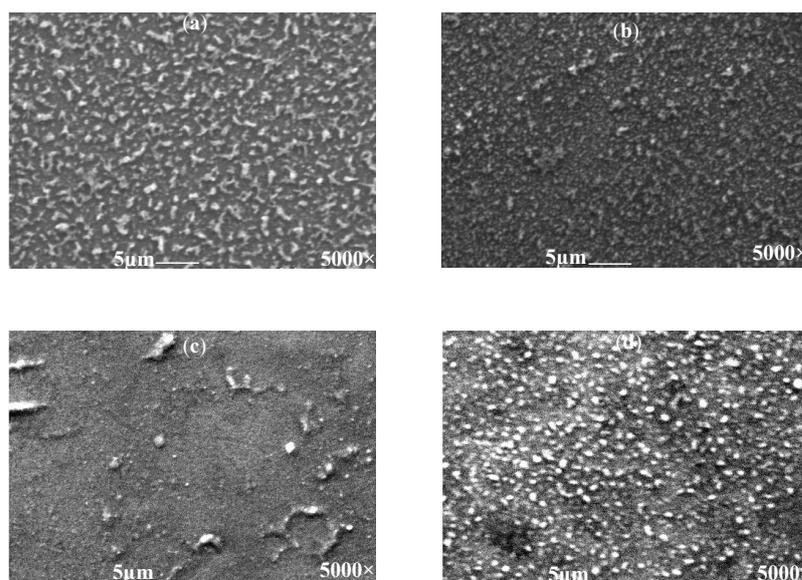
La différence dans la morphologie des surfaces de ces films suggère que les films élaborés contiennent des phases secondaires. Les résultats de l'analyse de la diffraction des rayons X confirment cette supposition par la formation de la phase secondaire  $\text{In}_4\text{Te}_3$  dans les films déposés durant 15 et 20 min.

### IV. 3. 3 Caractérisation EDX

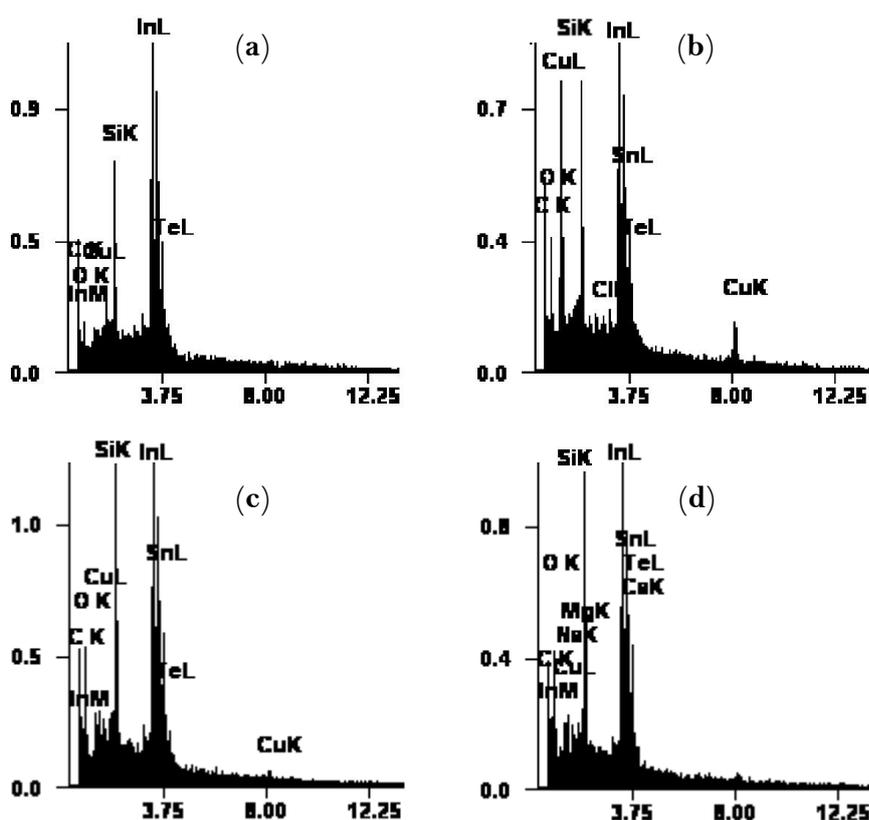
La **Figure IV.20(a-d)** présente les spectres EDX des couches Cu-In-Te déposées respectivement à (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min. Ces spectres montrent les raies typiques des émissions de cuivre (CuL), de l'indium (InL) et du tellure (TeL) dans la gamme d'énergie étudiée. L'apparition des raies caractéristiques du silicium (SiK), d'oxygène (OK) et d'étain (SnL) provient principalement du substrat de verre revêtu par l'ITO.

### IV. 3.4 Caractérisation optique

Les épaisseurs des films sont comprises entre  $1.5$  et  $1.8 \mu\text{m}$ . Les spectres d'absorption montrent que les films élaborés ont des coefficients d'absorptions élevés (de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure IV.19:** Les images MEB des films  $\text{CuInTe}_2$  déposés sur des substrats d'ITO pour différents temps de dépôt (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.



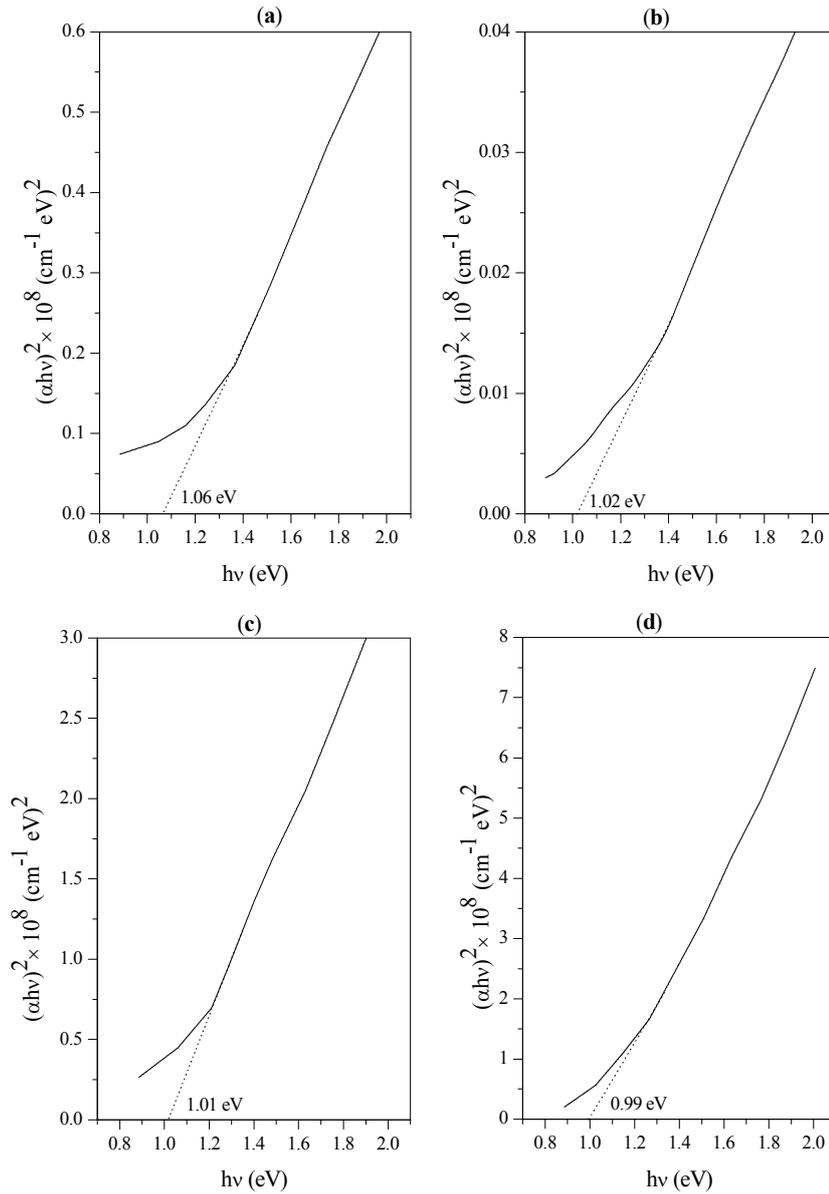
**Figure IV.20:** Spectres EDX des couches  $\text{CuInTe}_2$  déposées sur les substrats d'ITO pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

L'allure de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) au voisinage de la bande d'absorption est une droite, ce qui confirme que les films préparés sont des semiconducteurs à transition direct.

L'énergie de gap  $E_g$  est évaluée schématiquement par la détermination du point d'intersection de l'extrapolation de la droite (variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de ( $h\nu$ )) avec l'axe des énergies d'irradiation ( $h\nu$ ) (voir **Figure IV.21(a-d)**). D'après la **Figure IV.21(c,d)**, nous constatons que les films déposés à 15 et 20 min présentent une absorption optique relativement élevée, ceci est dû principalement à la différence entre les épaisseurs des films.

D'autre part, nous notons que l'absence d'une absorption limite des photons au voisinage de  $E_g$  est attribuée à la présence des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite du matériau. Ces niveaux sont formés par la présence des impuretés ou des phases secondaires.

Sur la **Figure IV.22**, nous avons représenté les évolutions de l'énergie de gap  $E_g$  en fonction du temps de dépôt. Nous remarquons que l'énergie de gap est une fonction décroissante du temps de dépôt, et elle varie entre 0.99 et 1.06 eV.

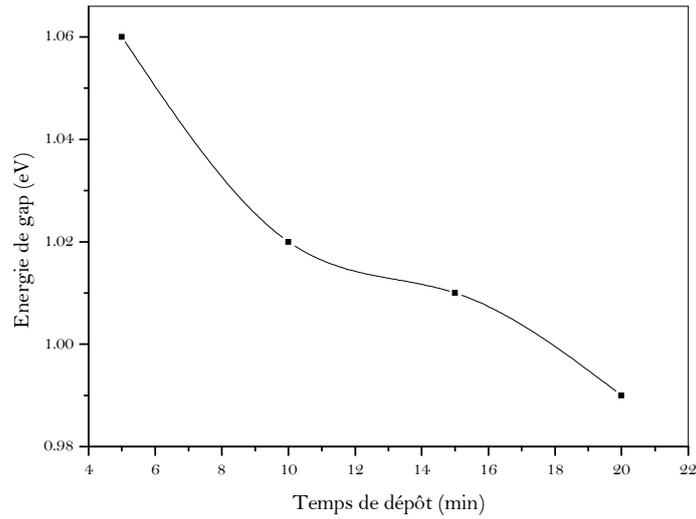


**Figure IV.21** :Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) des couches élaborées après un recuit à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durant 30 min pour différents temps de dépôt; (a): 5, (b): 10, (c): 15 et (d): 20 min.

Ces valeurs sont optimales pour l'absorption des photons du spectre solaire, et elles sont en excellente concordance avec les valeurs reportées dans la littérature [27]. Murali et al. [29] ont trouvé des valeurs comprises entre 0.98 et 1.02 eV pour des couches minces de  $\text{CuInTe}_2$  déposées par la méthode d'électrodéposition.

#### IV. 3.5 Caractérisation électrique

La résistivité électrique, la mobilité des porteurs de charge, la concentration des porteurs de charge ainsi que le type de conduction des films sont déterminées par l'effet Hall et la technique des quatre pointes.



**Figure IV.22 :** Variation de l'énergie de gap en fonction du temps de dépôt.

Dans le **Tableau IV.3**, nous avons récapitulé les résultats de caractérisation électrique des couches  $\text{CuInTe}_2$ . Notons que le film déposé durant 10 min présente une conduction électrique de type  $p$  avec une faible mobilité et une densité des trous élevée. Le type de conduction  $p$  dans le ternaire  $\text{CuInTe}_2$  est provoqué par les lacunes de tellure  $V_{\text{Te}}$  [30].

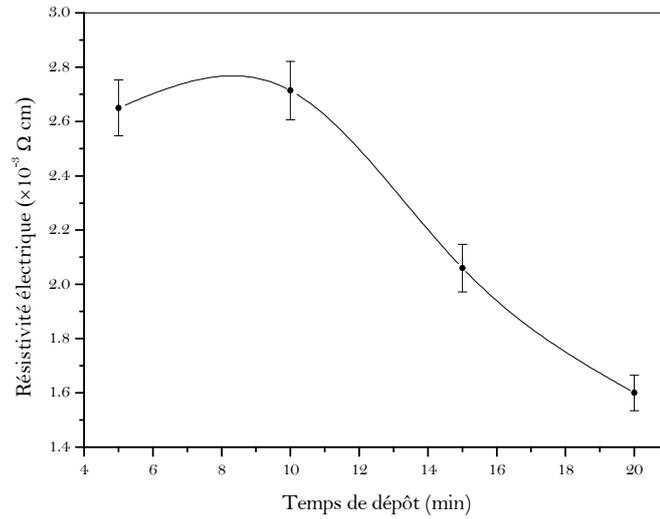
La **Figure IV.23**, représente la variation de la résistivité électrique en fonction du temps de dépôt. Lorsque le temps de dépôt varie de 5 à 10 min, la résistivité électrique augmente légèrement; elle passe de  $2.65 \times 10^{-3}$  à  $2.72 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , puis elle diminue pour atteindre son minimum ( $1.60 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) pour un temps de 20 min.

D'après les valeurs reportées dans le **Tableau IV.3**, la concentration des électrons (pour les couches  $\text{CuInTe}_2$  de type  $n$ ) diminue linéairement en fonction du temps de dépôt (**Figure IV.24**).

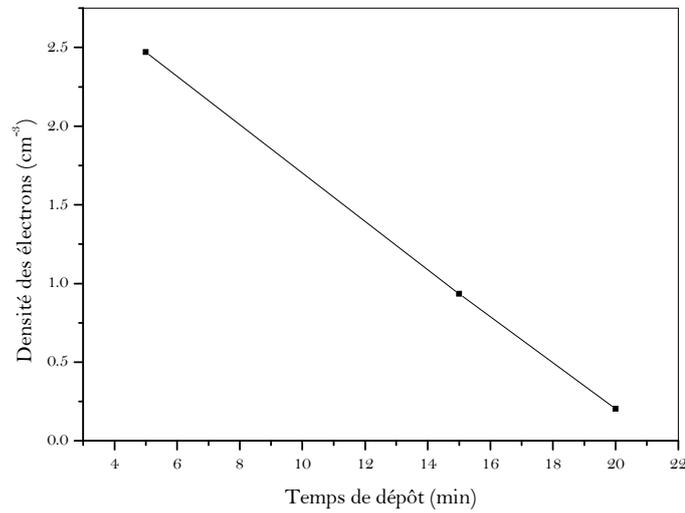
Nous constatons que les variations de la résistivité électrique et de la concentration des porteurs de charges en fonction du temps de dépôt ont la même allure.

**Tableau IV.3:** La mobilité des porteurs de charge, la densité des porteurs de charge et le type de conduction électrique des films  $\text{CuInTe}_2$  déposés sur des substrats d'ITO.

Temps de dépôt (min)	Mobilité ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Type de conduction	Densité des porteurs de charge ( $\text{cm}^{-3}$ )	Référence
5	165	n	$2.47 \times 10^{15}$	Travail actuel
10	89.8	p	$3.79 \times 10^{15}$	Travail actuel
15	579	n	$9.35 \times 10^{14}$	Travail actuel
20	$2.44 \times 10^6$	n	$2.51 \times 10^{11}$	Travail actuel
	200-300	p	$3 \times 10^{16} - 1.1 \times 10^{17}$	[32]
	63.69	p	$6.99 \times 10^{15}$	[33]



**Figure IV.23:** Variation de la résistivité électrique en fonction du temps de dépôt.



**Figure IV.24:** Variation de la densité des porteurs de charge (les électrons) en fonction du temps de dépôt

Sachant que la conductivité électrique  $\sigma$  des semiconducteurs est proportionnelle à la concentration des porteurs de charge et à leurs mobilités :

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

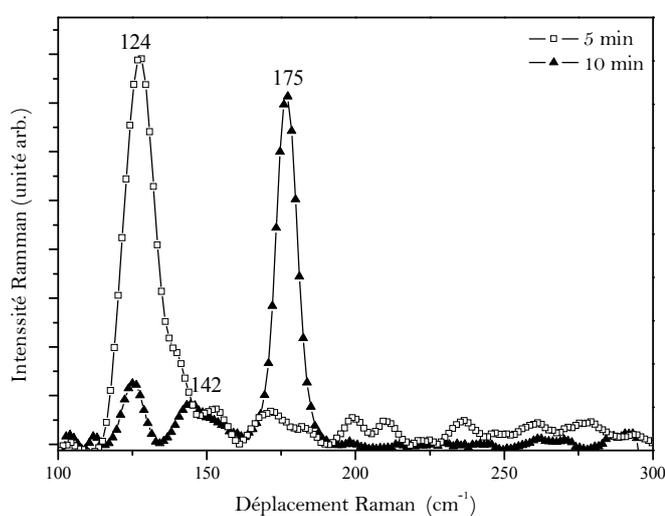
Avec  $N_e$  et  $N_p$  sont respectivement les concentrations des électrons et des trous.

$\mu_e$  et  $\mu_p$  sont respectivement les mobilités des électrons et des trous.

Ce qui confirme que la conductivité des films élaborés est contrôlée par la mobilité des porteurs de charges plutôt que par leurs concentrations. Gremenok et al. [31] ont reporté des valeurs de résistivité qui varient entre 0.1 et 0.01  $\Omega \text{ cm}$ .

### IV. 3.6 Caractérisation par la spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons élaborés ont été enregistrés à température ambiante dans la gamme 100 à 300  $\text{cm}^{-1}$ . Sur la **Figure IV.25**, nous avons reporté les spectres Raman des films déposés durant 5 et 10 min. Sur ces spectres nous observons trois pics situés à 124, 143 et 175  $\text{cm}^{-1}$ . La raie la plus intense est observée à 124  $\text{cm}^{-1}$  pour le film déposé à 5 min, et à 175  $\text{cm}^{-1}$  pour celui déposé à 10 min. Le pic 175  $\text{cm}^{-1}$  est assigné au mode  $A_1$ , c'est le pic le plus intense observé dans les structures chalcopyrites, et il est issu du mouvement des anions et le repos des cations. Pour le  $\text{CuInTe}_2$ , dans notre cas, il est dû au mouvement des atomes de Tellure et le repos des atomes de cuivre et d'indium [33,34].



**Figure IV.25:** Spectres Raman des couches  $\text{CuInTe}_2$  pour différents temps de dépôt; (a): 5 et (b): 10 min.

La raie observée à 143  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la ligne infrarouge active  $E^3$  (LO) [35,33]. La ligne observée à 124  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode  $E^5$  ou bien au mode  $B_2^3$  (TO) [29]. Ces modes correspondent bien à ceux rapportés au monocristal  $\text{CuInTe}_2$ , ce qui confirme la qualité cristalline des films élaborés.

D'après les résultats discutés ci-dessus, nous constatons que le film déposé à 10 min a une structure polycristalline, et présente une seule phase de  $\text{CuInTe}_2$  dans sa structure chalcopyrite. Cette couche présente également des bonnes propriétés optique et électrique, qui lui permettent d'être utilisé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires à base de couches minces.

#### IV. 3.7 Conclusion

Dans cette seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté la caractérisation des couches minces de  $\text{CuInTe}_2$  déposées sur des substrats d'ITO. Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que les deux films déposés à 5 et 10 min ne présentent que la phase chalcopyrite  $\text{CuInTe}_2$  avec  $[112]$  comme axe de croissance préféré.

Les films déposés à 15 et 20 min présentent la phase  $\text{CuInTe}_2$  comme phase majoritaire avec  $\text{In}_4\text{Te}_3$  comme phase secondaire. La taille moyenne des cristallites diminue en fonction du temps de dépôt. L'énergie de gap est une fonction décroissante du temps de dépôt, et elle varie de 0.99 à 1.06 eV. Les mesures de la résistivité électrique et de l'effet Hall indiquent qu'à l'exception du film déposé durant 10 min, la conduction des films est de type  $n$  et que la résistivité électrique est contrôlée par la mobilité des porteurs de charges plutôt que par la concentration.

## Références

- [1] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0152 for  $\text{In}_2\text{O}_3$ .
- [2] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 40-1487 for  $\text{CuInSe}_2$ .
- [3] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 72-1469 for  $\text{In}_2\text{Se}$ .
- [4] C. Guillén, M.A. Martinez, J. Herrero, *Vacuum* 58 (2000) 594-601.
- [5] N.B. Chaure, J. Young, A.P. Samantilleke, I.M. Dharmadasa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2004) 125-133.
- [6] S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi, T. Ohdaira, P.J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi, T. Wada, R. Kimura, T. Nakada, *Thin Solid Films* 387 (2001) 129-134.
- [7] O.Volobujeva, M. Altosaar, J. Raudoja, E. Mellikov, M. Grossberg, L. Kaupmees, P. Barvinschi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 11-14.
- [8] J.F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lusson, K. Fezzaa, F. Boisivon, J. Vedel, D. Lincot, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7293-7302.
- [9] E. Mellikov, M. Altosaar, M. Krunks, J. Krustok, T. Varema, O. Volobujeva, M. Grossberg, L. Kaupmees, T. Dedova, K. Timmo, K. Ernits, J. Kois, I. Oja Acik, M. Danilson, S. Bereznev, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7125-7134.
- [10] R. Pal, K. K. Chattopadhyay, S. Chaudhuri, A. K. Pal, *Thin Solid Films* 247 (1994) 8-14.
- [11] A.A.I. Al-Bassam, *Physica B* 266 (1999) 192-197.
- [12] M.L. Fearheiley, K.J. Bachmann, Y.H. Shing, S.A. Vasquez, C.R. Herrington, *J. Elec. Mater.* 14 (1985) 677-683.
- [13] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [14] N. M. Shah, J.R. Ray, K.J. Patel, V.A. Kheraj, M.S; Desai, C.J. Panchal, B. Rehani, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3639-3644.
- [15] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 19 (1986) 1229-1309.
- [16] E.P. Zaretskaya, V.F. Gremenok, V. Riede, W. Schmitz, K. Bente, V.B. Zalesski, O.V. Ermakov, *J. Phys. Chemis. Solids* 64 (2003) 1989-1993.
- [17] K.G. Deepa, K.P. Vijayakumar, C. Sudhakartha, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 15 (2012) 120-124.
- [18] H. Chen, S. M. Yu, D.W. Shin, J.B. Yoo, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 217-223.
- [19] C. Julien, M. Eddrief, *Mater. Sci. Eng. B* 13 (1992) 247-251.

- [20] K.G. Deepa, R. Jayakrishnan, K.P. Vijayakumar, C. Sudha Kartha, V. Ganesan, *Sol. Energy* 83 (2009) 964-968.
- [21] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 63 (2000) 335-345.
- [22] R.P. Raffaele, H. Forsell, T. Potdevin, R. Friedfeld, J.G. Mantovani, S.G. Bailey, S.M. Hubbard, E.M. Gordon, A.F. Hepp, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57 (1999) 167-178.
- [23] J.H. Schon, E. Bucher, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57 (1999) 229-237.
- [24] F.O. Adurodija, M.J. Carter, R. Hill, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 40 (1996) 359-369.
- [25] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 82-0450 for  $\text{CuInTe}_2$ .
- [26] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 83-0041 for  $\text{In}_4\text{Te}_3$ .
- [27] T. Mise, T. Nakada, *J. Crys. Grow.* 314 (2011) 76-80.
- [28] M. Boustani, K. El Assali, T. Bekkay, E. Ech-Chamikh, A. Outzourhit, A. Khiara, L. Dreesen, *Semicond. Sci. Technol.* 12 (1997) 1658-1661.
- [29] K.R. Murali, C. Vinothini, K. Srinivasan, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 15 (2012) 194-198.
- [30] S. M. Wasim, G. Sanchez Porras, H. Neumann, *Solid State Commun.* 54 (1985) 239-240.
- [31] V.F. Gremenok, I.A. Victorov, I.V. Bodnar, A.E. Hill, R.D. Pilkington, R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev, *Mater. Lett.* 35 (1998) 130-134.
- [32] H. Neumann, B. Perlt, W. Horig, *Thin Solid Films* 182 (1989) 115-119.
- [33] P. Prabukanthan, R. Dhanasekaran, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1996-2004.
- [34] M.R. Ananthan, S.Kasiviswanaathan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 188-192.
- [35] H. Neumann, W. Kissinger, R.D. Tomlinson, N. Avgerinos, *Phys. Stat. Sol. B* 112 (1982) K19-K23.

# Chapitre V

## Résultats et Discussion des Couches Minces Quaternaires $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$

---

*Les couches minces de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  sont préparées par la technique d'électrodéposition, à partir des solutions aqueuses qui contiennent le  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{SeO}_2$ . Les couches sont déposées sur des substrats d'ITO en utilisant un system à deux électrodes.*

*Ce chapitre est organisé en deux parties, qui seront consacrées respectivement à l'étude de l'effet du taux molaire d'aluminium et d'indium dans la solution électrolytique et l'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches élaborées.*

*Différentes techniques de caractérisation sont utilisées pour obtenir les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , la taille moyenne des cristallites, la densité des dislocations et les microdéformations sont calculés à partir des spectres de la diffraction des rayons X.*

---

### V. 1 Introduction

L'un des principaux défis rencontrés dans la recherche photovoltaïque est d'abaisser les coûts de production des cellules solaires d'une part, et d'augmenter leur efficacité de conversion d'autre part. Cet objectif primordial peut être atteint par l'utilisation des structures de tandem solaire.

Pour la fabrication des tandems solaires à couches minces avec des rendements record, l'énergie de gap de la couche absorbante de la cellule supérieure doit être relativement élevée, de l'ordre de 1.7 à 1.9 eV, et celle de la couche absorbante de la cellule inférieure doit être aux environ de 1 eV [1]. Cet objectif devient simple à réaliser, si les énergies de gap désirées; pour la cellule supérieure et la cellule inférieure, sont obtenues dans le même type de matériau semiconducteur (ternaire ou quaternaire). L'une des solutions proposées est la variation de la composition chimique au sein de ces semiconducteurs [1].

Vue l'abondance de l'aluminium ainsi que son faible prix, le  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ , noté généralement CIASE est considéré actuellement comme un matériau prometteur pour la fabrication des tandems solaires à couches minces. D'autre part, l'insertion d'une faible concentration de l'aluminium au sein de  $\text{CuInSe}_2$  permet d'obtenir des couches de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  avec une énergie de gap de même ordre que celle obtenue dans les semiconducteurs de type  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$  [2]. Les travaux de recherche sur le  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  sont encore très peu nombreux.

Pratiquement on peut varier l'énergie du gap du  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$  de 1 eV pour  $x = 0$  ( $\text{CuInSe}_2$ ) à 2.7 eV pour  $x = 1$  ( $\text{CuAlSe}_2$ ) par le remplacement partiel des atomes de l'indium par ceux de l'aluminium [3,4].

Une efficacité de conversion qui dépasse 16.9 % est obtenue en utilisant des films minces de  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  comme couche absorbante de la cellule solaire [5].

Plusieurs techniques de déposition des couches minces sont utilisées pour l'élaboration des films de  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  à savoir, la co-évaporation [1,6], la sélénisation [7], le bain chimique [1], l'électrodéposition [8], etc.

Dans ce travail, nous avons déposé deux séries d'échantillons de  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  sur des substrats d'ITO par la technique d'électrodéposition en utilisant une cellule à deux électrodes (cathode et anode).

Dans la première série nous avons varié la composition chimique de l'électrolyte; le taux molaire d'aluminium et d'indium. Dans la deuxième série, les couches  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  sont déposées à partir de la même solution chimique, et par la suite elles ont subi un recuit thermique sous vide à des températures qui varient de 200 à 400 °C. Après le recuit, les films sont caractérisés par la diffraction des rayons X, l'analyse par énergie de dispersion de rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectrophotométrie UV- visible, la technique des quatre pointes et l'effet Hall.

Les influences du taux d'aluminium et d'indium dans les solutions de départ ainsi que la température de recuit sur les propriétés fondamentales des couches  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  sont étudiées.

## Partie 1

### Effet du Taux Molaire d'Aluminium et d'Indium dans la Solution Electrolytique sur les Propriétés des Couches Quaternaires Cu(In,Al) Se<sub>2</sub>

Dans cette partie nous avons élaboré quatre échantillons avec des compositions électrolytiques différentes. La composition molaire des bains électrolytiques utilisés pour l'élaboration des films est rassemblée dans le **Tableau V.1**. Les échantillons élaborés sont déposés à une température ambiante, sous une tension de -7 V et sans aucune agitation.

Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous vide à une température de 300 °C durant 30 min.

## V. 2 Résultats des caractérisations

### V. 2.1 Caractérisation structurale

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons élaborés pour les quatre différentes valeurs du taux molaire  $x = [\text{Al}] / [\text{In}]$  sont représentés sur la **Figure V.1**.

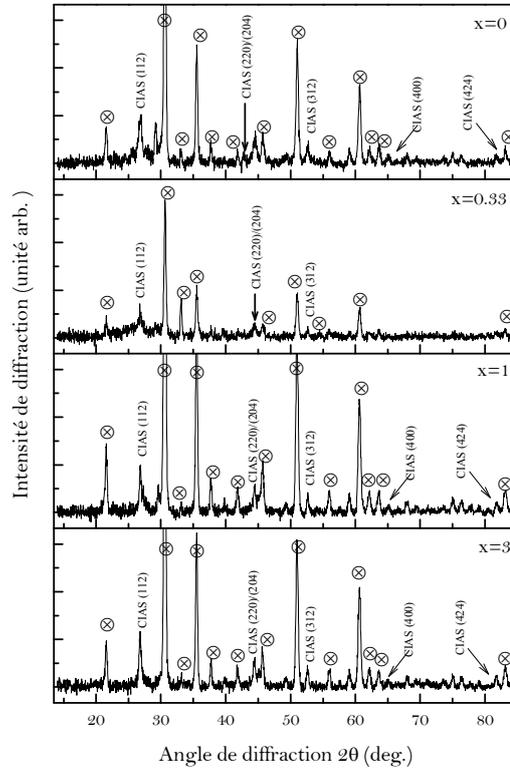
Comme le quaternaire Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> n'a pas de carte JCPDS, nous allons utiliser comme références les cartes JCPDS du CuInSe<sub>2</sub> (40-1487) [9] et du CuAlSe<sub>2</sub> (75-0101) [10] pour identifier les phases dans ces films.

Après le traitement thermique, les spectres de diffraction des films déposés à  $x=0, 0.33, 1$  et  $3$  montrent des raies situées à  $2\theta \approx 26.86^\circ, 44.37^\circ, 52.59^\circ, 64.76^\circ$  et  $81.62^\circ$ . Ces derniers pics correspondent aux pics les plus intenses de la phase tétragonale du Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> sous sa structure chalcopyrite (JCPDS #40-1487) [9].

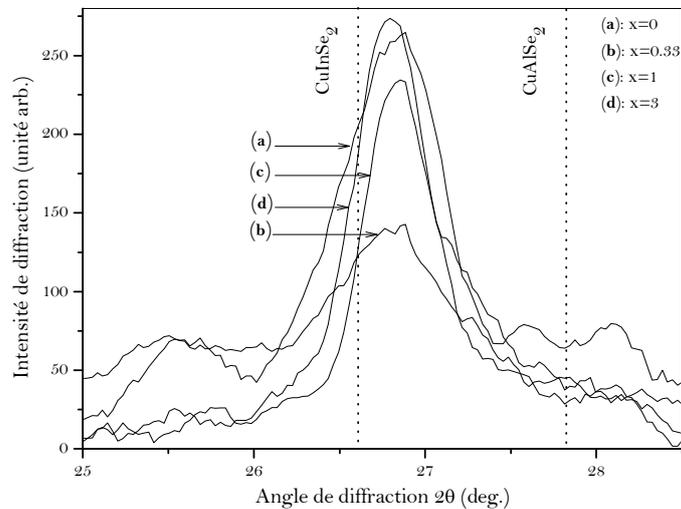
**Tableau V.1:** Composition chimique des électrolytes utilisés pour l'élaboration des couches Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> en fonction du taux  $x = [\text{Al}] / [\text{In}]$ .

Composition chimique	Electrolyte			
	(a)	(b)	(c)	(d)
CuCl <sub>2</sub> (mM)	10	10	10	10
InCl <sub>3</sub> (mM)	20	15	10	5
AlCl <sub>3</sub> (mM)	0	5	10	15
SeO <sub>2</sub> (mM)	20	20	20	20
$X = [\text{Al}] / [\text{In}]$	0	0.33	1	3

Ils correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants: (112), (220)/(204), (312), (400) et (424). Le spectre du film déposé pour  $x=0.33$  ne présente que les plans (112), (220)/(204) et (312) de la structure chalcopyrite.



**Figure V.1:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  en fonction du taux molaire d'aluminium et d'indium dans la solution électrolytique. Le symbole  $\otimes$  représente les rais caractéristiques de la phase ITO.



**Figure V.2:** Position du pic (112) de  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  pour les différents taux  $x$ .

Les raies observées à  $2\theta \approx 21.26^\circ$ ,  $30.22^\circ$ ,  $35.26^\circ$ ,  $37.66^\circ$ ,  $50.5^\circ$  et  $60.3^\circ$  sont caractéristiques de la phase ITO du substrat (JCPDS #76-0154) [11].

Les résultats du calcul du taux de texturation  $R_{(112)}$  de la croissance des couches élaborées (selon l'Eq. (III. 9)); pour  $x=0, 0.33, 1$  et  $3$  respectivement sont  $0.43, 0.50, 0.43$  et  $0.43$ . Ceci montre que l'axe [112] est l'axe de croissance préférentiel des films. Notons que cet axe de croissance est le plus convenable pour les applications photovoltaïques.

D'après les spectres de diffractions nous constatons que la position des pics notamment le plus intense (112) de la structure chalcopyrite se déplace vers les angles les plus élevées (Figure V.2). Ce qui conduit à la diminution de la distance interréticulaire  $d_{112}$  et par conséquent le changement des paramètres de maille  $a$  et  $c$ .

Sur la Figure V.3, nous avons reporté l'évolution du paramètre de maille  $a$  en fonction du taux molaire  $x$ . Toutes les valeurs du paramètre de maille  $a$  du quaternaire Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> sont inférieures à celui du CuInSe<sub>2</sub> ceci est dû à l'incorporation des atomes d'aluminium dans la maille cristalline de CuInSe<sub>2</sub>. De la Figure V.3, nous constatons que la variation du paramètre de maille  $a$  en fonction du taux molaire  $x$  est quasi linéaire. D'autre part, d'après la loi de Vegard, le paramètre de maille  $a$  du quaternaire Cu(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> est donné par la relation suivante:

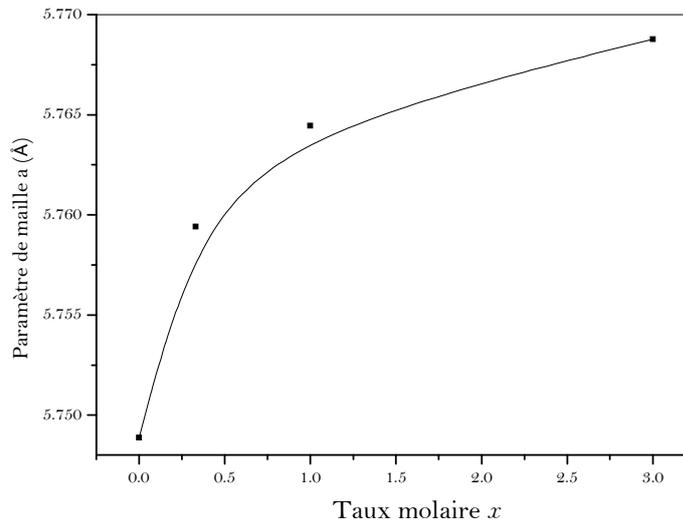
$$a_{Cu(In_{1-x}Al_x)Se_2} = a_{CuInSe_2} - (a_{CuInSe_2} - a_{CuAlSe_2})x \quad (V. 1)$$

Avec  $a_{Cu(In_{1-x}Al_x)Se_2}$ ,  $a_{CuInSe_2}$  et  $a_{CuAlSe_2}$  sont respectivement les paramètres de maille des semiconducteurs Cu(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> et CuAlSe<sub>2</sub>, et la variable  $x$  est le taux de concentration d'aluminium par rapport à celui d'indium dans le quaternaire Cu(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>.

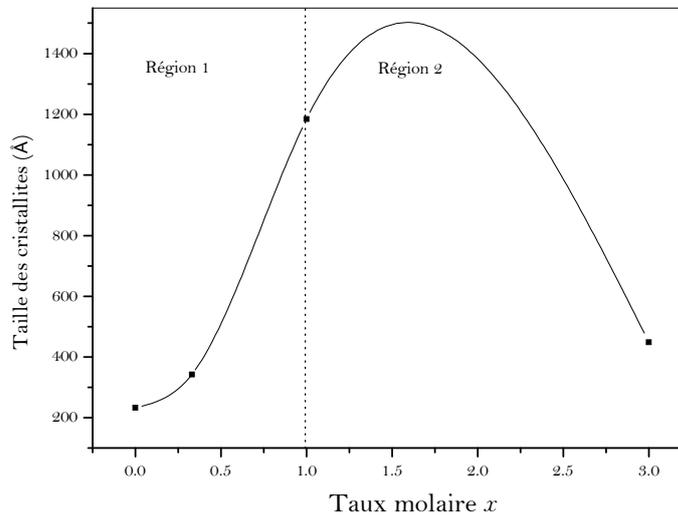
Donc; d'après l'Eq. (V. 1), le paramètre de maille  $a$  du Cu(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> est une fonction décroissante de  $x$  au sein du matériau. Mais les valeurs reportées sur la Figure V. 3, indiquent que le paramètre de maille  $a$  des films élaborés est une fonction croissante du taux molaire d'aluminium et d'indium dans la solution électrolytique. Ceci confirme que la variation de la concentration d'aluminium dans les films élaborés ne suit pas la même allure que celle d'aluminium dans les solutions électrolytiques.

Nous avons utilisé la formule de Sherrer (Eq. (III. 10)), proposée dans le chapitre précédent (§ III. 2.4.1) pour calculer la taille moyenne des cristallites. Les résultats de calcul de la taille des cristallites obtenus sont reportés en fonction de  $x$  sur la Figure V.4.

La variation de la taille des cristallites en fonction de  $x$  peut être divisée en deux régions :



**Figure V.3:** Variation du paramètre de maille  $a$  des films  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  en fonction du taux molaire



**Figure V.4:** Variation de la taille moyenne des cristallites des films  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  en fonction du taux molaire

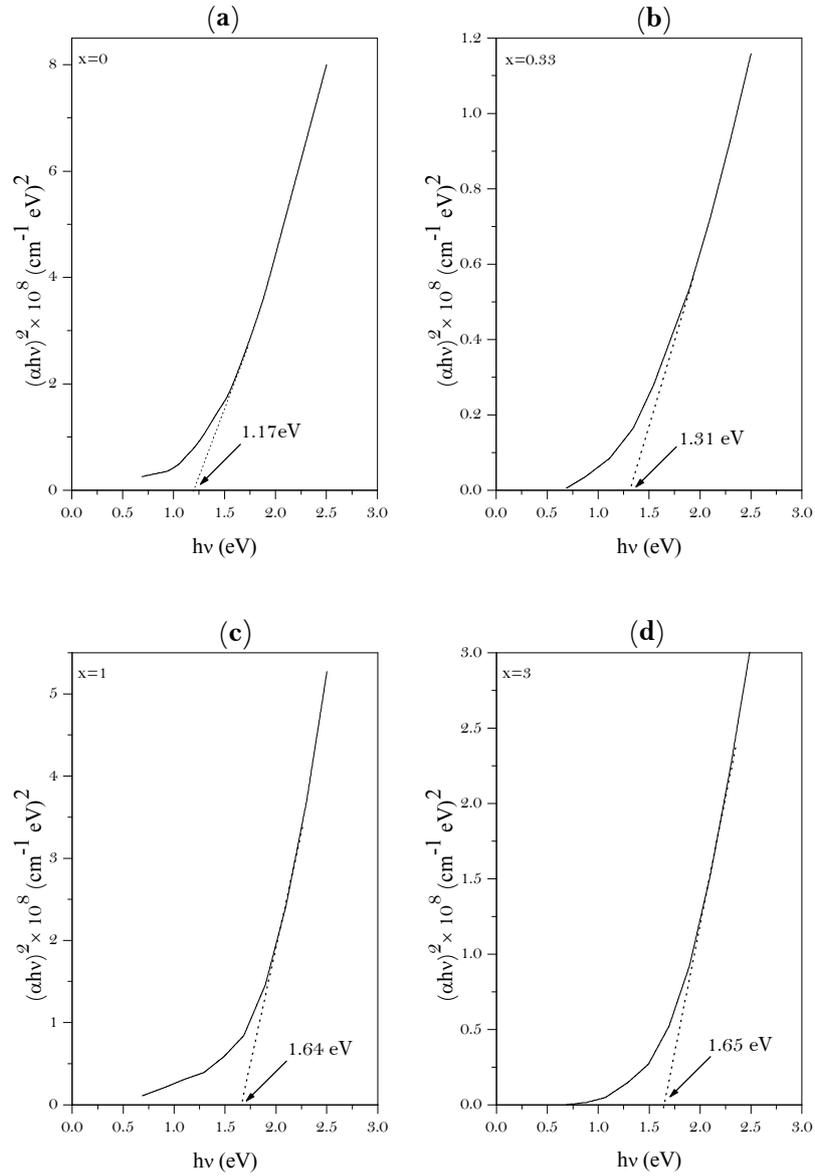
Pour :  $0 \leq x \leq 1$ , nous remarquons que la taille moyenne des cristallites est une fonction croissante du taux molaire  $x$ , elle varie de 232 à 1183 Å. Elle est décroissante pour :

$1 \leq x \leq 3$ .

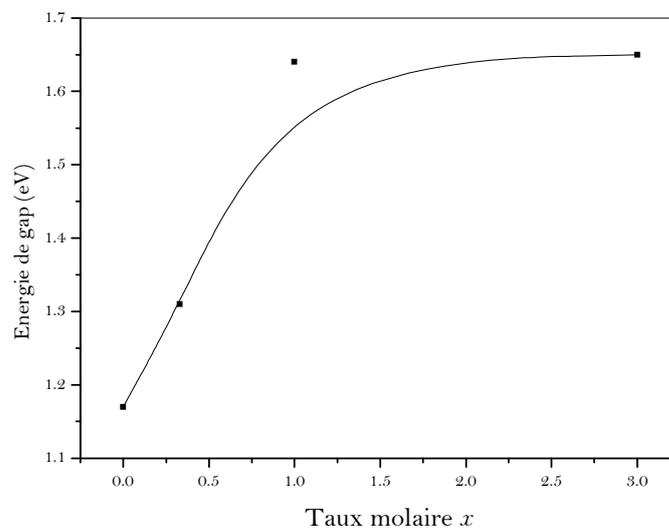
### V. 2.2 Caractérisation optique

Le quaternaire  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  est un semiconducteur à gap direct [12,13], 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 V.5).

Les valeurs de  $E_g$  pour les différentes valeurs du taux molaire sont illustrées sur la Figure V.6.



**Figure V.5:** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) pour les différents taux molaires; (a): 0, (b): 0.33, (c): 1 et (d): 3.



**Figure V.6 :** Variation de l'énergie de gap des couches élaborées  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  en fonction du taux molaire  $x$ .

De cette figure, nous constatons que l'énergie de gap des films élaborés est une fonction croissante du taux molaire dans la région ( $0 \leq x \leq 1$ ); elle passe de 1.17 eV à 1.65 eV. Elle est presque stable dans la seconde région ( $1 \leq x \leq 3$ ). Ceci montre que l'énergie de gap est stable pour les taux  $x$  supérieurs à 1.

### V. 2.3 Caractérisation par la spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons de cette série sont représentés sur la **Fig. V. 7(a-d)**. Nous constatons que les spectres des échantillons déposés à partir des électrolytes pour lesquels  $x=0, 1$  et  $3$  (**Fig. V.5(a-c)**) présentent le pic le plus intense à  $174 \text{ cm}^{-1}$ . Notons que ce pic est observé à  $186 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon déposé à  $x=3$  (**Fig. V.7.d**). Ce pic est attribué au mode  $A_1$ , qui est la raie caractéristique des ternaires  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  sous leur structure chalcopyrite. Ce mode provient du mouvement de l'atome de  $C^{VI}$  au moment où les atomes de  $A^I$  et  $B^{III}$  sont au repos et sa fréquence est donnée par l'équation suivante [14]:

$$w = \sqrt{\frac{k}{M_c}} \quad (\text{V. 2})$$

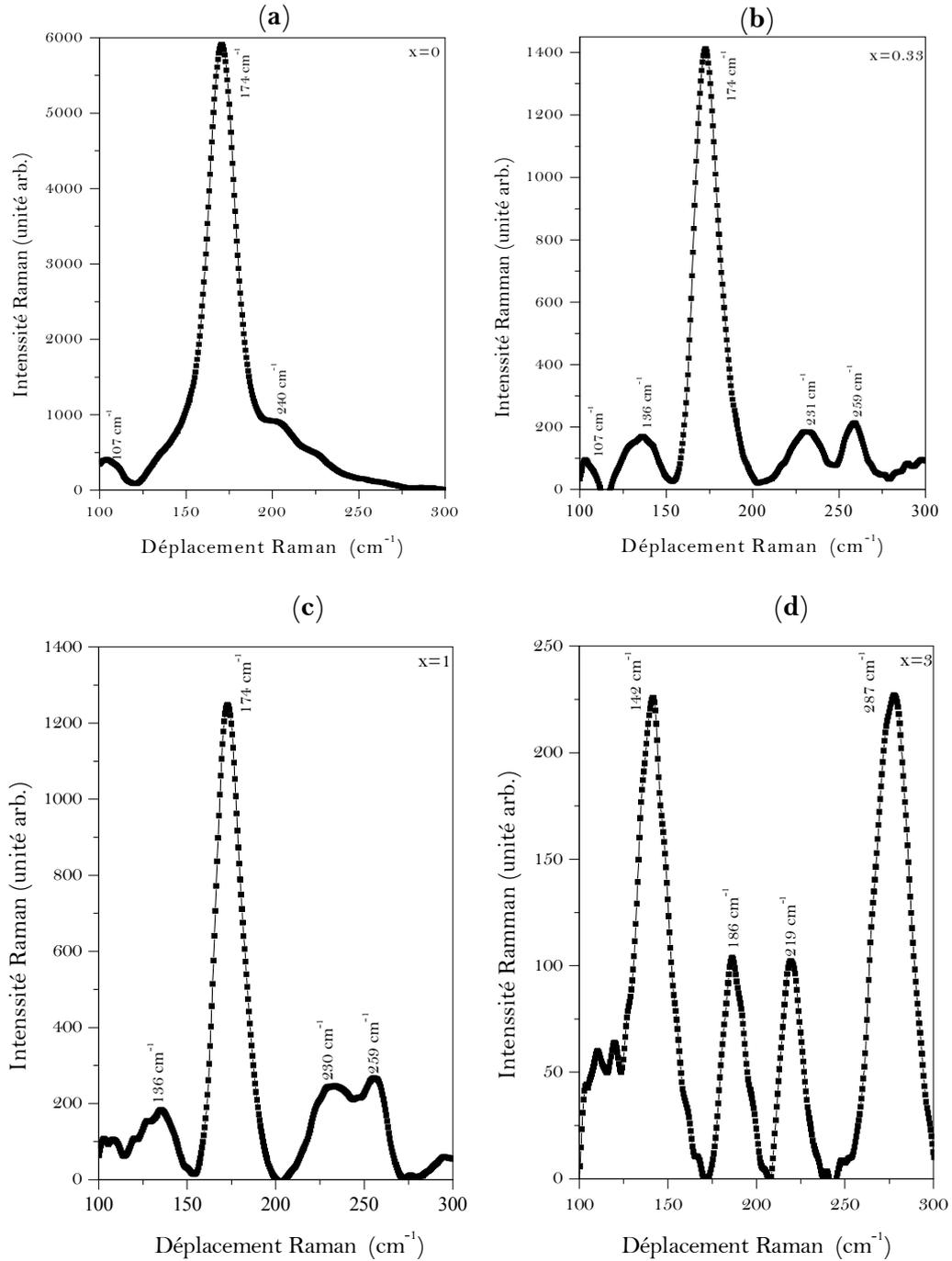
Où  $k$  : est la constante de force et  $M_c$  est la masse de l'atome  $C^{VI}$ .

Olejnicek et al. ont représenté l'évolution de la position de ce pic, caractéristique de la chalcopyrite, en fonction du taux  $x = \frac{Al}{Al+In}$ , et ils ont constaté que la position de ce pic varie de  $172$  à  $186 \text{ cm}^{-1}$  pour un taux qui passe de  $0$  à  $1$  [15].

Les pics situés à  $107$  et à  $204 \text{ cm}^{-1}$  observés sur les spectres Raman de l'échantillon déposé à  $x=0$  et à  $x=1$  (**Fig. V. 7 (a et b)**) sont attribués à la phase binaires  $In_2Se_3$ . Notons que cette phase n'était pas observée sur les spectres de la diffraction des RX, ce qui indique qu'elle est en faible quantité ou bien elle est amorphe.

Les spectres Raman des deux échantillons déposés à partir de  $x=0.33$  et  $x=1$  apparaissent un pic situé à  $259 \text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est observé dans d'autres travaux de recherche, il est assigné à la phase secondaire  $CuSe$  et son annulation peut être effectuée par des techniques de recuit thermique adéquates [15-17].

Olejnicek et al. indiquent que l'apparition de cette dernière raie est due au taux entre le cuivre et l'indium  $\left(\frac{Cu}{In}\right)$  dans les échantillons, et ils expliquent l'absence de cette raie dans les échantillons ayant un taux inférieure ou égale à  $1$ , par la consommation des atomes de cuivre pour la formation de la phase  $CuInSe_2$  [15].



**Figure V. 7 :** Spectres Raman des couches  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  pour différents taux molaires d'aluminium et d'indium dans la solution électrolytique; (a): 0, (b): 0.33, (c): 1 et (d): 3.

Les pics situés à  $136$ ,  $231$ ,  $142$  et  $219 \text{ cm}^{-1}$  sont probablement dues aux présences des phases secondaires.

## V. 2.4 Caractérisation électrique

La résistivité électrique, la mobilité des porteurs de charge, la concentration des porteurs de charge ainsi que le type de conduction des films élaborés sont déterminées par l'effet Hall et la méthode des quatre pointes.

Sur le **Tableau V.2** sont reportés les résultats de caractérisation électrique des couches Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> en fonction du taux molaire  $x$ . Notons que, à l'exception du film déposé à partir du taux molaire  $x=0.33$ , tout les autres films présentent une conduction électrique de type  $p$  avec des mobilités électriques et des densités des trous relativement élevées.

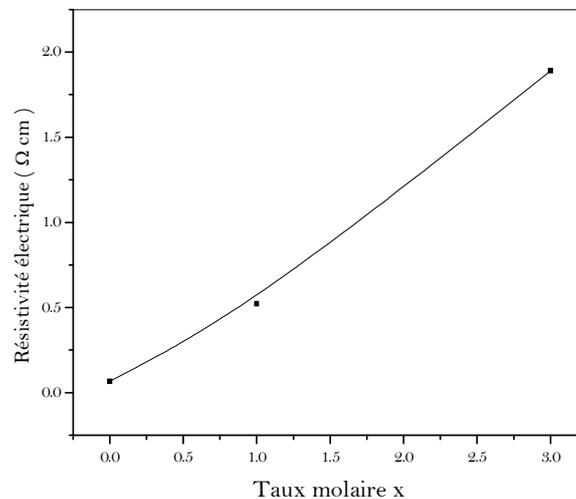
Le film qui correspond au taux  $x=0.33$ , présente une conduction électrique de type  $n$ , et il possède à son tour, les plus faibles concentration et mobilité des porteurs de charge.

Sur la **Figure V.8** nous avons représenté la variation de la résistivité électrique, pour les films possédant une conduction électrique de type  $p$ , en fonction du taux molaire  $x$ . Nous constatons que la résistivité électrique augmente linéairement avec le taux molaire  $x$ , et son comportement est différent de celui de la taille des cristallites.

Dans la région ( $0 \leq x \leq 1$ ), la taille des cristallites (**Figure V.4**), la mobilité des porteurs de charge (**Tableau V.2**) ainsi que la résistivité électrique (**Figure V.8**) augmentent avec le taux  $x$ , mais la concentration des trous diminue dans cette région, ceci indique que la conductivité des films dans cette région est contrôlée par la concentration des porteurs de charge.

**Tableau V.2:** La mobilité des porteurs de charge, la densité des porteurs de charge et le type de conduction électrique des films Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> déposés sur des substrats d'ITO.

Le taux molaire x	Mobilité (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Type de conduction	Densité des porteurs de charge (cm <sup>-3</sup> )	Référence
<b>0</b>	445	$p$	$2.06 \times 10^{17}$	Travail actuel
<b>0.33</b>	315	$n$	$4.05 \times 10^{10}$	Travail actuel
<b>1</b>	$1.94 \times 10^3$	$p$	$6.15 \times 10^{15}$	Travail actuel
<b>3</b>	$2.06 \times 10^2$	$p$	$1.59 \times 10^{16}$	Travail actuel
	0.1	$p$	$5.2 \times 10^{17}$	[1]



**Figure V.8:** Variation de la résistivité électrique en fonction du taux molaire  $x$ .

Dans la deuxième région ( $1 \leq x \leq 3$ ), nous remarquons l'augmentation de la résistivité électrique malgré l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, et la diminution de la mobilité des porteurs de charge (voir **Tableau V.2**). Nous constatons donc, que la conductivité électrique dans cette région est influencée par la mobilité plutôt que par la concentration des porteurs de charge.

Quant à l'échantillon déposé à  $x=0.33$ , il est caractérisé par une résistivité électrique très élevée (de l'ordre de  $10^{+5} \Omega \text{ cm}$ ). Reddy et al. [1] ont reporté une valeur de  $140 \Omega \text{ cm}$  pour des films  $\text{CuIn}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Se}_2$  préparés par la technique de co-évaporation.

### V. 2.5 Conclusion

Dans cette partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet du taux molaire d'aluminium et d'indium ( $x = [\text{Al}]/[\text{In}]$ ) dans les solutions de départ, sur les propriétés des couches minces de  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  déposées sur des substrats d'ITO par la méthode d'électrodéposition. Tous les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs aux films élaborés montrent les raies caractérisant la phase  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  sous sa structure chalcopyrite. La variation du paramètre de maille  $a$  de la chalcopyrite confirme que la variation de la concentration d'aluminium dans les films élaborés ne suit pas la même allure que celle d'aluminium dans les solutions électrolytiques. Pour des valeurs du taux molaire  $x$  inférieures à 1, l'énergie de gap des films augmente avec le taux molaire  $x$  mais la conductivité électrique dans cette région est contrôlée par la concentration des porteurs de charge. Cette dernière est contrôlée par la mobilité des porteurs de charge pour des taux molaires supérieurs à 1.

## Partie 2

### Effet de la Température de Recuit sur les Propriétés des Couches Quaternaires Cu(In,Al)Se<sub>2</sub>

La procédure expérimentale de préparation des échantillons de cette série a été présentée auparavant (§ III. 1.2).

#### V. 3 Résultats des Caractérisations

##### V. 3.1. Caractérisation structurale

Le spectre de diffraction des rayons X avant recuit est représenté sur la **Figure V.9**. Ce spectre ne présente que les pics les plus intenses de la phase ITO [11], ce qui indique que les films élaborés sont amorphes ou bien ils sont constitués par des microcristallites qu'on n'arrive pas à détecter par la résolution utilisée.

La **Figure V.10** représente le spectre EDX des films déposés. Sur ce spectre, il apparaît les raies d'émission typique du cuivre (CuL), de l'indium (InL), de l'aluminium (AlK) et du sélénium (SeL) dans la gamme d'énergie étudiée. La présence des raies qui correspondent au silicium (SiK), à l'oxygène (OK) et à l'étain (SnL) proviennent principalement du substrat.

La **Figure V.11(a-d)** représente les spectres de diffraction des rayons X des couches élaborées après traitement thermique. Pour tout les spectres, nous remarquons d'une part l'absence des pics qui correspondent particulièrement aux phases CuInSe<sub>2</sub> et CuAlSe<sub>2</sub> et d'une autre part la présence de la phase polycristalline CIASE et de la phase ITO.

Il y a apparition de raies très nettes situées à  $2\theta \approx 26.78^\circ$ ,  $45.19^\circ$  et  $52.56^\circ$ . En se basant sur le spectre standard de diffraction, propre au CuInSe<sub>2</sub> [9] (carte JCPDS, N° : 40-1487), nous constatons que ces raies correspondent aux pics les plus intenses de la phase Cu(In,Al)Se<sub>2</sub>. Ces raies correspondent aux plans réticulaires suivants: (112), (204)/(220) et (116)/(312).

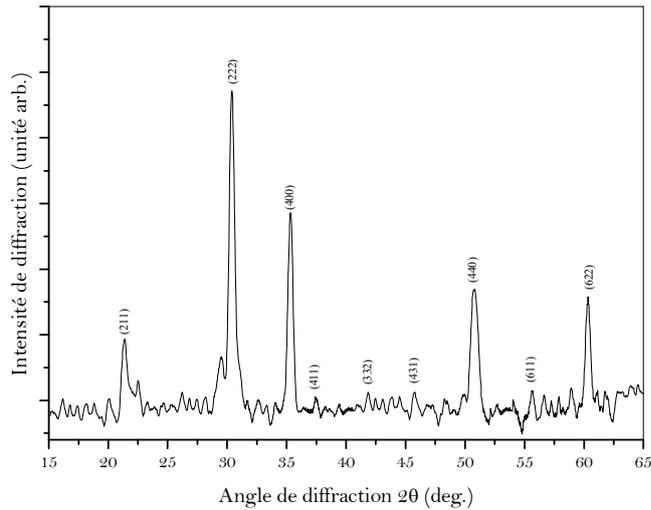
La présence des raies de diffraction les plus intenses de la phase Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> confirme la structure chalcopyrite de ce matériau.

Sur la **Figure V.12**, nous avons représenté les spectres DRX des films au voisinage de la position du pic (112). Nous constatons que la position du pic (112) de la phase Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> est comprise entre celle du CuInSe<sub>2</sub> et CuAlSe<sub>2</sub>. Le décalage de la position de ce pic vers les angles les plus élevés est dû à l'incorporation des atomes d'aluminium dans le réseau du matériau.

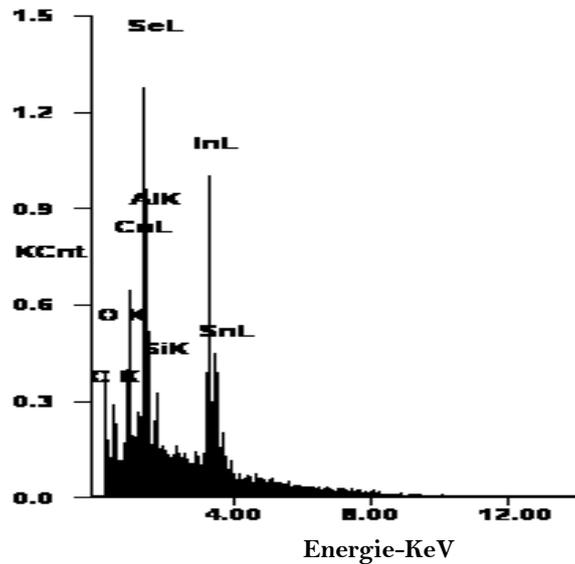
En plus des pics qui correspondent à la phase principale Cu(In,Al) Se<sub>2</sub>, le spectre DRX du film recuit à 350 °C présente de nouveaux pics situés à  $2\theta \approx 26.03$ ,  $29.11$  et  $67.24^\circ$ , ces pics

sont attribués à la phase secondaire binaire  $\text{InSe}$  [18]. La présence de cette phase indique que ce film est riche en indium.

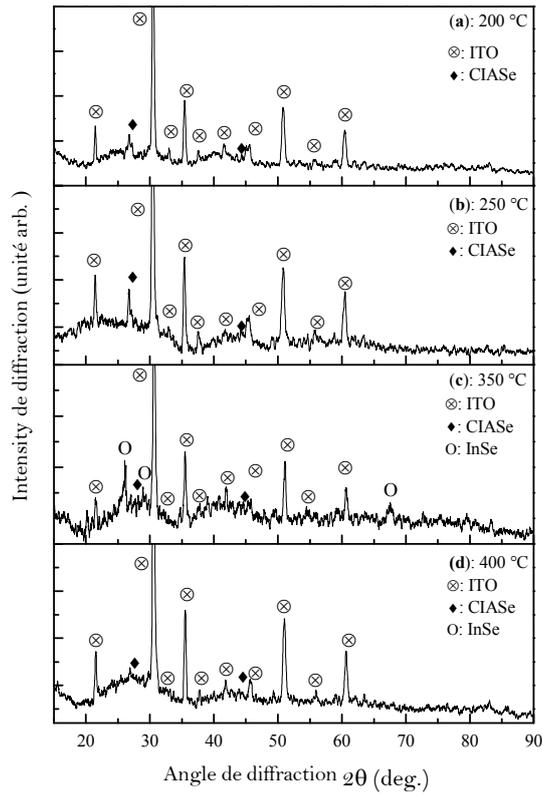
La variation de l'intensité du pic (112) en fonction de la température de recuit est représentée sur la **Figure V.13**. On remarque que l'intensité du pic (112) atteint son maximum pour une température de recuit égale à  $250^\circ\text{C}$ , puis elle diminue. Ceci est due à la formation de la phase  $\text{InSe}$  qui gêne la croissance de la phase  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ .



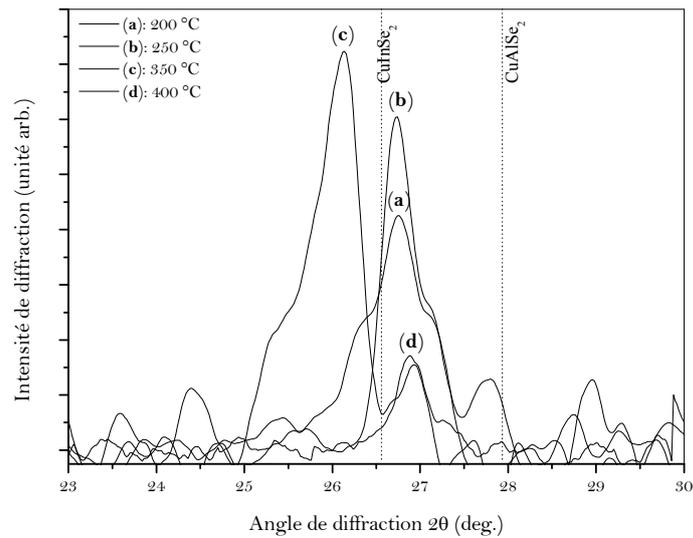
**Figure V.9:** Spectre de diffraction du film  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  déposé sur l'ITO avant recuit thermique.



**Figure V.10:** Spectre EDX du film  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  déposé sur l'ITO avant recuit thermique.



**Figure V.11:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  en fonction de la température de recuit. Les symboles  $\otimes$ ,  $\blacklozenge$  et  $\circ$  représentent les rais caractéristiques de la phase ITO,  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  et InSe.

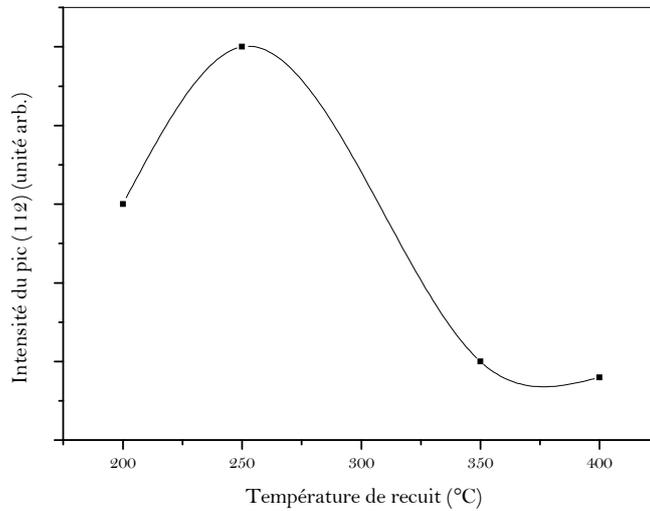


**Figure V.12:** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  dans la gamme  $22\text{-}30^\circ$  pour différentes températures de recuit; (a): 200, (b): 250, (c): 350 et (d): 400 °C .

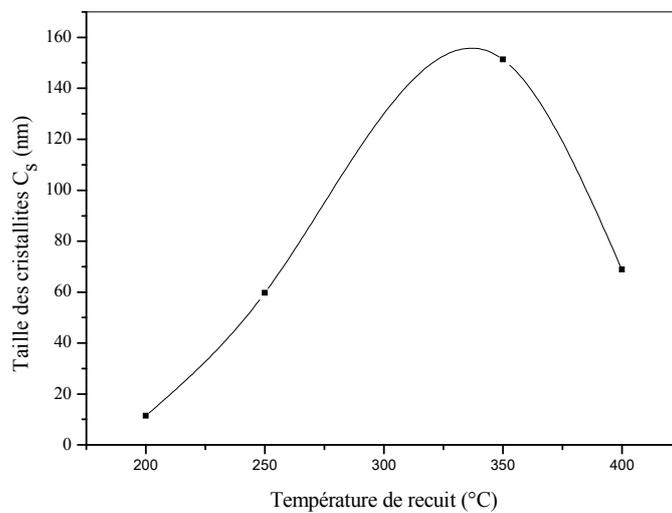
Sur la **Figure V.14**, nous avons représenté l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit.

Nous remarquons que la taille moyenne des cristallites augmente en fonction de la température de recuit pour atteindre son maximum à  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , puis elle diminue pour le film recuit à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Le degré d'orientation préférentiel des films obtenus est estimé à partir des spectres DRX comme le taux de l'intensité du pic le plus intense (112) et la somme des intensités de tout les pics de la phase  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  [19].



**Figure V.13:** Variation de l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  en fonction de la température de recuit.



**Figure V.14:** Variation de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.

Les valeurs obtenues sont comprises entre 0.6 et 0.7, ce qui indique que  $[112]$  présente l'axe de croissance préféré des films élaborés. D'autre part, les valeurs obtenues sont du même ordre que celles que nous avons reporté précédemment pour les couches  $\text{CuInSe}_2$ .

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , la densité de dislocation  $\delta$  et les microdéformations  $\varepsilon$  des films sont calculés comme cités auparavant [20]. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **Tableau V.3**. D'après ces résultats nous constatons que la densité des dislocations ainsi que les microdéformations sont inversement proportionnelles à la taille des cristallites, et les résultats obtenus sont en bonne concordance avec ceux publiés dans la littérature. Les paramètres de maille des couches minces de  $\text{CuIn}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Se}_2$  ont été reportés par Reddy et al. [1],  $a = 0.572$  nm et  $c = 1.128$  nm. Sugiyama et al. [21] ont trouvé pour les films  $\text{CuIn}_{0.74}\text{Al}_{0.26}\text{Se}_2$ , les valeurs,  $a = 5.73$  Å et  $c = 11.40$  Å. Reddy et al. ont reporté dans leur travail [22] les valeurs  $a=0.562$  nm et  $c=1.099$  nm pour des couches  $\text{CuAlSe}_2$  ayant des compositions proches de la valeur stœchiométrie ( $2 - c/a = 0.045$ ).

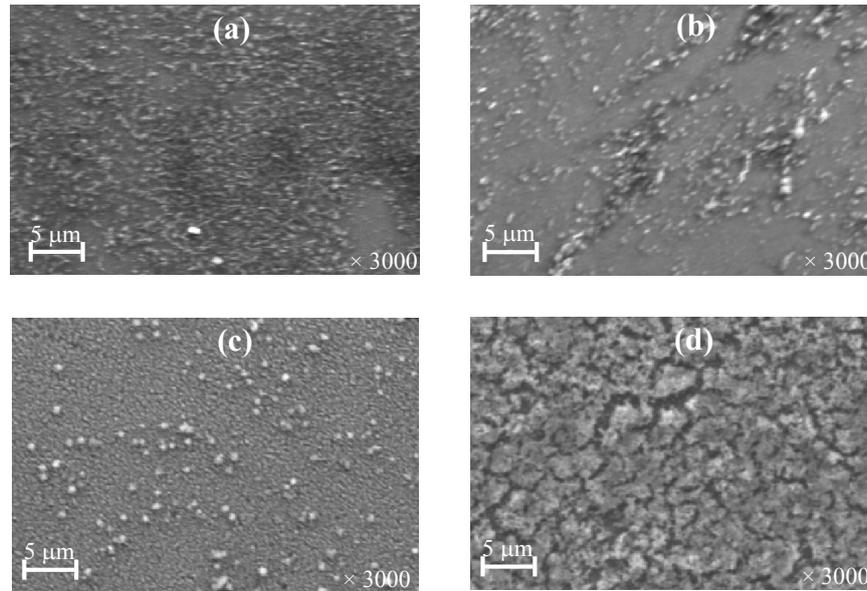
### V. 3.2 Caractérisation morphologique

Les images du MEB des films recuits à 200, 250, 350 et 400 °C sont représentées sur la **Figure V.15(a-d)**. Ces images montrent que la température de recuit a un effet remarquable sur la morphologie des films. Le film qui a subi un recuit à 200 °C (**Figure V.15(a)**) montre une surface lisse, homogène, avec absence des pores.

Cependant les films recuits à 250 et 350 °C (**Figure V.15(b,c)**) sont caractérisés respectivement par une irrégularité de la surface et une homogénéité de surface sur laquelle se distribuent des grains de forme sphérique et de taille relativement élevée. L'image du film recuit à 400 °C (**Figure V.15(d)**) présente des microfissures non orientées et qui séparent la couche en îlots de dimension moyenne qui varient de 2 à 5  $\mu\text{m}$ .

**Tableau V.3:** Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , densité de dislocation  $\delta$  et les microdéformations  $\varepsilon$  des films élaborés pour différentes températures de recuit.

Température de recuit (C°)	a(Å)	c(Å)	Densité de dislocation $\times 10^{16}$ lignes $\text{m}^{-2}$	Microdéformation $\times 10^{-1}$ %
<b>200</b>	5.68	11.85	76.6	33.7
<b>250</b>	5.67	11.99	2.8	6.4
<b>350</b>	5.66	11.68	0.4	2.5
<b>400</b>	5.62	11.96	2.1	5.6



**Figure V.15:** Les images du MEB des couches  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  pour différentes températures de recuit; (a): 200, (b): 250, (c): 350 et (d): 400 °C.

### V. 3.3 Caractérisation optique

Le  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  est un semiconducteur à gap direct [13,23]. Pour ce type de semiconducteurs l'énergie de gap est estimée à partir de l'extrapolation de la courbe qui représente les variations de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ).

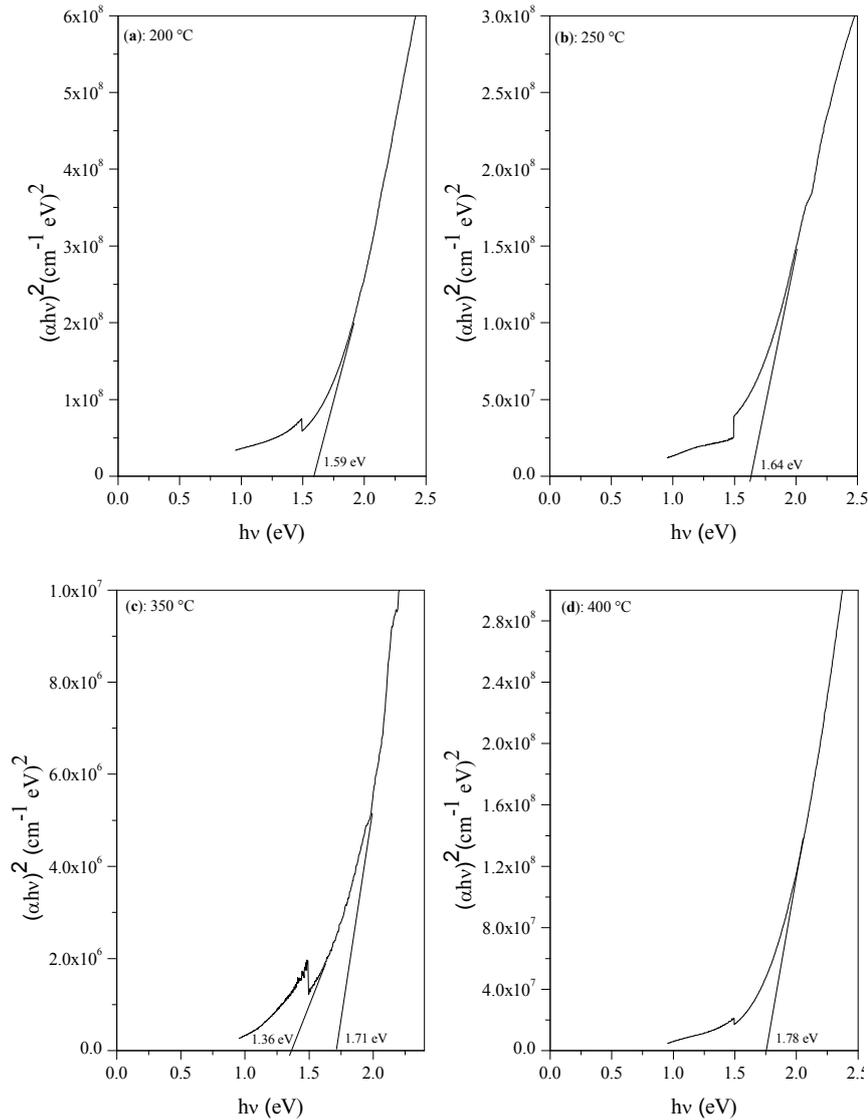
Pour différentes températures de recuit nous avons reporté sur la **Figure V.16**, l'évolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de ( $h\nu$ ) pour différentes températures de recuit.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$ ; au voisinage de la bande fondamentale d'absorption, est évalué à partir de la mesure de la transmittance optique  $T$  et l'épaisseur du film en utilisant la relation:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (\text{V. 3})$$

Pour la gamme des énergies inférieures à  $E_g$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$  est exprimé par la formule d'Urbach [24]. Dans cette région, la variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de ( $h\nu$ ) est une droite, dont l'inverse de la pente représente l'énergie d'Urbach  $E_{00}$ .

Deux pentes différentes sont observées sur la **Figure V.16(c)**, ce qui indique que le film recuit à 350 °C présente deux bandes de transition. Une bande qui correspond à l'énergie de gap de la phase prédominante  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  et qui est égale à 1.71 eV, et celle qui correspond à la seconde bande de transition et qui a pour valeur 1.36 eV. Blasi et al. [25] ont montré dans leur travail que l'énergie de gap de InSe est égale à 1.36 eV.

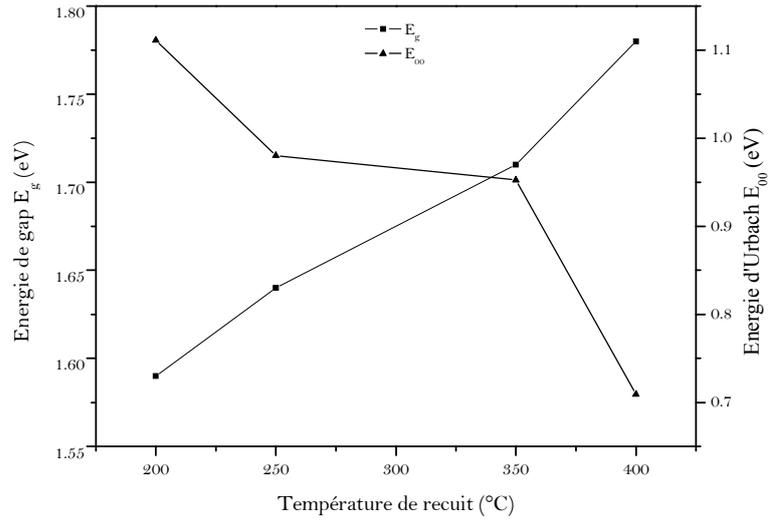


**Figure V.16:** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour différentes températures de recuit; (a): 200, (b): 250, (c): 350 et (d): 400 °C.

D'autre part, le spectre DRX du film recuit à 350 °C (**Figure V.11(c)**), révèle la présence de InSe comme phase secondaire avec la phase  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ . Ceci nous permet d'attribuer la deuxième transition observée sur la **Figure V.16(c)** à la phase binaire InSe.

Les variations de l'énergie de gap  $E_g$  ainsi que l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction de la température de recuit sont représentées sur la **Figure V.17**. Nous constatons que l'énergie de gap est inversement proportionnelle à l'énergie d'Urbach; des observations similaires sont reportées par d'autres groupes de recherche [26].

De cette figure nous remarquons que l'énergie de gap est une fonction croissante de la température de recuit. Lorsque la température varie entre 200 et 400 °C, l'énergie de gap passe de 1.59 à 1.78 eV.

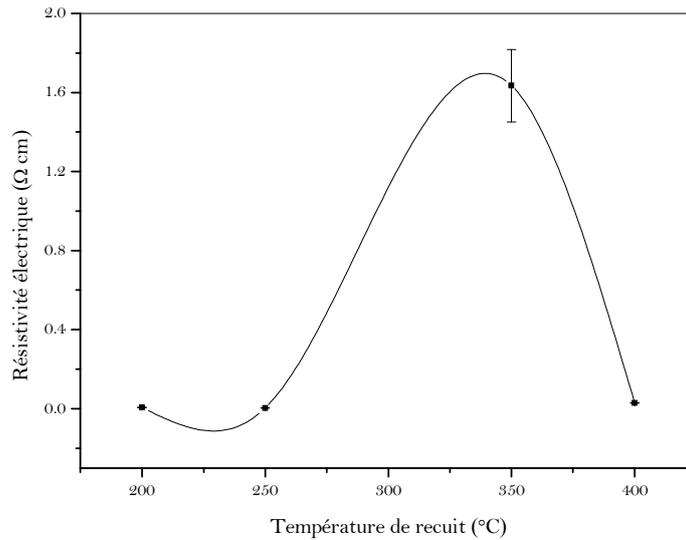


**Figure V.17:** Evolution de l'énergie de gap  $E_g$  et l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction de la température de recuit.

Les résultats obtenus sont comparable à ceux publiés dans la littérature. Dhananjay et al. [6] ont trouvé des énergies de gap égales à 1.51 et 1.73 eV pour le  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Se}_2$  et le  $\text{CuIn}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{Se}_2$  respectivement.

### V. 3.4 Caractérisation électrique

Sur la **Figure V.18**, nous avons représenté la variation de la résistivité électrique  $\rho$  des films élaborés en fonction de la température de recuit.



**Figure V.18:** Variation de la résistivité électrique des films  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  en fonction de la température de recuit.

La résistivité électrique des films varie de  $(4.12 \pm 0.02) \times 10^{-2}$  à  $(1.66 \pm 0.18) \Omega \text{ cm}$ . Les films recuits à 200 et 250 °C possèdent des résistivités relativement faibles, ceci est probablement dû à la présence des phases métalliques dans ces films, et qui ne sont pas complètement transférées durant le recuit [23]. Regardons l'allure de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit, nous constatons qu'elle est similaire à celle de la résistivité électrique, ceci indique que la résistivité électrique des films est contrôlée par la concentration des porteurs de charges plus que par leurs mobilités. Les valeurs obtenues sont proches à celles reportés par Reddy et al. [27].

### V. 3.5 Conclusion

Nous avons élaboré des couches minces de Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> sur des substrats d'ITO par la méthode d'électrodéposition en utilisant uniquement un système à deux électrodes. Nous avons constaté que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches élaborées sont fortement influencées par la température de recuit. La présence des éléments Cu, In, Al et Se est confirmée par l'analyse X. Des couches minces de Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> sous la structure chalcopyrite et avec  $[112]$  comme axe de croissance préféré sont obtenues. La taille moyenne des cristallites augmente avec la température de recuit, elle atteint son maximum pour une température de 350 °C. Le film recuit à 350 °C montre la présence de la phase secondaire InSe avec la phase dominante Cu(In,Al)Se<sub>2</sub>. La présence de cette phase a été confirmé par l'apparition d'une seconde transition sur le spectre de transmission optique. L'énergie de gap des films augmente avec la température de recuit, elle varie entre 1.59 et 1.78 eV.

Les propriétés des couches Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> obtenues sont adéquates pour la fabrication de la couche absorbante de la cellule supérieure du tandem solaire.

## Références

- [1] Y. B. Kumar Reddy, V. S. Raja, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 90 (2006) 1656-1665.
- [2] B. Kavitha, M. Dhanam, Mater. Sci. Engin. B 140 (2007) 59-63.
- [3] T. Hayashi, T. Minemoto, G. Zoppi, I. Forbes, K. Tanaka, S. Yamada, T. Araki, H. Takakura, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 93 (2009) 922-925.
- [4] D. C. Perng, J. W. Chen, C. J. Wu, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 95 (2011) 257-260.
- [5] S. Marsillac, P. D. Paulson, M. W. Haimbodi, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1350-1352.
- [6] Dhananjay, J. Nagaraju, S. B. Krupanidhi, Solid State Commun. 127 (2003) 243-246.
- [7] S. Martin, C. Guillen, Energy Procedia 10 (2011) 182-186.
- [8] K. H. Kim, Fianti, J. Korean Phys. Society 60 (2012) 2001-2006.
- [9] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 40-1487 for CuInSe<sub>2</sub>.
- [10] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 75-0101 for CuAlSe<sub>2</sub>.
- [11] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0152 for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- [12] E. Halgand, J. C. Bernède, S. Marsillac, J. Kessler, Thin Solid Films 480-481 (2005) 443-446.
- [13] J. Lopez-Garcia, C. Maffiotte, C. Guillen, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 94 (2010) 1263-1269.
- [14] I.V. Bodnar, L.V. Golubev, V.G. Plotnichenko, E.A. Smolyaninova, Phys. Status Solidi B 105 (1981) K111-K114.
- [15] J. Olejnicek, C.A. Kamler, S.A. Darveau, C.L. Exstrom, L.E. Slaymaker, A.R. Vandeventer, N.J. Ianno, R.J. Soukup, Thin Solid Films 519 (2011) 5329-5334.
- [16] H. Miyazaki, R. Mikami, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 4224.
- [17] J. Olejnicek, C.A. Kamler, A. Mirasano, A.L. Martinez-Skinner, M.A. Ingersoll, C.L. Exstrom, S.A. Darveau, J.L. Huguenin-Love, M. Diaz, N.J. Ianno, R.J. Soukup, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 94 (2010) 8-11.
- [18] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 73-0609 for InSe.
- [19] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films 496 (2006) 364-370.
- [20] M. Dhanam, P.K. Manoj, Rajeev R. Prabhu, J. Cryst. Growth. 280 (2005) 425-435.
- [21] M. Sugiyama, A. Umezawa, T. Yasuniwa, A. Miyama, H. Nakanishi, S.F. Chichibu, Thin Solid Films 517 (2009) 2175-2177.

- [22] Y.B. Kumar Reddy, V. Sundara Raja, Mater. Chemis. Phys.100 (2006) 152–157.
- [23] E. Halgand, J.C. Bernède, S. Marsillac, J. Kessler, Thin Solid Films 480-481 (2005) 443-446.
- [24] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [25] C. De Blasi, G. Micocci, S. Mongelli, A. Tepore, J. Cryst. Growth. 57 (1982) 482-486.
- [26] H. Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida, N. Attaf, L. Laifa, J. Phys D: Appl. Phys. 42 (2009) 135404.
- [27] Y.B. Kumar Reddy, V. Sundara Raja, Physica B 381 (2006) 76-81.

# Conclusion Générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la technique d'électrodéposition en utilisant deux électrodes ainsi que l'élaboration et la caractérisation des couches minces semiconductrices ternaires et quaternaires de type  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{Se,Te}$ ) et  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$  obtenues par cette méthode. Pour la préparation des solutions de départ, nous avons utilisé le chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$ , le chlorure d'indium  $\text{InCl}_3$ , le chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ , le dioxyde de sélénium  $\text{SeO}_2$  et le dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$ , dissous dans l'eau désionisée. Les dépôts ont été effectués à température ambiante, sans aucune agitation mécanique et la cellule électrolytique a été laissée ouverte.

Dans la première partie de cette thèse des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ , de structure chalcopyrite, ont été déposées sur des substrats d'ITO par la technique d'électrodéposition à différents temps de dépôt 5, 10, 15 et 20 min. La solution de départ est constituée de 10 mM de  $\text{CuCl}_2$ , 20 mM de  $\text{InCl}_3$ , et 20 mM de  $\text{SeO}_2$ . Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous vide à une température fixée à 300 °C, durant 30min. Tous les films élaborés présentent la phase chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$  avec  $[112]$  comme axe d'orientation préférentiel de croissance. Les films déposés durant 5, 10 et 15 min, montrent, la phase secondaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$  avec la phase dominante  $\text{CuInSe}_2$ .

L'intensité du pic le plus intense de la phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$  diminue avec le temps de dépôt et il disparut complètement dans le film déposé durant 20 min, par contre l'intensité du pic (112) de la phase  $\text{CuInSe}_2$  augmente avec le temps de dépôt. Cela indique que, parmi les mécanismes de formation de la phase  $\text{CuInSe}_2$  celui qui dépend de la phase binaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . La structure chalcopyrite des films est aussi confirmée par la spectroscopie Raman. Les films élaborés possèdent une conduction électrique de type  $p$ .

Nous avons constaté que le film déposé durant 20 min possède une mono-phase de  $\text{CuInSe}_2$  sous sa structure chalcopyrite et une énergie de gap de 1.04 eV. Ce film peut être utilisé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons présenté la préparation et la caractérisation des couches minces de  $\text{CuInTe}_2$  déposées sur des substrats d'ITO pour différents temps de dépôt 5, 10, 15 et 20 min. La solution de départ est constituée de 10mM de  $\text{CuCl}_2$ , 20 mM, de  $\text{InCl}_3$ , et 20 mM de  $\text{TeO}_2$ . Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous vide à une température fixée à 300 °C, durant 30min. Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que les deux films déposés durant 5 et 10 min ne présentent que la phase chalcopyrite  $\text{CuInTe}_2$  avec  $[112]$  comme axe de croissance préféré.

Les films déposés durant 15 et 20 min, présentent la phase  $\text{CuInTe}_2$  comme phase majoritaire avec  $\text{In}_4\text{Te}_3$  comme phase secondaire. La taille moyenne des cristallites diminue en fonction du temps de dépôt. L'énergie de gap est une fonction décroissante du temps de dépôt, et elle varie de 0.99 à 1.06 eV. Les mesures de la résistivité électrique et de l'effet Hall indiquent qu'à l'exception du film déposé durant 10 min, la conduction électrique des films est de type  $n$  et que la résistivité électrique est contrôlée par la mobilité des porteurs de charges plutôt que par la concentration.

Dans la troisième partie de notre travail, nous avons élaboré des couches minces du quaternaire  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ . La solution de départ est constituée de  $\text{CuCl}_2$ , de  $\text{InCl}_3$ , de  $\text{AlCl}_3$  et de  $\text{SeO}_2$ . Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous vide à une température fixée à  $300^\circ\text{C}$ , durant 30min. Nous avons étudié l'effet du taux molaire d'aluminium et d'indium ( $x = [\text{Al}]/[\text{In}]$ ) dans les solutions de départ, qui a pris comme valeur 0, 0.33, 1 et 3. Tous les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs aux films élaborés montrent les raies caractérisant la phase  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  sous sa structure chalcopryrite. La variation du paramètre de maille  $a$  de la chalcopryrite confirme que la variation de la concentration d'aluminium dans les films élaborés ne suit pas la même allure que celle d'aluminium dans les solutions électrolytiques. Pour des valeurs du taux molaire  $x$  inférieures à 1, l'énergie de gap des films augmente avec le taux molaire  $x$  et la conductivité électrique dans cette région est contrôlée par la concentration des porteurs de charges. Cette dernière est contrôlée par la mobilité des porteurs de charges pour des taux molaires supérieures à 1.

Dans la quatrième partie et la dernière, nous avons élaboré des couches minces du quaternaire  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ . La solution de départ est constituée de 10 mM de  $\text{CuCl}_2$ , 10 mM de  $\text{InCl}_3$ , 10 mM de  $\text{AlCl}_3$  et 20 mM de  $\text{SeO}_2$ . Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous vide à une température qui varie entre 200 et  $400^\circ\text{C}$  avec un palier de  $50^\circ\text{C}$ , durant 30 min. Nous avons constaté que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches élaborées sont fortement influencées par la température de recuit. La présence des éléments Cu, In, Al et Se est confirmée par l'analyse par énergie de dispersion de rayons X. Des couches minces de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$  sous la structure chalcopryrite et avec  $[112]$  comme axe de croissance préféré sont obtenues. La taille moyenne des cristallites augmente avec la température de recuit, elle atteint son maximum pour une température de  $350^\circ\text{C}$ . Le film recuit à  $350^\circ\text{C}$  montre la présence de la phase secondaire  $\text{InSe}$  avec la phase dominante  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ . La présence de cette phase a été observée par l'apparition d'une seconde transition sur le spectre de transmission optique.

L'énergie de gap des films augmente avec la température de recuit, elle varie entre 1.59 et 1.78 eV.

Les propriétés des couches Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> obtenues sont adéquates pour la fabrication de la couche absorbante de la cellule supérieure du tandem solaire.

Les objectifs assignés à ce travail ont été atteints avec succès, et nous avons obtenus des semiconducteurs de type *p* avec des propriétés électrique et optique convenable pour la fabrication des couches absorbantes. D'un autre coté nous avons réussi à fabriquer des semiconducteurs de type *n*. Les propriétés de ces couches sont adéquates pour la fabrication d'une couche tampon de la cellule supérieure du tandem solaire.

# Study of the Deposition Conditions Effect on the Physico Chemical Properties of $\text{CuXY}_2$ (X: Al, In; Y: Se, Te) Thin Films

## Abstract

One of the proposed solutions for reducing the cost of electricity produced by the photovoltaic is to reduce the amount of incoming semiconductor materials in the manufacture of solar cells. The thin films solar cells come in response to this requirement. Both ternary  $\text{CuInX}_2$  (X = Se, Te) and the quaternary  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$ , under their chalcopyrites structures, are highly recommended for the fabrication of this solar cells type. The synthesis of these materials using electrodeposition method and their characterizations were the overall goal of this thesis.

All films were deposited onto ITO substrates from aqueous electrolytes. The starting solutions were obtained by the dissolution of copper chloride  $\text{CuCl}_2$ , indium chloride  $\text{InCl}_3$ , aluminum chloride  $\text{AlCl}_3$ , selenium dioxide  $\text{SeO}_2$  and tellerium dioxide  $\text{TeO}_2$  in de-ionized water. The as deposited films were annealed under vacuum.

In the first part of this work, we investigated the effect of deposition time on the properties of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInTe}_2$  thin films. Effects of the annealing temperature and the aluminum to indium molar ratio on the properties of the quaternary  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  have been also studied in the second part.

The XRD investigation proved that, the elaborated films exhibits the  $\text{CuInSe}_2$  and the  $\text{CuInTe}_2$  chalcopyrite structure with the high degree of preferred orientation along  $[112]$  direction. The chalcopyrite structure was also confirmed from Raman spectroscopy.

In  $\text{CuInSe}_2$ , the peak intensity of the secondary phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$  decrease with deposition time and it disappeared for the film deposited at 20 min indicating that the formation mechanism of  $\text{CuInSe}_2$  depend on the binary  $\text{In}_2\text{Se}_3$  phase.

For the second ternary, the films deposited at 15 and 20 min exhibits the  $\text{CuInTe}_2$  chalcopyrite structure as the major phase with  $\text{In}_4\text{Te}_3$  as additional binary compounds. Excluding the film deposited at 10 min, the films conductivity is *n* type and it is controlled by the variation in the carrier mobility rather than by their density.

The elaborated films show the direct allowed band gap and their energy band gap varied within 1.17 to 1.04 eV for  $\text{CuInSe}_2$  and from 1.06-0.99 eV for  $\text{CuInTe}_2$ .

For the quaternary, polycrystalline  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  thin films crystallize in the chalcopyrite structure with the preferential orientation in the (112) plane were obtained. The films show the direct allowed band gap, and the band gap energy increased from 1.59 to 1.78 eV with annealing temperature.

The results derived from this work suggest that the elaborated  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInTe}_2$  can be used as absorber layer in thin films solar cells and the  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  as a top absorber layer in tandem solar cells.

**Keywords:** Solar cell, Thin films, Electrodeposition,  $\text{CuInX}_2$  (X=Se, Te),  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$ .

# دراسة تأثير شروط الترسيب على الخواص الفيزيائية و الكيميائية

## للشرايح الرقيقة $CuXY_2(X= In, Al; Y= Se, Te)$

### ملخص

الشمس هي مصدر الطاقة الواعدة وأقوى مصادر الطاقة المتجددة. يتم الحصول على الطاقة الكهروضوئية (PV) من خلال التحويل مباشرة من ضوء الشمس إلى كهرباء باستخدام الخلايا الكهروضوئية. من بين العوامل المعيقة لتعميم استعمال الطاقة الشمسية ثمن واط من الكهرباء المنتجة باستعمال هذا النظام مقارنة بثمن واط من الكهرباء المنتجة بالطرق الأخرى. من بين الحلول المقترحة لخفض سعر الواط من الكهرباء هو خفض سعر صناعة الخلايا الشمسية أو بالأحرى خفض كمية المواد المستعملة في صناعة الشرايح الرقيقة المكونة للخلايا الشمسية و رفع زمن حياتها. لذلك جاء استعمال أنصاف النواقل الثلاثية أو الرباعية على شكل شرايح رقيقة. من بين أنصاف النواقل الثلاثية والرباعية الأكثر استجابة لمعايير التطبيقات الكهروضوئية  $CuInX_2(X=Se,Te)$  و  $Cu(In,Al)Se_2$  في بنيتها البلورية على شكل الكلوبيريت. مجهودات جبارة بدلت من أجل تطوير تقنيات جديدة لصناعة هذا النوع من أنصاف النواقل على شكل شرايح رقيقة. الهدف من هذه المذكرة ترسيب هذه الشرايح على شرايح ITO بواسطة طريقة التحليل الكهربائي ذو قطبين، ودراسة خصائصها البنيوية، المورفولوجية وخصائصها البصرية.

من أجل تحضير المحاليل الكيميائية، قمنا باستعمال ثاني كلور النحاس، كلور الأنديموم، كلور الالمنيوم، ثاني أكسيد السيلينيوم و ثاني أكسيد التلوريوم مذابة في الماء المقطر. تحضير الشرايح كان في درجة حرارة الغرفة، بدون أي رج ميكانيكي، والخلية تبقى مفتوحة طوال مرحلة التحضير. بعد تموضع الشرايح قمنا بمعالجتها حرارياً.

في الجزء الأول من هذه المذكرة قمنا بدراسة تأثير زمن التموضع على خصائص شرايح أنصاف النواقل الثلاثية  $CuInX_2(X=Se,Te)$ . في الجزء الثاني قمنا بدراسة تأثير درجة حرارة المعالجة الحرارية، ونسبة الالمنيوم و الأنديموم

في المحاليل الكيميائية على خصائص شرايح أنصاف النواقل الرباعية  $Cu(In,Al)Se_2$ .

بالنسبة لأنصاف النواقل الثلاثية، جميع الشرايح المنجزة لا تملك بنية بلورية معينة إلا بعد المعالجة الحرارية، الشرايح تمثل الطور  $CuInSe_2$  و  $CuInTe_2$  في بنيتها البلورية على شكل الكلوبيريت مع [112] كاتجاه مفضل لنمو الشرايح. الدراسة الطيفية لـ Raman بينت كذلك ان الشرايح المنجزة ذات بنية بلورية على شكل الكلوبيريت، كما بينت وجود طور ثنائي  $In_2Se_3$  للأفلام  $CuInSe_2$  المنجزة خلال 5، 10 و 15 دقيقة، أما بالنسبة لـ  $CuInTe_2$  فالطور الثنائي  $In_4Te_3$  فقد ظهر في الشرايح المنجزة خلال 15 و 20 دقيقة .

القيمة المحسوبة للطاقة  $E_g$  بالنسبة لـ  $CuInTe_2$  دالة متناقصة مع زمن التموضع وتتغير من 0.99 الى 1.06 eV. أما فيما يخص القياسات الكهربائية فبينت انه باستثناء الفيلم المنجز خلال 10 دقائق، الناقلية هي من نوع n.

**الكلمات الدالة:** الخلية الضوئية- الشرايح الرقيقة - طريقة التحليل الكهربائي-  $CuInX_2(X=Se,Te)$  -  $Cu(In,Al)Se_2$

# Etude de l'Influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-chimiques des Couches Minces $\text{CuXY}_2$ (X: Al, In; Y: Se, Te)

## Résumé

L'une des solutions proposées pour la diminution du coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque est de réduire la quantité des matériaux semiconducteurs entrants dans la fabrication de la cellule solaire. La filière des cellules solaires en couches minces vient pour répondre à cette exigence. Les deux ternaires  $\text{CuInX}_2$  (X=Se, Te) ainsi que le quaternaire  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$ ; sous leurs structures chalcopyrites, sont de nouveaux matériaux semiconducteurs fortement recommandés pour la fabrication des cellules solaires à base de couches minces. La synthèse par la méthode d'électrodéposition et la caractérisation de ces derniers matériaux ont été l'objectif général de cette thèse. Toutes les couches ont été déposées sur des substrats d'ITO à partir des électrolytes aqueux. Les solutions ont été obtenues par la dissolution du chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$ , le chlorure d'indium  $\text{InCl}_3$ , le chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ , le dioxyde de sélénium  $\text{SeO}_2$  et le dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$ . Après le dépôt, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique sous vide.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'effet du temps de dépôt sur les propriétés des couches ternaires  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$ , l'effet de la température de recuit ainsi que celui du taux molaire d'aluminium et d'indium dans la solution sur les propriétés des films du quaternaire  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  a été l'objectif de la seconde partie.

Tous les films élaborés présentent la phase chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$  et de  $\text{CuInTe}_2$  avec  $[112]$  comme axe d'orientation préférentiel de croissance. La structure chalcopyrite des films est aussi confirmée par la spectroscopie Raman.

Pour les couches  $\text{CuInSe}_2$ , nous avons constaté que l'intensité du pic le plus intense de la phase secondaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$  diminue avec le temps de dépôt et il disparut complètement dans le film déposé à 20 min ce qui indique que le mécanisme de formation de la phase  $\text{CuInSe}_2$  dépend de la phase binaire  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Pour le deuxième ternaire, la phase binaire  $\text{In}_4\text{Te}_3$  est apparue avec la phase majoritaire  $\text{CuInTe}_2$  dans les films déposés durant 15 et 20 min. A l'exception du film déposé durant 10 min la conductivité électrique des films est de type  $n$  et elle est contrôlée par la mobilité des porteurs de charges plutôt que par la concentration.

L'énergie de gap des films varie entre 1.17 et 1.04 eV pour les couches de  $\text{CuInSe}_2$  et de 1.06 à 0.99 eV pour les couches de  $\text{CuInTe}_2$ .

On a également obtenu, des couches minces de type  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  sous la structure chalcopyrite et avec  $[112]$  comme axe de croissance préféré. Nous avons constaté que l'énergie de gap des films augmente avec la température de recuit, et elle varie entre 1.59 et 1.78 eV.

Les propriétés des couches  $\text{CuInX}_2$  (X=Se, Te) et  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  obtenues dans ce travail sont adéquates respectivement pour la fabrication de la couche absorbante de la cellule solaire et la couche absorbante de la cellule supérieure des tandems solaires.

**Mots clés:** Cellule solaire, Couches minces, Electrodéposition,  $\text{CuInX}_2$  (X=Se, Te),  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$ .

# Liste des Publications et de Communications

## Publications

1. **O. Meglali**, N. Attaf, A. Bouraiou, M.S. Aida, S. Lakehal, "*One step electrodeposition process of CuInSe<sub>2</sub>: deposition time effect*", Bulletin of Materials Science (BOMS: D-13-00197) (pour consultation: <http://www.ias.ac.in/matersci>).
2. **O.Meglali**, N.Attaf, A.Bouraiou, J.Bougdira, M.S.Aida, G.Medjahdi, "*Chemical bath composition effect on the properties of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> thin films*", Journal of Alloys and Compounds 587(2014)303-307.
3. **O. Meglali**, N. Attaf, A. Bouraiou, M.S. Aida, "*Electrodeposition and characterization of Cu(In, Al)Se<sub>2</sub> for applications in thin film tandem solar cells*", Materials Sciences and Applications 4(2013)712-717.
4. A. Bouraiou, M. S. Aida, **O. Meglali**, N. Attaf, "*Potential effect on the proprieties of CuInSe<sub>2</sub> thin films deposited using two electrodes system*" Current Applied Physics 11(2011), 1173 -1178.
5. **O. Meglali**, A. Bouraiou, N.Attaf, "*Characterization of CuInSe<sub>2</sub> thin films elaborated by electrochemical deposition*" Revue des Energies Renouvelables Vol. 11 N°1 (2008) 19-24.

## Communications

1. **O. Meglali**, the first International Meeting on Electronics Science and Enineering, IMESE06, Université de Djalfa, 04 - 06 Novembre 2006.
2. **O. Meglali**, A. Bouraiou, N. Attaf, Conférence Internationale sur les Energies Renouvelables, Université de Béjaia Algérie, 25- 27 Nov.2007.