

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة فرحات عباس - سطيف

Université Ferhat Abbas de Sétif
Faculté des Sciences de L'ingénieur
Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée Par :

Mohamed BENAICHA

Pour l'Obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

Option : Génie Electrochimique

THEME

**Elaboration de couches minces ternaires
par voie électrochimique. Caractérisation Physico-
chimique et électrique**

Soutenue le 14 Novembre 2010

Devant la commission d'examen:

Dr. A. SEKKI	Professeur	Université F. Abbas –Sétif	Président
Dr. N. BENOUATTAS	Professeur	Université F. Abbas –Sétif	Rapporteur
Dr. L. OUAHAB	Professeur	Université Rennes1 (France)	Co-Rapporteur
Dr. F. NAAMOUNE	Professeur	Université F. Abbas –Sétif	Examineur
Dr. A. BOUKEROUI	Maître de Conférences,	Univ. A. MIRA –Béjaia	Examineur
Dr. A. DAKHOUCHE	Maître de Conférences,	Univ. M. BOUDIAF –M'sila,	Examineur

Avant-propos

Le travail qui constitue cette thèse a été effectué conjointement au sein du Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES), du Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS) de l'université F.ABBAS et du Laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226 de l'université de Rennes 1(France), fruit d'un échange constant avec tous leurs représentants.

Mes remerciements vont tout d'abord au Professeur N. BENOUATTAS (Université de Setif) pour m'avoir accepté dans son groupe de recherche et pour m'avoir laissé une grande liberté de manœuvre lors de mes travaux. Son éternelle bonne humeur et la façon avec laquelle il m'a fait partager ses expériences scientifiques, ses conseils et son soutien constant, ont été la clef maîtresse de ma réussite. Chanceux sera le thésard qui me succèdera, et de ce fait bénéficiera de son encadrement.

Je souhaite vivement associer à ces remerciements le Professeur L. OUAHAB (Université de Rennes). Je lui suis reconnaissant du merveilleux accueil qu'il m'a réservé au sein de son groupe de recherche et du soutien si précieux qu'il n'a pas cessé de m'apporter tout au long de ce travail. Sa compétence scientifique et sa disponibilité m'ont beaucoup servi.

Ma reconnaissance s'adresse également aux autres membres de l'équipe pour leur soutien permanent, et plus particulièrement Yann LEGAL, ingénieur de laboratoire et Sandra CASALE ingénieur au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyse pour leur gentillesse et pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus.

Je n'oublierai de remercier Natalia STRATIEVA et Maxim GANCHEV du Laboratoire des énergies renouvelables de l'académie des sciences de Bulgarie, qui m'ont accueilli dans leur laboratoire à plusieurs reprises et m'ont fait profiter de leur savoir faire dans le domaine de l'énergétique photovoltaïque.

Je remercie Dr. Abdelkrim SEKKI et Dr. Farid NAAMOUNE, Professeurs à l'université Ferhat Abbas (Setif), Dr. Achour DAKHOUCHE de l'université de M'sila et Dr. Abdelhamid BOUKERROUI de l'université de Bejaia, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail en acceptant d'en être les examinateurs.

J'aimerais remercier amis et collègues, membres du département du génie des procédés notamment D. CHEBLI, Y. BENGUERBA, F. RIAHI, M.CHIBANE, A. BOUGUETTOUCHA et N. KEROUANI pour avoir contribué à rendre l'ambiance de l'équipe si chaleureuse.

Que ceux ou celles que j'ai pu momentanément oublier aujourd'hui, veuillent bien me pardonner. Ils me reviendront nécessairement à ma mémoire et me feront regretter mon ingratitude momentanée ☺ !

Med Benaïcha

*A ma mère, à ma femme et à mes enfants
Mes tendres pensées d'amour et d'affection ...
Pour leur patience et leur compréhension !*

Mohamed

*« Prenez intérêt, je vous en conjure, à ces demeures sacrées que
L'on désigne du nom expressif de laboratoire. C'est là que
l'humanité grandit, se fortifie et devient meilleure »*

Louis PASTEUR- Paris, 1868

SOMMAIRE

Chapitre I

Approche bibliographique

Introduction	3
I.1. Filières du photovoltaïque	3
I.1.1. Filière du silicium cristallin	3
I.1.2. Filière de l'arséniure de galium (GaAs)	4
I.1.3. Filière des cellules organiques	4
I.1.4. Filière des couches minces	4
a) Silicium amorphe	4
b) Tellurure de Cadmium	5
c) Di- séléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 et ses dérivés	5
I.2. La cellule solaire en couches minces à base de CuInSe_2	5
I.2.1. Anatomie de la cellule	5
I.2.2. Fonctionnement de la cellule	6
I.3. Propriétés de la couche absorbante CuInSe_2	9
I. 3.1. Introduction	9
I. 3.2. Une Stabilité remarquable	10
I. 3.3. Coefficient d'absorption	10
I.3.4. Structure cristalline	11
I.3.5. Influence du sodium	12
I.4. Procédés de préparation du CuInSe_2	16
I.4.1. Introduction	16
I.4.2. Les différentes méthodes de déposition	16
I.5. La méthode de déposition électrochimique	19
I.5.1. Introduction	19
I.5.2. Principe de la déposition électrochimique	19
I.5.3. Mécanismes d'électrodéposition	20
a) Le transfert de masse	20
b) Le transfert de charge	20
c) La cristallisation	20
I.5.4. Phénomènes de co-déposition dans l'élaboration des alliages	22

I.5.5. Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages	23
a) Concentrations des espèces électroactives en solutions de sels simples	24
b) Le courant limite et la décharge simultanée des ions	25
c) La surtension de décharge dans la déposition des alliages	25
d) Potentiel de déposition et rôle des complexes	25
e) Le concept de dépôt sous- tension (underpotential deposition –UPD)	26
I.6. L'électrodéposition des alliages CuIn et CuInSe₂	28
I.6.1. Survol de la littérature	28
I.6.2. Position du problème	32

Chapitre II

Techniques et Conditions Expérimentales	37
II.1. Conditions expérimentales	37
II.1.1. Electrodes	37
a) Electrode de travail	37
b) Electrode auxiliaire (contre électrode)	37
c) Electrode de référence	38
II.1.2. Electrolytes	38
II.1.2.1. Solutions de préparation du substrat en molybdène (Mo) avant dépôt	38
a) Décapage chimique	38
b) Dégraissage chimique	38
c) Dégraissage électrolytique	38
d) Activation	38
II.1.2.2. Solutions de déposition	39
II.1.3. Cellules	39
a) Cellule thermostatée	39
b) Cellule de Hull	39
c) Cellule de HARING-BLUM	40
II.2 Méthodes expérimentales	43
II.2.1 Méthodes de caractérisation du bain	43
a) Détermination du rendement	43
b) Détermination du pouvoir de pénétration (ThP)	43

c) Détermination de l'épaisseur et de la polarité des dépôts par la méthode STEP (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential)	44
II.2.2 Mesures électrochimiques	45
a) Voltampérométrie cyclique	45
b) Voltampérométrie hydrodynamique	49
II.2.3. Imagerie électronique et Analyse chimique	51
a) Microscope électronique à balayage (MEB)	51
b) Microanalyse aux rayons- X	52
II.2.4. Spectroscopie de diffraction de Rayons- X (DRX)	53
II.2.5. Analyse par spectroscopie de rétrodiffusion (RBS)	56

Chapitre III

Qualité de l'électrolyte et du dépôt et conditions d'électrolyse

Introduction	58
III.1 Effets de la densité de courant et de la température d'électrolyse	58
III.1.1. Effets sur le rendement cathodique	58
III.1.2. Effets sur l'aspect du dépôt	60
III.1.3. Effets sur la macrodistribution du dépôt (Pouvoir de pénétration ThP)	62
III.2 Effets du ligand complexant	66
III.2.1. Effets sur le rendement cathodique	66
III.2.2. Effets sur l'aspect du dépôt	66
III.1.3. Effets sur la macrodistribution du dépôt (Pouvoir de pénétration ThP)	66
III.3. Courbes de polarisation et morphologie des dépôts	71
III.3.1. Electrolyte au citrate tri- sodique	71
1) Courbes de polarisation	71
a) <i>Electrodéposition du cuivre</i>	71
b) <i>Electrodéposition de l'indium</i>	71
c) <i>Electrodéposition de l'alliage Cuivre- Indium</i>	72
d) <i>Electrodéposition de l'alliage Cuivre- Indium- Sélénium</i>	72
2) Détermination du potentiel électrochimique des dépôts	72
3) Morphologie des électrodépôts	73
Conclusion	80

Chapitre IV

Electrodéposition et caractérisation du ternaire CuInSe_2

IV.1. Etude du comportement électrochimique des composants du CuInSe_2	81
IV.1.1. Etude du comportement électrochimique du cuivre (I)	81
IV.1.2. Etude du comportement électrochimique d'indium (III)	84
IV.1.3. Etude du comportement électrochimique du système Cu-In	90
IV.1.4. Etude du régime de réduction du système Cu(I)-In(III)	90
IV.1.5. Redissolution des alliages binaires CuIn (STEP test)	95
IV.1.6. Etude morphologique et compositionnelle de l'alliage binaire Cu-In électrodéposé et leur Sélénisation électrochimique	95
IV.2. Electrodéposition du semi-conducteur CuInSe_2	99
IV.2.1. Etude des systèmes Cu-Se et In-Se	99
IV.2.2. Etude du système Cu-In-Se	102
IV.2.3. Synthèse du ternaire CuInSe_2	103
IV.3. Caractérisation structurale des dépôts	106
IV.4. Caractérisation Morphologique de surface	107
IV.5. L'influence du recuit thermique	111
IV.6. Conclusion	115
Conclusion générale	116

Introduction

Depuis la révolution industrielle du 18ème siècle, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé de croître exponentiellement en parallèle avec l'augmentation croissante de la population mondiale et le développement des technologies. A l'heure actuelle, la plupart de la production actuelle mondiale d'énergie est essentiellement basée sur des combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon, uranium, etc.). Toutefois, les problèmes inhérents à l'utilisation de combustibles fossiles, tels que leur disponibilité limitée et les enjeux environnementaux, force l'humanité à chercher des sources d'énergie nouvelles et durables dans le temps pour assurer l'approvisionnement futur en énergie.

L'énergie solaire, sous forme de rayonnement solaire direct, est l'une des alternatives les plus puissantes pour l'avenir de la production à grande échelle de l'électricité. Selon certaines estimations, les énergies renouvelables modernes devraient couvrir entre 5 et 10 % des besoins énergétiques en 2025, de 30 à 50 % en 2050 et 80 % de ces besoins en 2100 [1].

L'un des principaux obstacles pour le développement du photovoltaïque dans le court terme est le fait que l'électricité photovoltaïque n'est pas encore au prix compétitif avec celui des méthodes conventionnelles. La recherche de nouveaux matériaux et de procédés de synthèse plus performants et plus économiques, peut conduire à relever ce déficit, en améliorant notamment l'efficacité des cellules et en réduisant les coûts de production de modules photovoltaïques.

A cet effet, le disséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 (CIS) est un matériau semi-conducteur aux propriétés remarquables. Outre sa grande stabilité [2], son gap direct et son coefficient d'absorption élevé, permettent l'utilisation de films minces (1 à 2 micromètres) du matériau, au lieu d'épaisses tranches de silicium massif (200 à 400 micromètres) ; ce qui représente un avantage économique considérable [03,04]. Des cellules photovoltaïques basées sur ce composé ont déjà permis d'atteindre un taux de conversion de 19.5 %, un rendement jamais atteint à ce jour, en préparant des couches minces par évaporation sous vide poussé [05, 06]. Cependant, l'évaporation est une technique coûteuse et difficile à mettre en oeuvre à l'échelle industrielle, notamment en raison de problèmes de non-uniformité des dépôts de couches minces sur de grandes surfaces. De même, la pulvérisation cathodique est mieux adaptée aux grandes surfaces mais elle nécessite des équipements de vide et des cibles de précurseurs très coûteux.

Le dépôt par voie électrochimique offre une alternative avantageuse. Cependant, les difficultés rencontrées portent sur le contrôle de la qualité des précurseurs électrodéposés (composition, morphologie) et leur traitement, en vue de leur conférer des propriétés électroniques adéquates pour la conversion photovoltaïque. Pour surmonter cet obstacle, la maîtrise du procédé, notamment le choix de l'électrolyte et le contrôle des conditions opératoires entre autres, sont indispensables.

L'objectif de cette thèse est d'abord d'élaborer en couches minces, le composé ternaire CuInSe_2 par voie électrochimique, puis d'étudier ses propriétés physicochimiques.

Dans le premier chapitre, nous présentons tout d'abord le concept et le principe de fonctionnement des cellules solaires en couches minces ainsi que les matériaux les plus utilisés en conversion photovoltaïque. Un état d'art sur les propriétés du CuInSe_2 , ainsi que les différents procédés utilisés pour son élaboration et les meilleures performances actuelles en matière de conversion photovoltaïque sont présentés. Une attention particulière a été consacrée à la méthode électrochimique. Ce chapitre propose également un survol de la littérature sur l'emploi de cette technique ainsi que les résultats les plus intéressants obtenus par différents groupes de recherche.

Les conditions expérimentales et les techniques utilisées pour préparer et caractériser nos dépôts sont présentées dans le second chapitre.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude de l'influence des conditions opératoires conditionnant la qualité du bain d'électrolyse et des dépôts effectués. La nature et la composition de l'électrolyte, la température du bain, son pH, le potentiel de déposition, la nature du complexant et le rapport des concentrations des cations métalliques en solution sur les caractéristiques du bain d'électrolyse et des dépôts ont été étudiés par différentes techniques chimique, structurale et physico-chimique.

Le quatrième chapitre aborde les mécanismes de déposition des composés tels que CuIn , Cu_{2-x}Se , In_2Se_3 et CuInSe_2 . Ces derniers sont étudiés en détail par méthodes électrochimiques, alors que les propriétés structurales, morphologiques et compositionnelles sont caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la rétrodiffusion de particules alpha (RBS).

Nous concluons ensuite, en résumant l'ensemble des résultats obtenus et en proposant de nouvelles perspectives.

Chapitre I

I. Approche Bibliographique

Introduction

Les sources d'énergie renouvelables, principalement tirées de l'énorme puissance du rayonnement du soleil, sont à la fois les formes le plus anciennes et les plus modernes de l'énergie utilisée par l'humanité. À l'époque pré-industrielle, nos principales sources d'énergie (bois, énergie éolienne et hydraulique) dérivait de l'énergie solaire. Le développement des années à venir est en grande partie conditionné par la disponibilité à long terme de ce type de sources d'énergie, fiables, sûres et non polluantes.

La recherche de nouveaux matériaux pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques et l'amélioration de leurs performances permettent de penser raisonnablement que l'énergie électrique d'origine solaire avec son image de haute technologie pourra s'imposer et devenir l'énergie du III^e millénaire.

I.1 Les différentes filières du photovoltaïque

Les principaux matériaux semi-conducteurs constituant les cellules photovoltaïques sont le silicium et les composés en couches minces, qui varient les uns des autres en termes de propriétés d'absorption et de conversion de l'énergie lumineuse solaire, de la technologie de leur fabrication et de leur coût de production. Dans ce qui suit, nous allons exposer les caractéristiques, les avantages et les limites de ces deux filières de matériaux utilisés en photovoltaïque.

I. 1.1. Filière du silicium cristallin

Les cellules photovoltaïques traditionnelles sont faites de plaques de silicium massif d'environ 150 mm de diamètre et 300 microns d'épaisseur, prises en sandwich entre deux plaques de verre. De telles cellules ont plusieurs inconvénients : elles utilisent beaucoup de silicium, le procédé de fabrication exige une température de plus de 1000°C et la croissance des cristaux de silicium est très lente. Bien que les cellules solaires réalisées à base de silicium atteignent des rendements de l'ordre de 15%, leur coût de fabrication important (40-50% du coût d'un module fini) et leur poids élevé sont des obstacles à leur utilisation massive, ce qui a conduit l'industrie à se retourner vers des matériaux moins coûteux et de procédés plus simples.

I.1.2. Filière de l'arséniure de gallium (GaAs)

Il s'agit d'un matériau composé permettant de fabriquer des photopiles à haut rendement. Son principal avantage par rapport au silicium cristallin est son gap direct, ce qui lui confère une efficacité de rendement supérieure à celle des différentes variétés de silicium. Ainsi pour une même quantité d'énergie absorbée, quelques micromètres de ce matériau suffisent contre des centaines de microns de silicium. Boeing par exemple annonça dès 1989, des rendements de 37 % pour des photopiles à l'arséniure de gallium (GaAs) empilées en cascade [07]. Cependant, le coût de fabrication de ce type de matériaux est très élevé, ce qui limite le domaine de son utilisation aux applications spatiales. En plus, la toxicité des composants de ces cellules interdit actuellement une production de masse.

I. 1.3. Filière des cellules organiques

Le photovoltaïque organique pourrait constituer une alternative intéressante pour réduire considérablement le coût et le poids des cellules, mais les rendements actuels des cellules tout organique sont encore trop faibles (moins de 5%) pour que cette filière puisse être considérée comme viable [08, 09].

I. 1.4. Filière des couches minces

Les technologies naissantes des couches minces représentent une alternative très prometteuse à la technologie cristalline. Elles ont surtout l'avantage de moindre coût par rapport à celle du silicium cristallin en raison de plusieurs facteurs, tels que les faibles consommations de matière et d'énergie lors de leur fabrication [10, 11].

Bien que leur part de marché soit faible aujourd'hui, les perspectives de croissance sont prometteuses. A l'heure actuelle, trois matériaux sont devenus la colonne vertébrale de la recherche dans ce domaine, stimulée par la demande pressante des industries photovoltaïque et électronique : le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), le tellure de cadmium (CdTe) ainsi que le di-séléniure de cuivre et d'indium (CIS).

a) Silicium amorphe

Le silicium amorphe (a-Si) est un alliage de silicium vitreux à faible teneur en hydrogène (5 à 20 at. %) [12], et de structure atomique désordonnée et non cristallisée.

La fabrication de cellules PV au silicium amorphe nécessite moins de silicium et moins d'énergie que celle des cellules au silicium cristallin. Cependant, sa structure amorphe est caractérisée par un taux de recombinaison élevé, d'où la faiblesse des rendements de conversion de 6 à 8% [13]. D'autre part, des problèmes de stabilité apparaissent rapidement lorsqu'on l'expose au soleil et aux intempéries.

b) Tellure de Cadmium

Le tellure de cadmium est un semi- conducteur de la famille (II–VI) ayant de bonnes propriétés pour être utilisé pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques ou en photovoltaïque. Le meilleur rendement à l'échelle de laboratoire a été de 16.5%, annoncé par Wu *et al.*, [14] à travers une jonction CdS/CdTe alors qu'à plus grande échelle, le rendement est beaucoup plus faible, de 8 à 10 % seulement [15].

Malgré ces signes prometteurs en terme de rendements, son emploi est confronté à plusieurs freins importants dont la difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables sur les cristaux p de faible résistivité, sa sensibilité à la vapeur d'eau ainsi sa toxicité du fait de la présence du cadmium.

c) Di-séléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 et ses dérivés

Les propriétés remarquables du semi- conducteur CuInSe_2 ont fait de la technologie CIS, la filière actuellement dominante. Il s'agit d'une alternative pour la réalisation d'un gap optimal pour la conversion photovoltaïque qui a suscité beaucoup d'efforts de recherche au cours des 10 dernières années, avec d'impressionnantes améliorations dans l'efficacité de conversion. Le rendement le plus élevé signalé pour les cellules solaires de laboratoire est de 19,8 %, ce qui est actuellement le meilleur des technologies PV en couches minces [16] et 16,6% pour les mini- modules d'une superficie d'environ 20 cm² [17]. En commun avec d'autres technologies photovoltaïques en couches minces, ces films peuvent être déposés sur des substrats bon marché, à des températures relativement basses, et la possibilité d'une production de masse.

I.2 La cellule solaire en couches minces à base de CuInSe_2

I.2.1. Anatomie de la cellule

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique nécessite l'utilisation d'un matériau pouvant absorber des photons (absorption optique) en générant des porteurs de

charges et la collecte des porteurs excités avant qu'ils ne reprennent leur énergie initiale (relaxation).

Comme la montre la figure (I.1), la photopile en couches minces est principalement constituée de trois composants disposés en couches et de contacts métalliques [18] :

- ✓ Une couche anti-reflet
- ✓ Une couche conductrice transparente
- ✓ Une couche tampon
- ✓ Une couche absorbante
- ✓ Et enfin des points de contact sur les deux faces du système.

I.2.2. Fonctionnement de la cellule

La structure de la cellule solaire, comporte essentiellement deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement de type n et de type p , (n -CdS et p -CuInSe₂ (CIS) par exemple). Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p . Comme résultat, une partie de la zone initialement dopée n devient chargée positivement, tandis qu'une partie de la zone initialement dopée p est chargée négativement. Une jonction dite p - n est ainsi formée. Cette différence de polarités crée une zone chargée (ZCE) et conduit à l'apparition d'une tension V_{bi} dans l'hétérojonction. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p , ce champ électrique agit comme une diode, ce qui permet aux électrons de passer du côté du CIS vers le CdS, mais pas l'inverse.

Le diagramme d'énergie simplifié de l'hétérostructure ZnO/CdS/CuInSe₂ montrant les énergies de valence et de conduction de la couche absorbante (CIS) de la couche tampon (CdS) et de la fenêtre (ZnO) est porté sur la figure (I. 2) [17].

Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes où chacun fait passer un électron de la bande de valence (E_V) vers dans la bande de conduction (E_C) en engendrant une paire électron- trou (processus 1). Les électrons générés diffusent alors jusqu'à la zone chargée (ZCE) (processus 2) et sous l'action du champ électrique, ils traversent la couche tampon n -CdS (processus 3) générant ainsi au courant électrique type n . Le même processus a lieu pour les trous en générant un courant de type p . Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons rejoignent les trous de la zone p *via* la connexion extérieure, donnant naissance à un courant électrique résultant, (figure I. 3). Un autre procédé, qui joue un rôle important dans la cellule photovoltaïque, est la recombinaison

électron- trou. Il peut se produire dans la majeure partie de la couche de CIS (processus 4) ou à l'interface de l'hétérojonction (processus 5) à travers les centres de recombinaison, souvent causés par des défauts. Ainsi, l'un des principaux objectifs de la recherche en photovoltaïque est de minimiser la présence de tels défauts.

D'autre part, les photons d'énergie inférieure à 3.3 eV passent à travers la fenêtre ZnO pour atteindre la couche tampon CdS qui absorbera ceux dont l'énergie est comprise entre 2.4 (CdS) et 3.3 eV (ZnO), mais la plupart des photons du visible seront absorbés par la couche absorbante CIS qui générera l'essentiel des porteurs de charge.

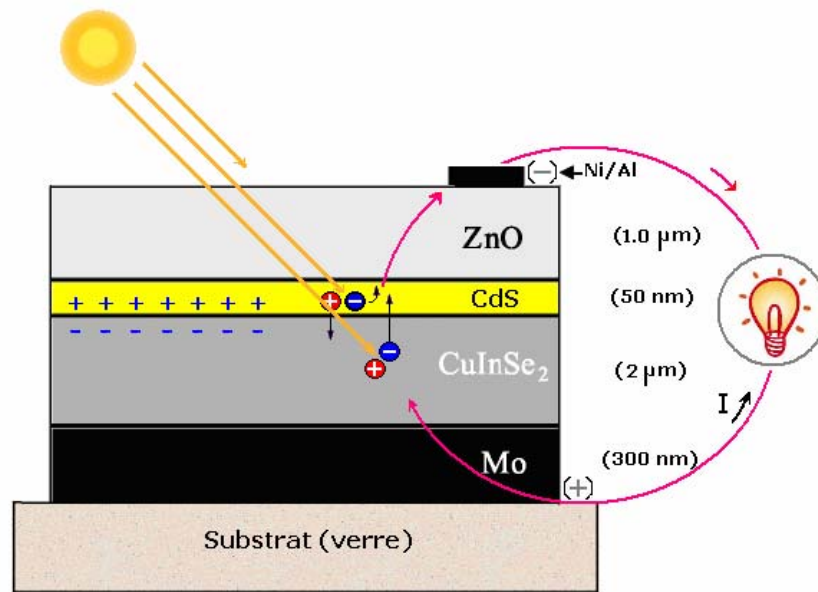


Fig. I. 1. Structure de la cellule en couches minces à base de CuInSe_2 . Les valeurs d'épaisseur des différentes couches sont celles préconisées par Siemens [18].

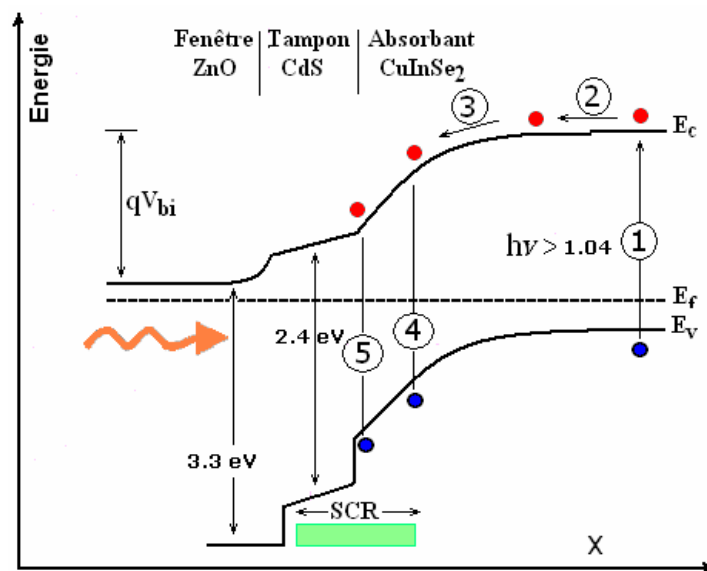


Fig.I .2. Diagramme d'énergie d'une hétérostructure $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ (ou CIGS), sous illumination et en court circuit

I.3. Propriétés de la couche absorbante CuInSe_2

I. 3.1. Introduction

L'efficacité d'une cellule solaire est fortement dépendante :

- ✓ de la quantité de lumière incidente absorbée par le matériau : Il est souhaitable pour un matériau d'absorber le plus de lumière possible sur une large gamme d'énergie.
- ✓ des propriétés du matériau : les électrons photo excités et les trous peuvent être collectés par le champ interne et passent dans le circuit externe avant de se recombiner.

Le di- séléniure de cuivre et d'indium, CuInSe_2 connu sous l'abréviation CIS, a un certain nombre de propriétés qui le rendent particulièrement recommandé comme matériau absorbant de lumière solaire :

- ✓ une largeur de bande interdite (gap) de 1.04 eV, ce qui lui permet d'absorber une grande partie du spectre solaire;
- ✓ une bande interdite directe, ce qui réduit les exigences pour la distance de diffusion des porteurs minoritaires, puisque les transporteurs sont photo- excités près de la jonction de collecte,
- ✓ la possibilité d'être préparés dans les deux types n-CIS ou p-CIS;
- ✓ un réseau constant qui correspond bien avec des couches tampon en CdS ou ZnCdS . Par exemple, entre la structure Chalcopyrite de CuInSe_2 et la structure Wurtzite de CdS, le mismatch (désaccord de maille) est de 1,2% seulement ;
- ✓ un très bon coefficient d'absorption de ($3 \text{ à } 6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$), le plus élevé signalé pour un semi-conducteur à ce jour (figure I.3);
- ✓ il peut être fabriqué en couches minces par une grande variété de techniques,
- ✓ ses constituants sont disponibles et non toxiques ;
- ✓ et enfin une excellente stabilité dans les conditions de fonctionnement [02].

En plus de son faible coût de fabrication électrochimique, le semi-conducteur CuInSe_2 est également un matériau à faible gap, idéal dans une structure à haut rendement. Récemment, Gale et ses collaborateurs [19] ont rapporté un rendement de 23,1%, fabriquée par empilement mécanique d'un film mince de GaAs comme cellule supérieure et une cellule de fond composée de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{CuInSe}_2$.

Pour une meilleure couverture du spectre solaire, on introduit du gallium en remplacement partiel de l'indium, pour former le di-séléniure de cuivre, d'indium et de gallium ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) et ajuster ainsi son gap à volonté, allant de $E_g = 1,04$ eV pour CuInSe_2 (CIS) à $E_g = 1,69$ eV pour CuGaSe_2 (CGS) [20, 21]. Cependant, cette amélioration se fait au dépend des propriétés électroniques du dépôt [22], comme le montre la figure (I.4) illustrant l'évolution du rendement optimal d'absorption pour les semi-conducteurs usuels, sous illumination AM 1.5 [23]. L'augmentation de la largeur de la bande interdite augmente la tension en circuit ouvert (V_{oc}) mais diminue le nombre de photons absorbés, ce qui affaiblit, par conséquent, le courant du court-circuit (J_{sc}) [24].

I. 3.2. Haute stabilité

Les caractéristiques et la disposition des éléments constituant le composé CuInSe_2 font de ce semi-conducteur un matériau assez particulier. Les atomes de sélénium (gros et immobiles), d'indium (plus petits) et surtout de cuivre (mobiles) forment un réseau cristallin irrégulier et instable. Des atomes étrangers (de sodium par exemple) peuvent également s'y trouver et les atomes composant le CIS n'ont pas tous des places bien définies au sein de la structure. En fait, si des défauts apparaissent régulièrement dans la structure cristalline du semi-conducteur, ils sont tous aussi régulièrement réparés. L'acteur principal de cette "guérison" est le cuivre qui "se déplace" au hasard dans le solide. Lorsqu'il rencontre un endroit endommagé, il s'associe aux atomes déplacés ou manquants de manière à restaurer la fonctionnalité du matériau [25]. Ce mécanisme est provoqué par la tendance du cristal à rester proche de l'équilibre chimique.

Ainsi, il n'y a quasiment pas de dégradation au cours du temps : les photopiles réalisées avec CIS en couche par Siemens-Solar sont quasi intactes après huit ans de fonctionnement en extérieur [18].

D'autre part, Bube *et al.*, [02] ont étudié la stabilité de la cellule CdS/CuInSe_2 . Ils ont constaté qu'après une exposition à une température de 60°C pendant 7500 heures, les performances du dispositif n'ont subi aucun signe de dégradation. Cependant, quelques altérations ont été enregistrées à partir de 200°C .

I. 3.3. Coefficient d'absorption

La capacité d'un matériau à absorber les photons à une longueur d'onde donnée dépend de son coefficient d'absorption optique (α). L'inverse de (α) donne la longueur d'absorption

qui est fonction aussi de l'énergie des photons. Les photons de faible énergie créent des porteurs libres même en profondeur dans le matériau et les photons de plus grande énergie sont à majorité absorbés près de la surface du matériau. La figure (I.3) montre les coefficients d'absorption de quelques semi-conducteurs utilisés en couche mince dans la gamme d'énergie 0,9 - 2,6 eV [26].

Le semi-conducteur CuInSe_2 a une bande interdite directe, avec un coefficient d'absorption de 100 à 1000 fois plus fort que celui du silicium cristallin dans la gamme d'énergie sus- mentionnée. Le taux d'absorption lui correspondant reste élevé dans la quasi-totalité de la bande spectrale du rayonnement solaire utile. Son coefficient augmente rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons près de 1 eV et atteint une valeur élevée à environ 1,1 eV. La longueur d'absorption dans CuInSe_2 pour les photons d'énergie supérieure à la bande interdite est d'environ 1 micron.

I. 3.4. Structure cristalline

Le di- séléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 ou (CIS) cristallise dans la structure diamant [27]. Comme la montre la Fig. (I.5), La structure cristalline tétragonale résulte de l'empilement de deux structures de type zinc-blende ou sphalerite (ZnSe - famille II-VI) le long de l'axe z. Chaque atome métallique est entouré de quatre atomes de sélénium dans un entourage tétraédrique et chaque atome de sélénium est entouré de deux atomes de cuivre et deux autres d'indium [28]. Les paramètres de maille sont : $a = 0,5789 \text{ nm}$ et $c = 1,1612 \text{ nm}$, à température ambiante [29] alors que sa masse volumique est estimée à $5,77 \text{ g/cm}^3$ [30]. Le point de fusion de ce composé est estimé à 987 C° environ [31].

La composition des différentes phases du système ternaire Cu-In-Se est souvent décrite par le diagramme de phase pseudo- binaires du système Cu_2Se - In_2Se_3 , quoique parfois, on a recours au diagramme compositionnel du ternaire Cu- In- Se. La figure (I.6.) montre le diagramme compositionnel ternaire simplifié du système Cu-In-Se (reproduit avec corrections à partir de la référence [32]. Ce diagramme de phase ternaire complexe peut être réduit à un simple pseudo- diagramme de phase binaire le long de la ligne d'interconnexion entre Cu_2Se et In_2Se_3 (trait plein). La formation du composé stoichiométrique CuInSe_2 se fait en principe suivant cette ligne, selon la réaction suivante : $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow 2\text{CuInSe}_2$. Ce diagramme compositionnel peut- être porté sur une troisième dimension qu'est la température. La figure (I.7) montre le diagramme de phase quasi- binaire du système In_2Se_3 - Cu_2Se , tracés d'après les résultats d'une analyse thermique différentielle [33]. A température

ambiante, la phase (α) du CuInSe_2 , qui est active pour les applications photovoltaïques, existe dans une région relativement étroite de la teneur en cuivre de 24% à 24,6%. Dans la région à contenu plus élevé en cuivre, le composé Cu_2Se apparaît en même temps que la phase (α) et aux faibles taux en cuivre, les deux phases $\alpha\text{-CuInSe}_2$ et $\beta\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ co-existent.

La structure de la phase $\beta\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ n'est pas encore claire. Hönle *et al.* [34] ont décrit cette phase comme un arrangement périodique des lacunes de cuivre et de sélénium (V_{Cu} , V_{Se}) ou une substitution de des atomes de Cuivre par ceux de d'indium. Zhang *et al.* [35] a expliqué la présence de la phase $\beta\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ comme un arrangement périodique de paires de lacunes de type ($2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}$).

La conductivité électrique de CuInSe_2 est apparemment déterminée par les défauts natifs ayant un degré élevé de compensation entre les donneurs et accepteurs de défauts, et peut donc être modifiée par le rapport Cu /In utilisé dans la fabrication des matériaux.

Pour Neumann [36] et Chang [37], les lacunes et les autres défauts interstitiels des sources possibles de défauts électriquement actives, et considèrent que les défauts actifs dans le matériau de type p, sont des sites vacants d'indium (V_{In}) et des antisites de cuivre Cu (Cu_{In}). Afin d'obtenir du p- CuInSe_2 à faible résistivité, le rapport Cu/In doit être légèrement plus grand que celui requis pour les matériaux stœchiométriques [02].

D'après Cahen, [38], le rôle des défauts dans le composé ternaire CuInSe_2 , et son dérivé Cu(InGa)Se_2 , est d'une importance particulière en raison de la possibilité d'existence de défauts intrinsèques au sein de sa structure et le rôle que peuvent jouer les centre de recombinaison en profondeur du dépôt dans les performances de la cellule solaire.

I. 3.5. Influence du sodium

L'importance de la présence du sodium dans la couche absorbante CuInSe_2 a été découverte en 1993 par Hedstrom *et al.*, [39]. Ils ont avancé que le Sodium améliore non seulement la cristallisation du film, mais également sa conductivité. Cette "contamination" a pour origine la diffusion du sodium contenu dans le substrat en verre sodé. Il est montré que le sodium s'incorpore aux joints de grains et dans les différents types de défauts de structure du dépôt. Rocketta [40] a étudié l'incorporation du sodium au sein du semi-conducteur CuInSe_2 et de la couche métallique de molybdène (substrat). Ils ont conclu que la présence du sodium dans la couche absorbante dépend des conditions de préparation du substrat. Herberholz *et al.*, [41] ont avancé que la plage d'obtention de la phase $\alpha\text{-CIS}$ peut être

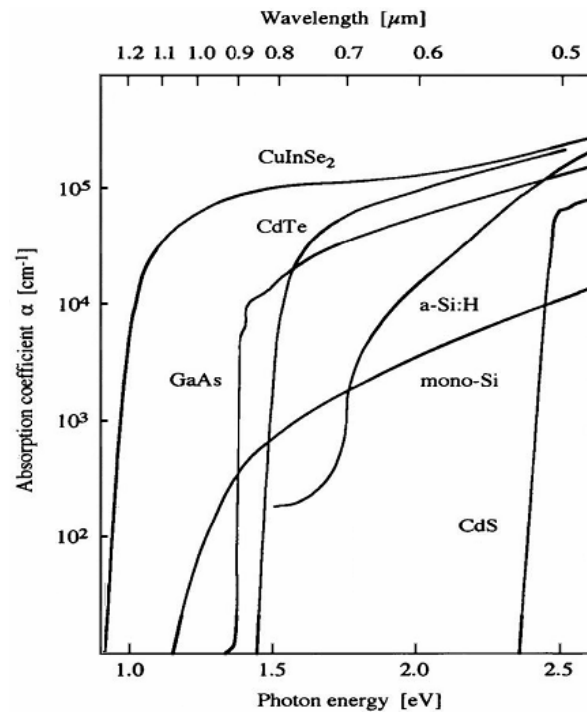


Fig.I.3. Coefficients d'absorption du CIS et de quelques semi-conducteurs Utilisés en PV en fonction de l'énergie incidente [26].

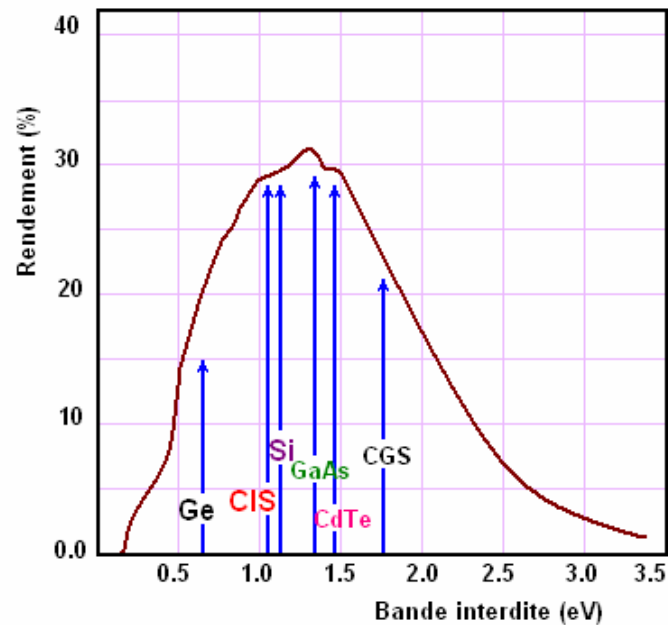


Fig.I.4. Evolution du rendement optimal d'absorption pour les semi-conducteurs usuels, en mono- jonction en fonction de la bande interdite dans les conditions d'illumination AM 1.5.[23].

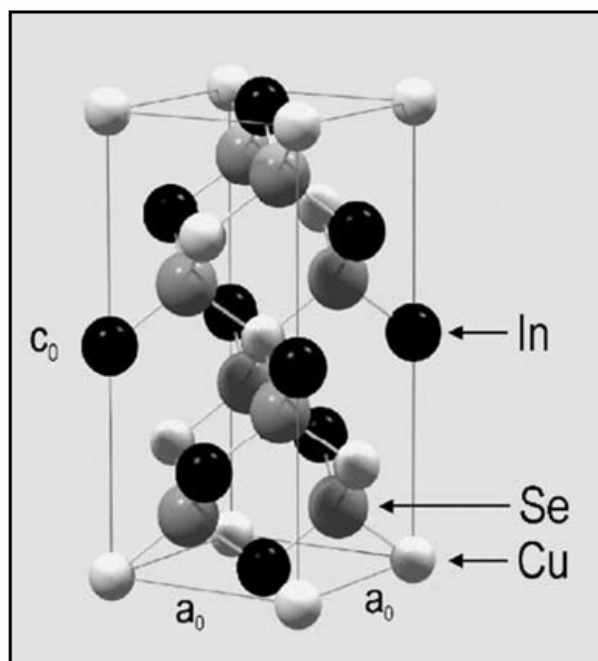


Figure I. 5. Structure chalcopyrite du CuInSe_2 [28].

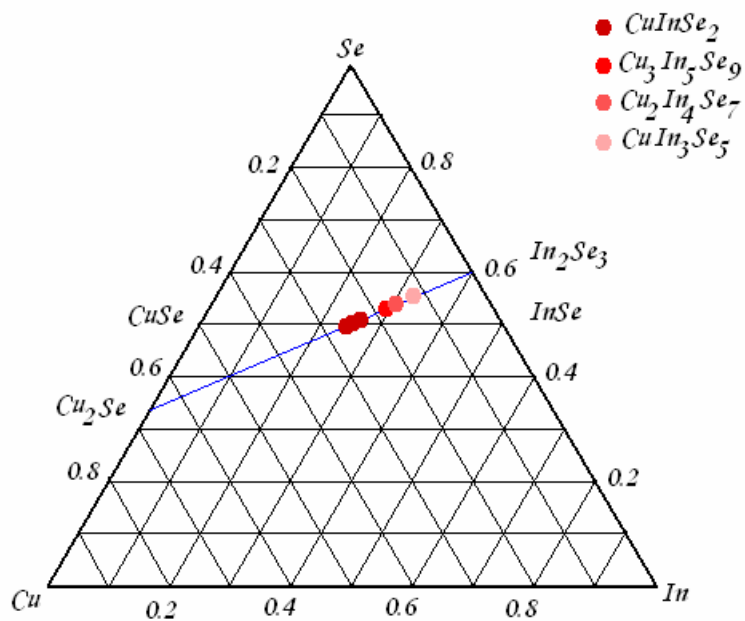


Figure I. 6. Diagramme de phase ternaire simplifié du système Cu-In-Se (reproduit avec corrections à partir de la référence [32]).

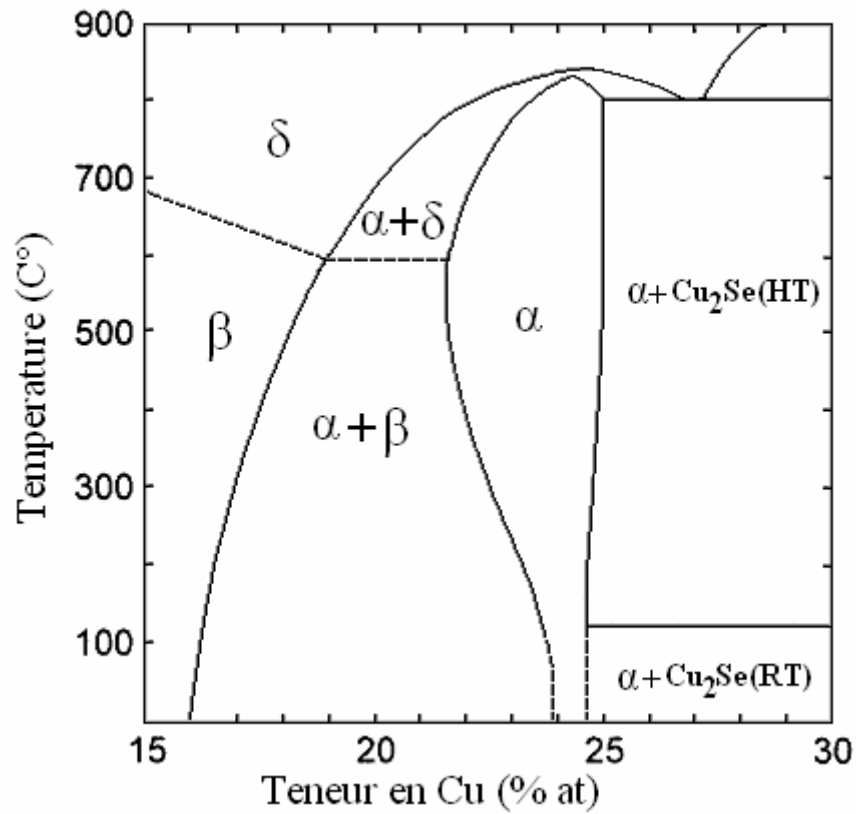


Fig.I. 7. Diagramme de phase pseudo- binaire du système $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, obtenu par ATD, d'après [33]:

Structure du CIS : Chalcopyrite (α) ; Chalcopyrite à défauts (β) et Zinc blende (δ).

élargie par l'ajout de sodium dans le film. D'après eux, cela empêcherait la formation des paires de défauts ($2V_{Cu} + In_{Cu}$), cependant le mécanisme d'action n'est pas encore connu.

I.4. Procédés de préparation du $CuInSe_2$

I. 4.1. Introduction

L'élément clé dans les cellules solaires de type $CuInSe_2/CdS/ZnO$ en couche mince est la couche absorbante. Le processus de préparation de la couche absorbante $CuInSe_2$ peut passer par plusieurs étapes chimiques qui sont directement influencées par les paramètres du procédé de dépôt lui-même. D'où l'importance de la méthode de traitement pour produire des cellules solaires à haut rendement. Indépendamment de la technique de dépôt considérée, les critères suivants doivent être réunis:

- ✓ Un rapport de Cu/In stoichiométrique qui doit être dans la fourchette 0.9-1.0 de la $CuInSe_2$ couche et devrait être maintenu sur l'ensemble du substrat. Les propriétés électriques, telle que la résistivité dépendent étroitement de cette stoichiométrie du dépôt. D'après le diagramme de phase (fig.I.7) Les dépôts au rapport Cu/In au-dessus de 1,0 sont censés contenir des phases secondaires de Cu_xSe , qui sont très conductrices et peuvent conduire à des court-circuits, néfaste pour le fonctionnement de la cellule.
- ✓ La taille des grains doit être $> 1 \mu m$ pour de bonnes performances des dispositifs.
- ✓ Le dépôt doit être mécaniquement solide et bien adhérer à substrat
- ✓ Le dépôt doit être préparé à un coût faible, à une vitesse de production concurrentielle tout en assurant une bonne reproductibilité ;
- ✓ L'homogénéité de la composition sur de grandes surfaces est également essentielle pour un rendement élevé.

Pour la compétitivité avec la production conventionnelle à grande échelle sur le plan économique, il est essentiel de réduire le coût de l'électricité produite par les cellules photovoltaïques. Cette exigence peut être atteinte dans deux directions: accroître le rendement des cellules photovoltaïques et diminuer le coût de leur fabrication.

I. 4.2. Les différentes méthodes de déposition

Les premiers résultats de recherche sur le composé semi-conducteur, di-séléniure de cuivre et d'indium monocristallin $CuInSe_2$ (CIS) ont été extrêmement prometteurs. Il a été

synthétisé pour la première fois par Hahn en 1953 [42], mais la complexité du procédé et du matériau utilisé rendait difficile son exploitation industrielle.

En 1974, ce matériau a été proposé comme un matériau photovoltaïque [43] avec une efficacité de conversion de puissance de 12% pour une cellule solaire en CIS monocristallin. Il a fallu attendre les travaux pionniers de Kazmerski en 1983 [44], pour s'apercevoir que la technologie du procédé CIS en couches minces était très souple à l'égard des conditions de traitement. L'annonce par Boeing dans les années 1983-84 [45] du succès d'un système bien contrôlé de la co- évaporation multisources avec un rendement de plus de 10% à partir de films minces polycristallins, a fait de la cellule solaire à base de CIS la candidate favorite à l'égard de l'efficacité des cellules solaires en couches minces. Dans la même période, ARCO Solar a développé, une technologie de fabrication mieux adaptée aux exigences pratiques, à savoir, la pulvérisation cathodique des deux métaux (cuivre et indium) avec une sélénisation ultérieure des dépôts où un record de 14,1% a été atteint [46]. Cependant, le manque de reproductibilité et le faible rendement de la production ont considérablement retardé la production pilote envisagée à cette époque. Il a fallu attendre une dizaine d'années supplémentaires (1998) pour voir *Siemens Solar Industries* (aujourd'hui Shell Solar), entrer dans la phase de production de cellules solaires à base de CuInSe_2 .

Les voies physiques (PVD) ou chimique (CVD) exploitables pour la synthèse de matériaux de faibles dimensionnalités sont diverses et variées. Toutefois, ces technologies nécessitent des investissements très coûteux et représentent un frein pour le développement de la filière en couches minces. Il est actuellement un véritable défi pour les chercheurs de concevoir des méthodes appropriées en terme de rendement, de coût, de simplicité et d'application à grande échelle. On distingue :

- Évaporation thermique multi- sources sous vide : La co-évaporation sous vide à partir de sources élémentaires a permis la préparation du CIS avec des rendements de conversion photovoltaïque les plus élevés. La composition du dépôt dépend du taux de chaque élément dans la vapeur formée mais le sélénium est toujours présent en excès [47, 48]. Un meilleur control de la stoechiométrie a même nécessité l'utilisation de trois sources d'évaporation [49, 50].
- Pulvérisation cathodique (Sputtering) La pulvérisation réactive a été utilisée dès les années 80 pour la préparation des couches minces de CuInSe_2 [51, 52]. Ainsi, le cuivre et l'indium sont pulvérisés simultanément dans une atmosphère contenant un gaz inerte (argon) et d'acide sélénieux H_2Se . Les ions du gaz rare accélérés sous

haute tension bombardent les deux métaux (matériau- cible) dont les atomes éjectés se mettent en mouvement dans le vide ambiant et se déposent sur le substrat préchauffé, en présence du H_2Se pour former un alliage ternaire Cu-In-Se. L'utilisation de cette technique a permis d'atteindre des rendements de conversion de 9 % quoique le coût de son application à l'échelle industrielle ne soit pas économique.

- Epitaxie par jet moléculaire (*Molecular Beam Epitaxy*) : C'est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale [95]. La complexité de cette technique et les pertes à la chaîne accroissent le coût des cellules solaires produites.
- Sélénisation thermique de précurseurs métalliques sous vide : L'autre classe de méthodes de préparation de dépôts absorbants est basée sur la formation du composé en deux étapes de traitement : déposition des précurseurs métalliques en cuivre et en indium puis l'introduction du non- métal [53]. Les meilleurs résultats en terme de rendements ont été obtenus à partir de dépôts préparés par sélénisation des précurseurs métalliques en présence de H_2Se , suivie d'un traitement thermique en présence ou non du sélénium à des températures allant de 400 à 600 °C [54, 55]. Cependant, l'utilisation de cette technique a été confrontée au problème d'adhérence des dépôts métalliques sur le substrat.
- Pulvérisation chimique réactive (spray) : Ce processus a été utilisé dès 1966 pour le dépôt des films de CdS, pour la fabrication des cellules solaires en couches minces de type CdS/ Cu_2S [56]. Le processus est simple et ne nécessite pas de vide. Cependant, le dégagement du solvant (eau) limite quelque peu la vitesse de déposition.
- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. [57]. Cependant, les couches obtenues sont peu denses et sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore.....).

Toutes ces méthodes de dépôt nécessitent souvent un matériel coûteux et une consommation d'énergie élevée avec l'utilisation d'un vide poussé (onéreux) et de la vapeur de sélénium (hautement toxique). D'où la nécessité d'utilisation d'une méthode chimique ou électrochimique peu coûteuse pour la fabrication de cellules solaire à base de CIS pour des applications photoélectriques à grande échelle.

I.5. La méthode de déposition électrochimique

I.5.1 Introduction

La méthode de fabrication par électrodéposition est une technique de dépôt simple et peu coûteuse. Elle peut être faite par électrolyse à partir d'un électrolyte contenant les sels d'éléments constituant le composé à synthétiser. L'autre avantage est qu'elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile.

Pour la réalisation de certaines nano-structures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Les dépôts peuvent être faits à température ambiante ce qui est très important quand l'interdiffusion n'est pas recherchée. Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale [58].

En particulier, ce qui nous intéresse, c'est la déposition de composés semiconducteurs constitués d'au moins un métal et une composante non- métalliques tels que GaAs, InP, CdS, CdTe, ZnSe, CIS et CIGS.

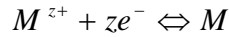
- ✓ Malheureusement, les potentiels de réduction des non- métaux sont très différents de ceux des ions métalliques. La condition principale pour la co-déposition des différents constituants du composé est que leurs potentiels de réduction soient égaux, chose qui est difficile à atteindre pour les semi-conducteurs composés.
- ✓ La plupart des semi-conducteurs composés ont une Gibbs très négative de l'énergie libre de formation. Cela peut déplacer le potentiel de dépôt de la composante moins noble à une valeur plus positive, en aidant la co-déposition.
- ✓ Beaucoup de composés semi-conducteurs présentent plusieurs phases. La possibilité de formation multi- phase peut conduire à des complications supplémentaires en terme de contrôle de l'électrodéposition.

I.5.2. Principe de la déposition électrochimique

L'électrodéposition peut être mise en oeuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière

courante, il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst [59] détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{M^{z+}/M} = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}$$

Où $a_{M^{z+}}$ et a_M représentent les activités du métal sous ses formes oxydée et réduite au sein de l'électrolyte et dans le dépôt respectivement.

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_I - E_{eq}$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode (η_{exp}) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR_s selon l'équation

$$\eta_{exp} = \eta + IR_s$$

Où R_s : la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence et I , le courant d'électrolyse.

I.5.3. Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation (figure I-08) peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes [60]:

- **Le transfert de masse** : Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal- solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;

2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode- solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
 3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).
- **Le transfert de charge :** Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50 [61]. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux. L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [62]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente [63].

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires [64].
 - **La cristallisation :** Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer. Le processus de la formation du dépôt peut se décomposer en deux processus principaux : la germination et la croissance des germes formés. L'électrocristallisation du métal se produit à l'interface d'un substrat conducteur électronique et d'une solution (conducteur ionique). En général, elle comprend trois étapes:

- i) La formation d'adatoms métalliques, Me adsorbé, sur le même substrat métallique Me, ou sur un substrat S de type différent.
- ii) La formation d'une phase bi- dimensionnelle (2D) et/ou à trois dimensions (3D) après une phase de germination et de croissance de germes.
- iii) La croissance en 3D du dépôt de Me.

Par ailleurs, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées.

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...) [65].

I.5.4. Phénomènes de co-déposition dans l'élaboration des alliages

Théoriquement, l'électrocristallisation d'alliages résulte d'une co- déposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phases. Cependant, certaines conditions d'électrocristallisation favorisent les solutions de métaux réputés insolubles. L'électrocristallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs. Dans certains cas, les alliages électrodéposés peuvent être obtenus avec une finesse de grains pouvant aller jusqu'à une structure amorphe.

Cependant, l'électrocristallisation des alliages est plus complexe à étudier que celle des métaux purs. , les phénomènes de co- déposition sont plus complexes et ne trouvent pas d'explications rigoureuses. A l'heure actuelle, il existe très peu d'études fondamentales concernant les mécanismes de co- déposition et les phénomènes mis en jeu.

En effet, on peut supposer qu'un adatome d'une espèce peut agir comme un inhibiteur ou comme catalyseur pour la réduction du métal de l'autre espèce. Dans le premier cas où la réduction du métal le plus noble est inhibée, on qualifie la co- déposition d'anormale, selon la classification de Brenner [66]. La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de

l'électrodéposition en alliage du groupe d'éléments fer, cobalt et nickel [67-69]. En effet, les lois de la thermodynamique prévoient que les ions métalliques des couples ayant les potentiels les plus élevés réagiront les premiers à la cathode. Cependant, dans la triade du fer, cobalt et nickel, ces lois ne sont pas parfaitement respectées, ce qui caractérise bien la co déposition anormale.

Dans le second cas, la cristallisation d'un métal rend possible la réduction d'un autre métal, qui ne se réduit pas seul en solution, on qualifie alors la co- déposition d'induite. A titre d'exemple, le molybdène ou le germanium peuvent se déposer facilement en présence du fer ou du cobalt. L'exemple le plus connu dans le domaine de semi- conducteur préparé par déposition induite est celui relatif au tellure de cadmium CdTe [70].

I.5.5. Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages

La préparation des métaux et des alliages métalliques ou semi-conducteurs par électrolyse constitue une méthode économique et prometteuse pour le remplacement des techniques physiques dont les dispositifs sont très chers et difficiles à contrôler. D'autre part, les possibilités technologiques (surfaces des panneaux, contrôle de la stoechiométrie) qu'offre l'électrochimie sont plus avantageuse par rapport aux autres méthodes (co-évaporation, pulvérisation cathodique, etc.)

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt engendré (propriétés physico-chimiques et mécaniques) dépendent essentiellement de l'action exercée par la modification des divers paramètres, tels que :

- Le potentiel ou la densité de courant imposés à la cathode,
- La température d'électrolyse,
- Les conditions hydrodynamiques (agitation de la solution),
- La nature du métal à déposer,
- La nature du substrat et son état de surface,
- La nature et la composition du bain,
- Les additifs organiques ou minéraux,
- La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse.

L'effet de chaque paramètre peut être prédit, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se

produire. Au cours d'une électrolyse du genre de celles de notre étude, la cathode peut recevoir non seulement des ions d'une espèce particulière quelconque, mais également des ions de deux ou trois espèces différentes. Le dégagement d'hydrogène qui accompagne le dépôt électrolytique de nombreux métaux en est un exemple important.

La décharge simultanée d'ions hydrogène et des ions métalliques sur une cathode peuvent produire un alliage métal-hydrogène [121]. De tels alliages ne présentent aucun intérêt au point de vue des applications. On doit même s'opposer à leur formation parce qu'ils nuisent aux propriétés mécaniques et physico-chimiques du métal déposé. Par contre, il est extrêmement intéressant d'obtenir des alliages électrolytiques par dépôt simultané de deux ou plusieurs cations métalliques différents, parce que ces alliages permettent de faire varier les propriétés d'un intérêt particulier, comme c'est le cas de notre étude relative à l'électroobtention des alliages de type CuIn, CuSe et CuInSe dans le but de préparer des dépôts semi-conducteurs.

Le dépôt d'ions de nature différente sur une cathode est un problème électrochimique assez complexe. La condition thermodynamique nécessaire pour un dépôt simultané de ce genre nécessite que la différence entre les potentiels de décharge des divers cations déposés simultanément soit faible :

$$E_{dep1} = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 + \eta_1 \quad \text{et} \quad E_{dep2} = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 + \eta_2$$

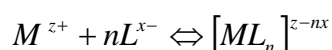
Où η_1 et η_2 représentent les surtensions de réduction des deux systèmes étudiés.

Plusieurs méthodes permettent de rapprocher les potentiels de libération de divers métaux ayant des propriétés électrochimiques différentes :

- ✓ **Concentrations des espèces électroactives en solutions de sels simples :** Un des procédés les plus simple permettant de rapprocher entre eux les potentiels de libération de divers métaux consiste à faire varier les concentration relatives de leurs ions dans le bain d'électrolyse. Le potentiel d'électrode aura une valeur négative d'autant plus grande en valeur absolue que la concentration des ions dans la solution sera plus faible. Pour rapprocher l'un des potentiels de libération des deux métaux, il faut donc réduire la concentration du métal le plus noble et accroître celle du métal le plus négatif. Cependant, ce procédé est utilisé lorsqu'il s'agit d'éléments de potentiels standard peu éloignés l'un de l'autre.
- ✓ **Le courant limite et la décharge simultanée des ions :** On peut déposer simultanément deux métaux différents en utilisant le phénomène du courant limite pour le métal qui est le plus noble. Si en effet, une solution contient deux métaux

inégalement électropositifs, les ions du métal le plus noble commencent à se décharger sur la cathode lors du passage d'un courant faible, dès que le potentiel de l'électrode E_1 atteint la décharge correspondant à ce métal. Si l'on augmente la densité de courant au point de dépasser le courant limite I_{lim1} , alors commencerait la décharge des cations du second métal (le moins noble) vers E_2 avec un courant limite I_{lim2} . La co-déposition des deux métaux se produit alors sous le même régime pour un courant limite qui correspond à la somme des deux courants ($I_{lim} = I_{lim1} + I_{lim2}$) et l'on aura en d'électrolyse, un dépôt d'alliage (fig.I.09). Cependant, la composition de l'alliage dans ce cas n'est pas bien maîtrisable.

- ✓ **La surtension de décharge dans la déposition des alliages :** Un autre procédé pour déposer simultanément des ions différents sur une cathode aussi efficace que le rapprochement des potentiels de libération des métaux différents est basé sur une différence entre les mécanismes de décharge des ions. On sait que certains ions se déchargent à un potentiel voisin du potentiel d'équilibre alors que d'autres nécessitent une surtension plus importante. L'action de certaines substances organiques ou minérales (additifs) peut avoir un effet sélectif considérable sur la surtension de décharge des ions électroactifs.
- ✓ **Potentiel de déposition et rôle des complexes :** La formation de complexes chimiques est un procédé beaucoup plus efficace pour modifier le potentiel de réduction et d'obtenir des alliages électrolytiques. Cette méthode permet de modifier fortement dans le sens négatif le potentiel du métal le plus noble tout en donnant un dépôt de bonne qualité. Dans le cas de la préparation d'un alliage, lorsque les potentiels de réduction des métaux sont très éloignés, le potentiel auquel l'élément le plus noble est déposé, est trop élevé pour les ions de l'élément le moins noble et le processus est généralement contrôlé par la diffusion du premier. Ainsi, les revêtements obtenus sont pulvérulents ou de morphologie dendritique [58]. Dans ces cas, les potentiels individuels doivent être rapprochés à l'aide de tensioactifs, qui peuvent diminuer la vitesse de déposition de l'élément le plus noble tout en ayant un effet négligeable sur l'autre élément. L'autre approche, plus utile, est d'utiliser un agent complexant qui relie les ions de l'élément le plus positif en un complexe stable. L'introduction d'un ligand complexant conduit à la formation d'un complexe:



Où L est le ligand complexant de charge x et n représente le nombre de coordination du complexe formé.

La constante de stabilité d'une telle réaction est donnée par:

$$K = (a_{[ML_n]^{z-nx}}) / (a_{M^{z+}} (a_{L^{x-}})^n)$$

En combinant les équations susmentionnées, l'équation de Nernst devient:

$$E = E^\circ_{(M^{z+}/M)} + (RT/zF) \ln[(a_{[ML_n]^{z-nx}})/(a_{L^{x-}})^n] - (RT/zF) \ln K$$

Cette équation montre que pour les complexes stables, ayant donc une constante de formation K très élevée, le potentiel d'équilibre est considérablement déplacé vers le côté cathodique.

Suite à l'introduction du ligand complexant, la cinétique du processus devra être influencée, d'autant plus que les complexes $(ML_n)^{z-nx}$ participeront à la réaction. Pour la déposition simultanée de plusieurs éléments, le pouvoir complexant de chaque élément doit être connu. Le complexe de l'élément le plus noble doit être stable tandis que pour les autres, le ligand ne doit former que de très peu stables complexes ou simplement ne pas en former.

✓ **Le concept de dépôt sous-tension (underpotential deposition -UPD) :** Lors d'une réaction de réduction électrochimique, un ion métallique en solution est généralement déposé à l'état atomique, quand son potentiel d'électrode est déplacé vers une valeur inférieure à son potentiel de dépôt théorique, déterminé thermodynamiquement. Cependant, il y'a certains cas où l'interaction entre le substrat et le métal à déposer, à savoir, l'interaction substrat- dépôt, soit plus forte que l'interaction dépôt- dépôt. Dans ce cas, les ions métalliques peuvent être déposées à un potentiel plus positif que son potentiel d'équilibre thermodynamique. En somme, la déposition sous-tension est un phénomène par lequel un élément est électrodéposé sur un autre à un potentiel avant d'atteindre son potentiel d'équilibre de Nernst. Cette déposition « anormale » a pour origine, les différences en énergies de liaison inter et intra- éléments accompagnant la réaction.

Par conséquent, lorsque la surface est recouverte de dépôt, la réaction de réduction s'arrête. C'est donc une réaction de surface limitée, offrant un contrôle de couches atomiques. Pour les systèmes où les éléments montrent plus de miscibilité, l'interaction de l'adsorbat avec le substrat peut ne pas s'arrêter à une seule couche atomique, et un alliage de surface est formé. Cette notion peut-être appliquée lors de la déposition simultanée d'un alliage binaire ou même ternaire.

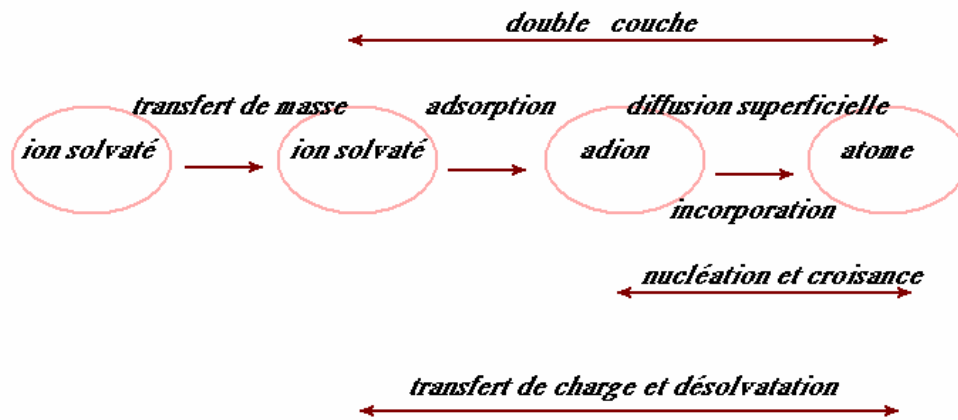


Figure I-08. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [60].

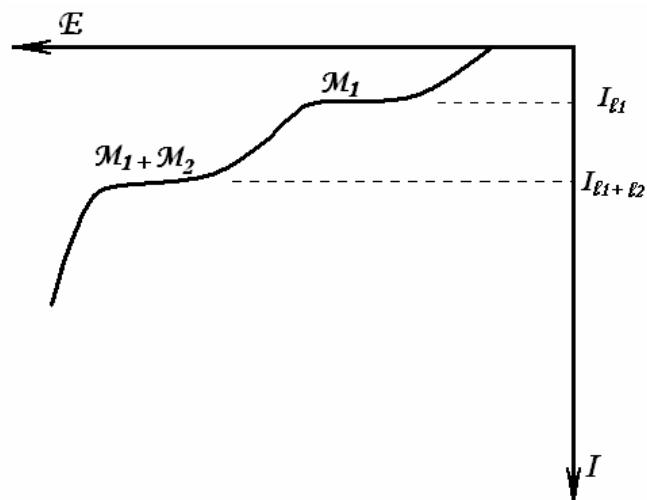


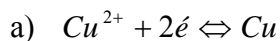
Fig.I.09. Influence du courant limite global dans la déposition électrochimique d'un alliage binaire.

I.6. L'électrodéposition des alliages CuIn et CuInSe₂

I.6.1. Survol de la littérature

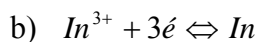
La technique électrochimique de synthèse de matériaux est sensible aux conditions d'électrolyse, telles que la densité de courant, le potentiel de l'électrode, la géométrie de l'électrolyseur, la forme et la disposition des électrodes, la température, la concentration et le pH de la solution. Pour la préparation d'un seul métal, ces paramètres peuvent être facilement optimisée. Toutefois, la co-déposition des alliages binaires et ternaires est assez difficile parce que les conditions favorables pour le dépôt de l'un des métaux ne le sont pas forcément pour l'autre. En outre, la technique d'électrodéposition devient plus compliquée dans le cas des alliages si l'on veut avoir une stoechiométrie quelconque à une épaisseur désirée, comme c'est le cas des composés semi-conducteurs en couches minces où l'épaisseur du dépôt est d'ordre micronique ou submicronique.

Même si quelques succès ont été signalés dans la préparation par électrolyse de composés binaires (CdS [71-74], CdSe [75-79], CdTe [80-83], In₂Se₃ [84], MoSe₂ [85-87], WSe₂ [88-91] etc), la déposition de composés ternaires est encore confrontée à de nombreux problèmes liés au contrôle de la composition de la solution, au potentiel de déposition et à l'acidité du milieu. La complexité de l'électrodéposition du système composé ternaire Cu-In-Se a plusieurs origines. D'une part, les éléments sont très proches chimiquement mais leurs potentiels de dépositions sont sensiblement éloignés (Cu et In). D'autre part, le sélénium (Se) a une importante énergie d'interaction avec le cuivre et l'indium. Pour avoir une idée sur la déposition simultanée de cuivre, d'indium et de sélénium, partons des réactions électrochimiques individuelles de réduction de ces éléments et leurs équations de Nernst correspondantes :



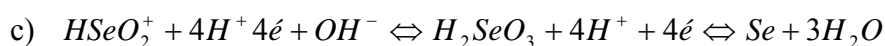
$$E = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{Cu^{2+}}/a_{Cu})$$

$$E = 0.34 + 0.0295 \log(a_{Cu^{2+}})$$



$$E = E_{In^{3+}/In}^0 + \frac{RT}{3F} \ln(a_{In^{3+}}/a_{In})$$

$$E = -0.338 + 0.0197 \log(a_{In^{3+}})$$



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

$$E = 0.74 + 0.0148 \log(a_{HSeO_2^+}) - 0.0443 pH$$

Où : E représente le potentiel d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène, $a_{Cu^{2+}}$, $a_{In^{3+}}$ et $a_{HSeO_2^+}$, les activités des espèces électroactives en solution et a_{Cu} , a_{In} et a_{Se} leurs activités à l'état atomique dans le dépôt.

D'après l'équation de Nernst, les potentiels d'électrode pour le cuivre et le sélénium étant plus positifs que celle de l'indium, on peut prévoir que la déposition de cuivre et de sélénium précède celle d'indium. Pour une déposition simultanée du cuivre, de sélénium et d'indium, la concentration et le pH de l'électrolyte devront être ajustés de telle sorte que les potentiels d'électrodes de tous les éléments individuels soient rapprochés les uns des autres. Pour cela, deux moyens peuvent être utilisés :

1. Une concentration relativement plus élevée de sel d'Indium déplace son potentiel dans le sens positif en le rapprochant de ceux du Cuivre et de Sélénium. La présence du cuivre dans la solution électrolytique favorise le dépôt de Sélénium avec le Cuivre [92]. Les diagrammes de Pourbaix [93] sont souvent utilisés pour fixer les conditions d'électrodéposition préliminaires, notamment, le pH de l'électrolyte. L'électrolyte aqueux utilisé, contient en plus des molécules d'eau (H_2O), des ions hydronium et hydroxyle (H_3^+O et OH^-) et normalement de l'oxygène dissout (O_2).

Le domaine de stabilité de l'eau doit être pris en considération. Il est délimité par les deux réactions électrochimiques suivantes:

- a) $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ dont l'équation de Nernst qui la caractérise est:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}, \text{ qui se réduit, pour } E^0 = 0 \text{ et } P_{H_2} = 1 \text{ at., à :}$$

$$E = -0.059 pH$$

- b) $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$, avec l'équation de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{4} \log \frac{[H^+]^4 P_{O_2}}{a_{H_2O}}, \text{ qui se réduit, pour } E^0 = 1.23V \text{ et } P_{O_2} = 1,$$

$$E = 1.23 - 0.059 pH$$

Les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation de cuivre, d'indium et de sélénium sont présentés séparément sur la figure (I. 10)). Pour obtenir des électrodépôts à l'abri de toute forme de corrosion, les conditions d'électrolyse doivent être fixées de telle sorte qu'il se situe dans leurs domaines respectifs d'immunité.

En superposant les diagrammes de Pourbaix des constituants Cuivre, Indium et Sélénium on constate qu'il existe une plage de potentiel commun d'immunité des trois éléments (zone ombrée ABC de la (Fig.11). Cela indique que le pH de la solution d'électrolyse devrait se situer entre 0,6 et 9,5 et le potentiel de déposition doit de préférence se situer dans cette zone, (entre -0,05 et -0,75 V / ENH).

2. Les considérations sus- mentionnées sont purement thermodynamiques, parce qu'on y' ignore les phénomènes de polarisation et les modifications causées par le déposition simultanée d'un autre élément. Par exemple, une diminution de la concentration d'un ion ne change pas beaucoup le potentiel d'équilibre, mais peut engendrer une polarisation de concentration importante. Ainsi, l'utilisation d'une solution d'électrolytes conduit généralement à la formation de couches poudreuses ou dendritiques, inutilisables dans la plupart des applications pratiques. Pour éviter ce problème, les potentiels de dépôt des constituants (Cu, In et Se) peuvent être rapprochés par l'ajout d'un agent complexant approprié à l'électrolyte. Cette voie, plus sûre, conduit généralement à des dépôts de très bonne qualité [94].

La plupart des travaux publiés sur l'électrodéposition du composé CuInSe_2 ont généralement été réalisés à partir d'une solution aqueuse acide contenant des sels simples aux ions cuivreux ou cuivriques (Cu^{2+} et Cu^+) et d'indium (In^{3+}), le plus souvent des sulfates [95-100] ou de chlorures [101-106].

La source de sélénium souvent utilisée est l'oxyde de sélénium (SeO_2) qui se dissout dans les solutions faiblement acides dans la forme de HSeO_3^- , mais du sélénosulfate de sodium a également été utilisée [107]. Les solutions acides sont utilisées afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde d'indium d'un coté et en raison de la réduction plus aisée des ions HSeO_3^- d'un autre [93].

Bhattacharya [108] a été le premier à électrodéposer le composé CuInSe_2 en couche mince. La solution de déposition contenait des chlorures de cuivre et d'indium, de l'oxyde de sélénium, et du tri-éthanolamine et de l'ammoniaque comme complexants à un pH =1 d'environ. Les films ont été déposés sur des substrats conducteurs du verre enduit d'oxyde

d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$), à un potentiel de $-0,7 \text{ V}$ vs ECS et à température ambiante. La solution a été agitée au cours de la déposition. L'analyse compositionnelle des dépôts n'a pas été effectuée, mais les diffractogrammes des rayons-X des dépôts ayant subi un recuit à 600 C° , pendant une heure et sous atmosphère d'argon, ont montré des réflexions de la phase chalcopirite.

Thou-Jen Whang *et al.* [109] ont modifié quelque peu les conditions de l'étude effectuée par Bhattacharya [108], en travaillant en milieu légèrement moins acide ($\text{pH}=2$) et en évitant l'ajout de l'ammoniaque. En conclusion de leur étude, ils ont noté que les dépôts étaient de qualité moindre et que l'électrolyte manquait de stabilité dans le temps.

Pern *et al.*, [110] ont rapporté l'électrodéposition en une seule étape du composé CuInSe_2 en présence l'éthylène-diamine comme agent complexant et tampon en même temps. Ils ont conclu que la qualité des dépôts était étroitement liée à la concentration de cet additif, qui ne pas devrait excéder 0.125 M .

Oliveira *et al.*, [106] ont étudié la formation du CIS sur du molybdène et sur lui-même par voltamétrie cyclique. Leur électrolyte était à $\text{pH}=2$ et contenait de l'acide citrique, du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, du chlorure d'indium InCl_3 et de l'oxyde de sélénium. En accord avec les autres auteurs [96, 97], la formation de la phase Cu_xSe et sa réaction avec les ions d'indium (In^{3+}) dans la solution a été observée, ce qui conduit à l'assimilation de l'indium dans le film. Contrairement à la plupart des autres études sur l'électrodéposition du CIS à partir des solutions au citrate, ils ont remarqué que la réduction des ions Se^{4+} se faisait à un potentiel plus positif que celui de ions cuivriques, Cu^{2+} , et ont donc suggéré la formation de séléniure de cuivre par co-déposition induite.

Liu *et al.*, [111] ont de leurs part utilisé la méthode d'électrolyse par courant pulsé à partir d'un bain complexé au citrate de sodium. Ils ont avancé que des pulsation de 1 à 9 ms dans la plage de potentiel de -0.55 à -0.75 V/ECS donnait des dépôts stoechiométrique de CuInSe_2 .

Beyhan *et al.*, [112] ont étudié l'influence du benzotriazole, un composé généralement utilisé comme inhibiteur de corrosion du cuivre [], sur les propriétés du couches formées en solution aqueuse contenant des sels de cuivre, d'indium et de sélénium. Le benzotriazole avait une complexation sélective du cuivre, ce qui permettait une co- déposition des trois éléments en solution proche de la stoechiometrie du CIS. D'autres détails importants, notamment la stabilité de l'électrolyte, n'ont pas été évoqués.

Kang *et al.*, [113] ont étudié la déposition du CIS en milieu tampon contenant de l'acide lactique et sa base conjuguée, du lactate de sodium. Les premiers cycles de

voltammétrie cyclique montraient des pics de réduction distincts, montrant qu'une déposition a eu lieu. L'inconvénient majeur de cette option était la stabilité du bain. Sa durée de vie opérationnelle était de 20 jours environ, au delà de laquelle la vitesse de déposition chutait brusquement.

Wellings *et al.*, [114] ont testé la déposition à haute température (150C°) dans un électrolyte à base d'éthylène glycol. Cependant, les dépôts étaient de structure poudreuse et adhéraient très mal au substrat. Ils ont conclu que la déposition en solution aqueuse à température ambiante était préférable à cette option.

Ueno *et al.* [115] puis Sahu *et al.* [116] ont électrodéposé l'alliage Cu-In-Se à partir d'un électrolyte aqueux sans agent complexant.

Saucedo *et al.*, [117] ont étudié par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X, les toutes premières couches de dépôt formées à la cathode dans un bain au sulfate sans complexant. L'électrolyse était arrêtée à des périodes différentes et les dépôts ont été immédiatement analysés. Ils ont constaté que les premières phases formées étaient principalement du sélénium et du séléniure de cuivre Cu₂Se et que les premiers germes de CIS n'ont apparu qu'à partir de 2000 nm d'épaisseur.

Comme une autre approche du problème, certains auteurs [118] proposent de déposer du cuivre et de l'indium (Cu et In), séparément ou simultanément, suivie d'un traitement thermique dans une atmosphère H₂Se mais le processus est difficile à contrôler et nécessite des gaz hautement toxiques.

I.6.2. Position du problème

A notre connaissance, très peu d'études sur la déposition du CIS à partir de complexes au thiocyanate ont été publiées [119-121]. Cela reviendrait probablement au fait de la solubilité limitée des composés simples au cuivre monovalent (Cu⁺) et leur instabilité en solution aqueuse que les sels au cuivre bivalent (Cu²⁺) sont utilisées beaucoup plus fréquemment que les premiers. Les complexes qui ont été utilisés, à ce jour, dans d'électrodéposition de CuInSe₂, n'étaient pas suffisamment forts (K faible) ou n'étaient pas assez sélectifs.

Dans le présent travail, nous avons effectué l'électrodéposition de l'alliage ternaire CuInSe₂ en couche mince sous différentes conditions opératoires afin de comprendre le mécanisme de

dépôt et d'optimiser les conditions d'électrolyse. Pour cela, nous avons utilisé une solution contenant principalement comme agent complexant, le thiocyanate de potassium puis le citrate de sodium à titre de comparaison.

Le thiocyanate forme des complexes stables avec les ions cuivreux pendant que son action sur l'indium est peu marquée. Il est aussi indifférent vis-à-vis du sélénium quoique le processus soit fortement influencé par l'acidité de la solution. Les constantes de stabilité pour les complexes de cuivre et d'indium sont présentées dans le tableau (I.1), ainsi que les constantes de protonation pour SeO_3^{2-} [122]. Les potentiels standard de réduction des complexes de cuivre (I) et d'indium(III) ainsi que pour l'acide sélénourique sont présentés dans le tableau (I.2) [123]

Dans les solutions acides ($3 < \text{pH} < 6,5$) le potentiel d'électrode pour la réduction de SeO_3^{2-} est donnée par l'équation [124] :

$$E^\circ(\text{HSeO}_3/\text{Se}) = 0,778 - 0,0739 \text{ pH} + 0,0148 \log(a(\text{HSeO}_3^-)/a\text{Se}).$$

D'après le diagramme de Pourbaix, le domaine de stabilité du sélénium à l'état élémentaire est assez important en milieu acide mais qui décroît lorsque le pH augmente. L'influence du pH sur la cinétique du processus à l'électrode de la formation du CIS est double : Premièrement, le potentiel d'équilibre du couple $\text{HSeO}_3^+/\text{Se}$ dépend du pH pendant que les potentiels des deux autres couples Cu^{2+}/Cu et In^{3+}/In , ne le sont pas. Deuxièmement, au potentiel de réduction de HSeO_3^+ , la vitesse du transfert électronique diminue quand le pH augmente. Si l'étape déterminante de la stoechiométrie ne dépend pas du potentiel, mais d'une réaction chimique associée par exemple, la qualité du dépôt obtenu sera meilleure avec une inhibition de la réaction électrochimique.

D'autre part, lorsque le pH augmente, le potentiel d'électrode de Sélénium se rapproche de ceux du Cuivre et d'Indium mais en même temps, elle conduit à la précipitation des ions d'indium sous la forme d'un hydroxyde. Pour être à l'abri du phénomène de précipitation de l'hydroxyde d'indium en cas de milieu alcalin et du dégagement d'hydrogène en cas de milieu acide, nous avons utilisé un électrolyte légèrement acide (pH de 4.5).

La synthèse électrochimique des composés semi-conducteurs ternaires a été effectuée par deux voies principales : la déposition directe et en une seule étape de l'alliage ternaire, ou la synthèse d'un alliage métallique binaire Cu-In, suivie d'une sélénisation par voie physique (évaporation de sélénium sous vide). Le traitement thermique permet en général d'arriver à la stoechiométrie du composé (CuInSe_2).

Les résultats de l'étude seront détaillés dans les troisième et quatrième chapitres de cette thèse.

Réaction	LogK
$\text{Cu}^+ + \text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{CuCNS}$	12.70
$\text{Cu}^+ + 2\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CNS})$	11.00
$\text{Cu}^+ + 3\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CNS})_3^{2-}$	11.60
$\text{Cu}^+ + 4\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CNS})_4^{3-}$	12.02
$\text{In}^{3+} + \text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{CNS})^{2+}$	02.60
$\text{In}^{3+} + 2\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{CNS})_2^+$	03.60
$\text{In}^{3+} + 3\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{CNS})_3$	04.60
$\text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^-$	08.30
$\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3$	10.90

Tableau I.1: constantes de stabilité des cations de cuivre et d'indium et de protonation de l'oxyde de sélénium [122].

Réactions électrochimiques	E°(mV/ECS)
$\text{CuCNS} + \text{é} \rightarrow \text{Cu} + \text{CNS}$	-443.0
$\text{Cu}(\text{CNS})_4^{3-} + \text{é} \rightarrow \text{Cu} + 4\text{CNS}^-$	-513.0
$\text{In}(\text{CNS})^{2+} + 3\text{é} \rightarrow \text{In} + \text{CNS}^-$	-593,0
$\text{In}(\text{CNS})_2^+ + 3\text{é} \rightarrow \text{In} + 2\text{CNS}^-$	-613,0
$\text{In}(\text{CNS})_3 + 3\text{é} \rightarrow \text{In} + 3\text{CNS}^-$	-633,0
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{é} \rightarrow \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-709,0
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{é} \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 497,0

Tableau I.2: Potentiels standard de réduction de complexation de cuivre, d'indium et de sélénium [123].

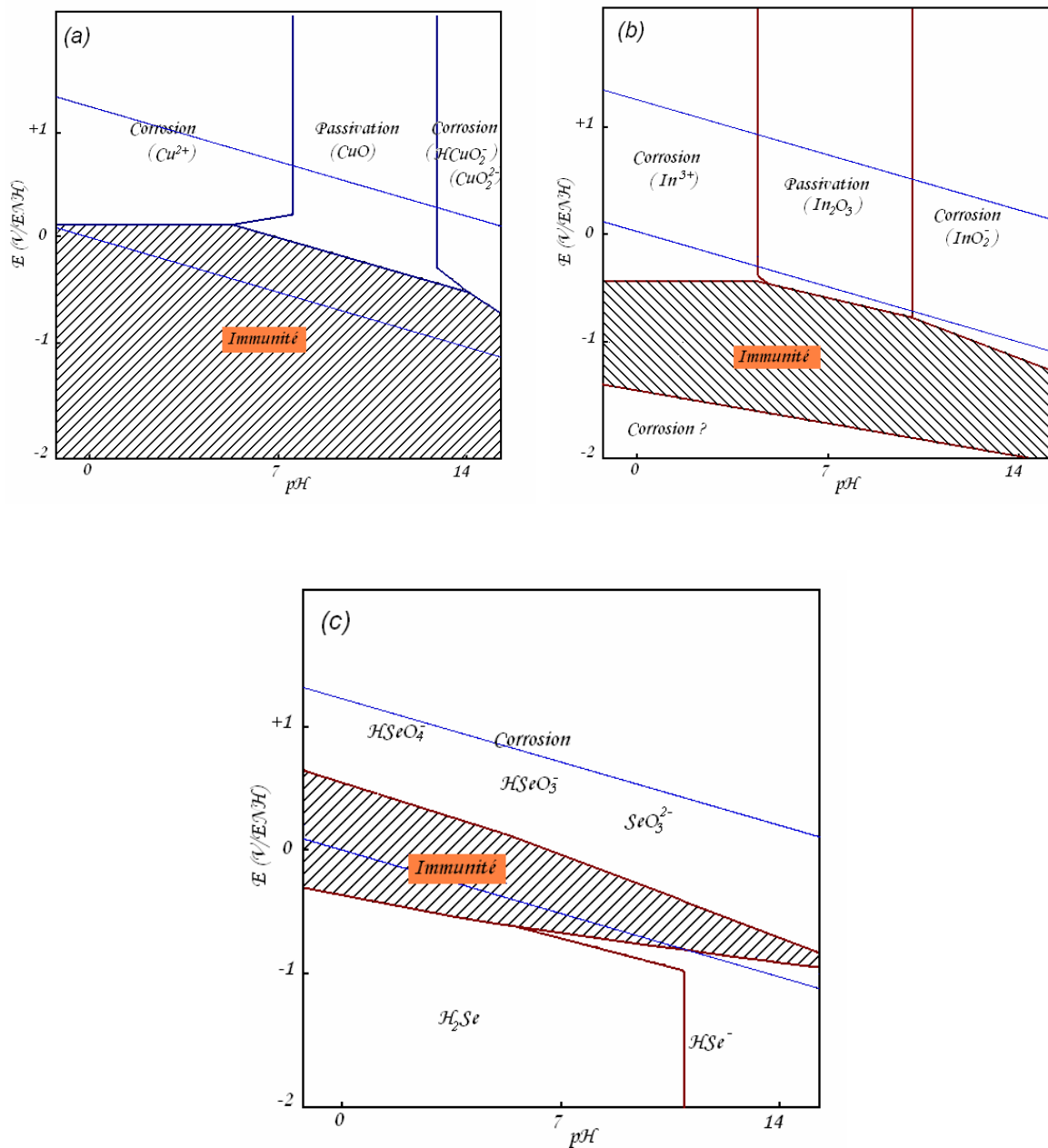


Fig.I.10. Domaines de corrosion, de passivation et d'immunité du cuivre, de l'indium et du sélénium à 25 C°. Figures déduites des diagrammes E- pH de Pourbaix [93].

Cuivre (a), Indium (b) et Sélénium (c).

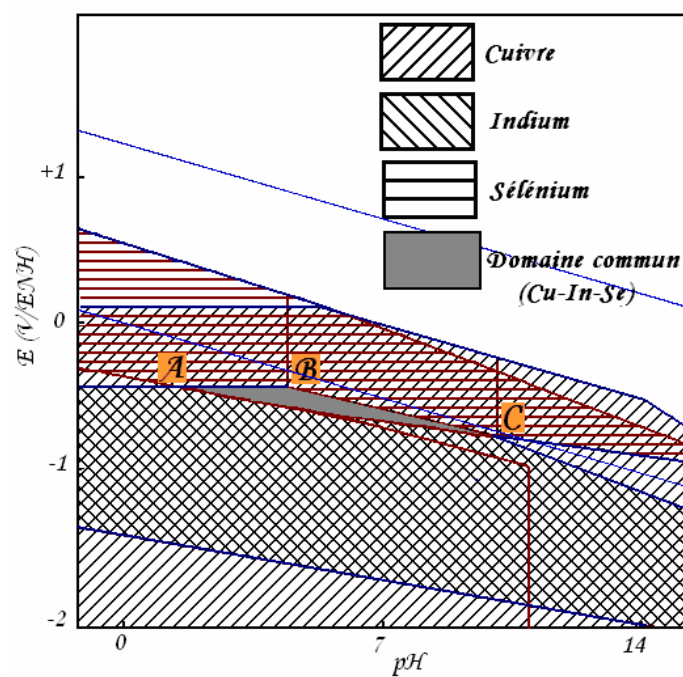


Fig.I.11. Domaines d'immunité superposés du cuivre, d'indium et du sélénium, déduite de la figure (I. 10)

Chapitre II

II. Techniques et conditions expérimentales

II.1. Conditions expérimentales

Ce second chapitre présente une revue générale de description des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons.

II.1.1. Electrodes

Dans la première partie, lors des essais préliminaires par la cellule de Hull, les cathodes étaient des plaquettes de laiton laminé (CuZn-37/F38) contenant 63,5 % de cuivre environ et l'anode une lamelle d'acier inoxydable de 35x 3 mm. Les expériences de déposition de cuivre, de l'indium, du sélénium et de leurs alliages ont été effectuées à l'aide de fines lamelles de platine et de molybdène de 1 cm² ou des électrodes substrat de verre recouvert molybdène de 2 cm².

Pour l'étude électrochimique, nous avons utilisé un système à trois électrodes dont les caractéristiques sont les suivantes :

a) Electrode de travail

Certaines expériences ont été réalisées avec une électrode en lamelles de platine de 1 cm² de surface. Pour D'autres, notamment pour l'étude cinétique, un disque de platine de section égale à 0.07 cm² a été monté sur l'électrode tournante.

L'électrode à disque tournant (fig.II.1), est constituée d'un disque métallique horizontal immergé dans l'électrolyte et animé d'un mouvement de rotation autour de son axe vertical.

Cette rotation provoque une aspiration du liquide depuis le fond de la cellule vers l'électrode. A la surface de celle ci s'établit une couche hydrodynamique dans laquelle l'électrolyte est animé d'un mouvement à la fois tangentiel et radial provoquant son injection du centre vers le bord de l'électrode.

Afin d'obtenir des tracés reproductibles, l'électrode est avant chaque électrolyse, polie mécaniquement sous circulation d'eau sur papier émeri (grade 600).

b) Electrode auxiliaire (contre électrode)

La contre électrode utilisée était une lamelle ou un fils de platine de section connue, selon le cas de l'étude, de surface importante devant celle de l'électrode de travail. Elle est placée parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne distribution du courant. Sa

grande surface est justifiée par l'élimination des problèmes délicats de positionnement de l'électrode de référence dans la cellule d'électrolyse. En effet, les lignes de champ électrique, dans ce cas, sont très concentrés au voisinage de l'électrode de travail et la résistance de l'électrolyte R_e se trouve ainsi localisée au voisinage immédiat de celle-ci ; à ce moment R_e reste pratiquement indépendante de la position de l'électrode de référence dans la cellule. En pratique, ceci se vérifie bien dans les électrolytes conducteurs, mais le positionnement de l'électrode de référence devient plus délicat dans les électrolytes plus résistifs.

En plus de la localisation de la résistance R_e , une grande surface de la contre électrode présente l'avantage d'être traversée par une très faible densité de courant correspondant à une polarisation minimale [125].

c) Electrode de référence

Selon l'électrolyte retenu, l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCL (ECS) dont le potentiel est de 242mV/ENH à température standard ou au sulfate de mercure (II) saturée en K_2SO_4 . Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution.

II.1.2. Electrolytes

II.1.2.1. Solutions de préparation du substrat en molybdène (Mo) avant dépôt

- a) **Décapage chimique** : Solution légèrement alcaline à base d'hexa cyanoferrate de potassium : $K_3Fe(CN)_6$ pendant 2 -3 secondes puis rinçage à l'eau bi- distillée.
- b) **Dégraissage chimique** : Solution alcaline à base de Silicate et de Carbonate de sodium en présence d'un additif organique (Butyne-diol 1,4).
- c) **Dégraissage électrolytique** : Une solution aqueuse industrielle DE51 fournie gracieusement par BCR industries, Ain El Kebira (Sétif). Elle est utilisée à raison de 65 g/l à densité de courant cathodique de 5 A/dm² pendant 2 minutes. L'anode est en acier inoxydable.
- d) **Activation** : Solution aqueuse à base d'acide chlorhydrique HCL 10 %.

II.1.2.2. Solutions de déposition

- a) **Electrolyte au citrate** : Les solutions que nous avons utilisées pour la déposition en milieu complexé au citrate étaient à base de sulfate de cuivre, de sulfate de potassium, de chlorure d'indium et d'oxyde de sélénium. Le pH a été fixé à 1,5.
- b) **Electrolyte au thiocyanate** : Le second type de solutions utilisé dans notre étude était de type légèrement acide complexé au thiocyanate (KSCN). Trois formulations ont été retenues : la première contenait essentiellement des sels de cuivre (I) ou cuivre (II) selon le cas, du chlorure d'indium ; la seconde un sel de sélénium (acide sélénique, SeO_2) et la troisième contenait les trois composants à la fois.

La préparation de cet électrolyte est assez délicate à l'image de l'électrolyte au cyanure de potassium et nécessite des précautions d'usage. Le complexant thiocyanate de potassium doit être dissout dans de l'eau déminéralisé avant d'ajouter les autres sels [58].

II.1.3. Cellules

a) Cellule thermostatée

La cellule d'électrolyse utilisée, d'une capacité de 75 ml d'électrolyte (fig.II.2) est un cylindre de verre formé de deux parois entre lesquelles circule de l'eau thermostatée, maintenant la température de la solution à étudier constante à 0.2 C° près. Un couvercle de verre réduit l'évaporation de l'électrolyte, tandis qu'un barbotage d'azote rend inerte l'atmosphère de la cellule.

b) Cellule de Hull

Dans le cas des couches minces CuIn (CI) et CuInSe₂ (CIS), la brillance n'est pas une caractéristique recherchée mais plutôt un dépôt uniforme et non brûlé sur une gamme d'intensité étendue. Le dispositif expérimental que nous avons réalisé et utilisé pour notre étude est composé de la cellule de Hull de faible capacité (50ml) munie d'une contre électrode en acier INOX.

Il y a quelques dizaines d'années, un électrochimiste américain, Hull [126] a mis au point cette cellule d'électrolyse qui rend de précieux services pour l'étude rapide des bain et dont l'emploi tend à se généraliser. Pendant longtemps, l'on s'est limité à étudier l'influence de la densité de courant et le comportement des bains lorsque ce facteur varie, en opérant une série

d'électrolyses et en faisant varier la densité de courant d'une expérience à l'autre. L'idée maîtresse de Hull est d'utiliser un appareillage tel que l'on produit un dépôt électrolytique avec une densité de courant qui varie d'une façon continue d'un bout à l'autre de la cathode.

Ainsi avec un seul essai, l'on arrive à remplacer toute la série d'expériences de jadis.

La cellule a la forme indiquée sur la figure II.3. La cuve, dont ABCD est la section, est située contre la face AB, la cathode contre la face CD.

Ainsi la densité de courant varie d'une façon continue de C (minimum) à D (où elle est au maximum). Les intensités locales, en un point de la cathode peuvent être calculées approximativement, pour une capacité usuelle de 267 ml, de la façon suivante :

$$i_c = I(5,1019 - 5.2401 \cdot \log x)$$

Où : i_c : densité de courant cathodique en A/dm², I : intensité totale du courant en Ampères et x : distance en cm depuis le point considéré jusqu'au bord de la cathode où l'intensité est maximale.

Il est évident que le tout premier renseignement que donne l'appareil est relatif au pouvoir couvrant du bain. La seconde indication est celle de la densité de courant maximale utilisable. Mais l'intérêt majeur de cet appareil est la détermination des densités de courant qui correspondent à l'obtention de dépôts brillants et c'est pour l'étude de bains brillants leurs contrôle que la cellule de Hull rend de précieux services.

c) Cellule de Haring-Blum

Le pouvoir de pénétration est défini comme étant la propriété que possède un bain de déposer uniformément du métal même dans les parties en creux d'une pièce déterminée.

La cellule de Haring qu'on a utilisée pour effectuer des mesures du pouvoir de pénétration contient deux cathodes dont l'une se trouve à une distance de l'anode cinq fois inférieure à l'autre, tandis que l'anode est placée entre les deux cathodes (Fig.II.4).

Dans la formule de Haring-Blum [127], le pouvoir de pénétration est évalué d'après l'équation suivante :

$$Thp = \frac{K - \frac{M_n}{M_f}}{K} 100\%$$

Où K : représente le rapport des distances des deux cathodes à l'anode. ; M_n : quantité du métal déposé sur la cathode la plus proche de l'anode et M_f : quantité déposée sur la cathode la plus éloignée.

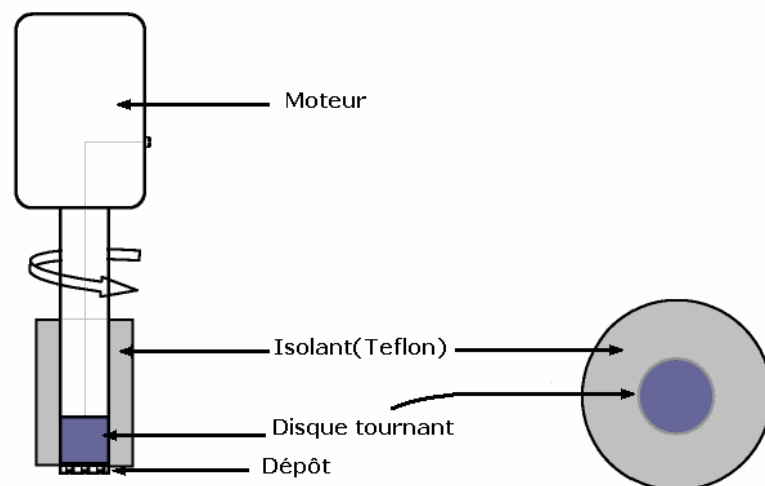


Figure II-1: Dispositif expérimental de l'électrode à disque tournant

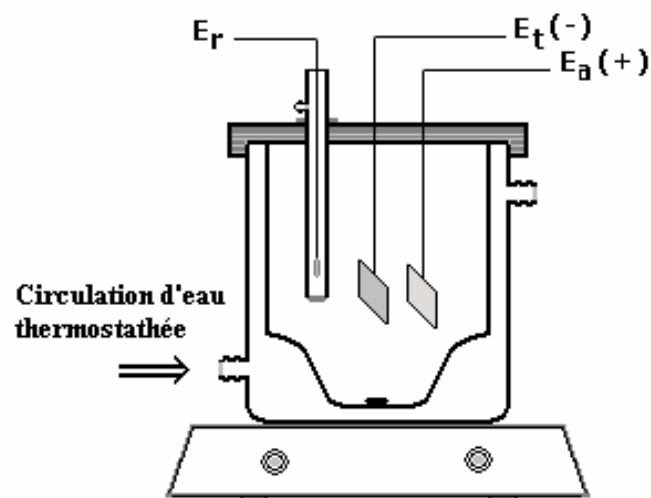


Fig.II.2 Cellule thermostatée d'électrolyse et disposition des électrodes pour la préparation du dépôt électrolytique.

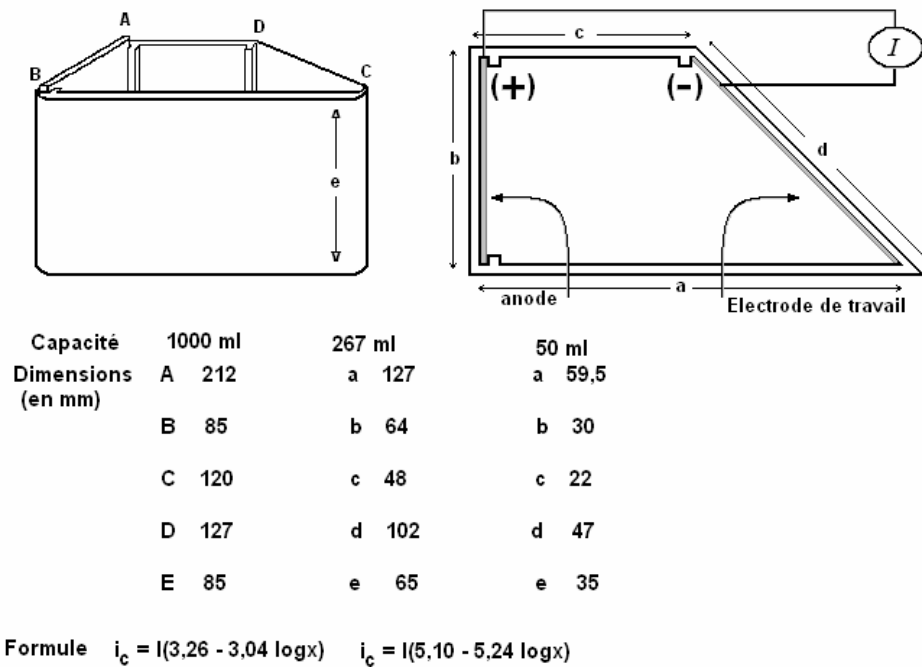


Fig.II.3. La cellule de Hull avec les dimensions en mm pour différentes capacités [126].

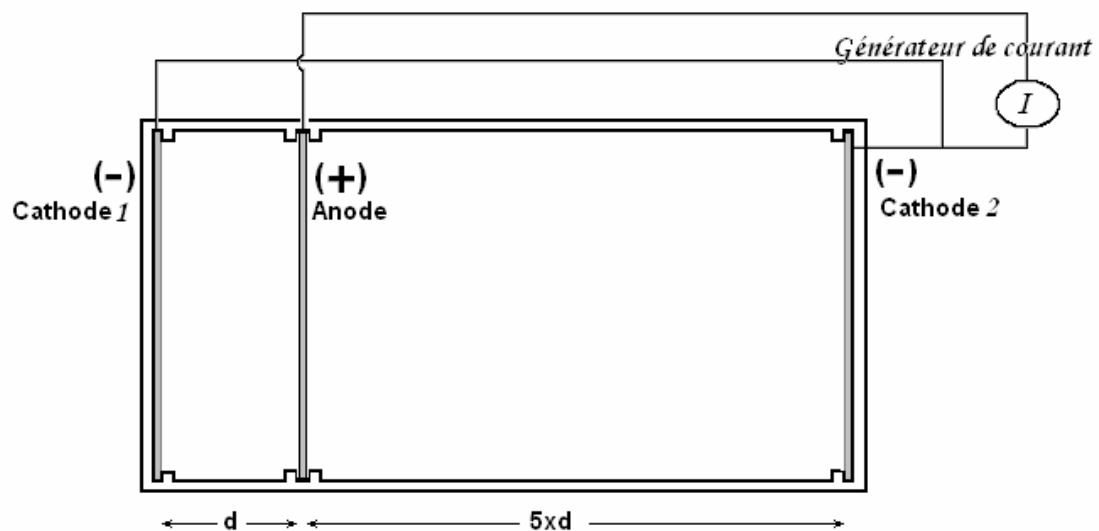


Fig.II.4. Placement des électrodes dans la cellule de HARING et BLUM [127]

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 Méthodes de caractérisation du bain

a) Détermination du rendement

Les mesures de rendement effectuées dans ce travail ont toutes été réalisées en utilisant une régulation galvanostatique.

Si A et Z représentent respectivement la masse molaire du métal (ou du composé), z la valence et F la constante de Faraday (96500c), la masse du métal théoriquement déposée pour une intensité I du courant traversant la cellule d'électrolyse pendant le temps t est d'après la loi de Faraday :

$$m_t = \frac{A}{Z.F} I t$$

L'électrode de travail subit avant chaque électrolyse une série de traitements (acétone, activation à l'acide chlorhydrique 10%, rinçage à l'eau bi distillée).

Après l'électrolyse, elle est rincée, séchée puis pesée par microbalance électronique. On obtient ainsi la valeur de la masse réelle m_r du métal déposé à la cathode.

Le rendement en courant cathodique se calcule selon l'expression :

$$R_c = \frac{m_r}{m_t} 100\%$$

b) Détermination du pouvoir de pénétration (ThP)

En galvanotechnique, on utilise souvent l'expression de pouvoir de pénétration (Throwing Power) qui sert à distinguer la tendance d'un bain à fournir un dépôt d'une épaisseur constante malgré une géométrie non uniforme. On essaie généralement d'obtenir le plus faible écart possible entre l'épaisseur maximale et l'épaisseur minimale afin d'éviter une attaque corrosive préférentielle dans les parties peu protégées.

Le pouvoir de pénétration peut être évalué par la cellule de Haring-Blum en utilisant la formule susmentionnée (II.1.2) ou bien par la cellule de Hull d'après Watson [128] en utilisant l'expression de Field [129].

$$Thp = \frac{(P - M)}{P + M - 2} 100\%$$

Où P représente le rapport de densité de courant de deux points choisis le long de la cathode et M le rapport des épaisseurs du dépôt correspondant à ces points.

Pour le cas de dépôts de faibles épaisseurs, l'expérience nous a montré que la seconde méthode est plus rapide et plus fiable.

c) Détermination de l'épaisseur et de la polarité des dépôts par la méthode STEP (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential)

L'épaisseur du métal déposé à partir d'un bain dépend non seulement de la densité de courant locale, mais également du rendement du processus qui lui-même est influencé par les autres conditions locales d'électrodéposition. Elle est déterminante en ce qui concerne ses propriétés d'utilisation (propriétés physique et physicochimiques pour les semi-conducteurs ou tenue ultérieure de l'objet traité vis à vis de la corrosion et de l'usure pour les couches métalliques. Elle détermine également son aspect de surface (brillance, micronivellement, .. etc.). On a donc été amené à effectuer des séries de mesures de la répartition du dépôt et parallèlement, la répartition du courant.

Pour étudier l'évolution de l'épaisseur des dépôts et déterminer simultanément les polarités des couches de cuivre et d'indium et la différence de potentiel entre elles ainsi que la dépendance de la composition des alliages des conditions d'électrolyse, notamment le potentiel appliqué, nous avons utilisé la technique coulométrique dite STEP test (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential) de Harbulak [130] à l'aide d'un montage réalisé au laboratoire de corrosion de l'Académie des Sciences de Bulgarie par Dobrev *et al.* [131]

Cette méthode (fig.II.5) consiste à placer l'échantillon en anode ($S = 0.08 \text{ cm}^2$) ; la cellule en Titane (VTI-O, Russie) joue le rôle de cathode, l'électrode de référence (Ag/AgCl) mise en contact avec un électrolyte choisi de façon à assurer un rendement anodique égal à l'unité.

L'appareil utilisé (Helmut Fisher, Allemagne) mesure le temps de dissolution et s'arrête automatiquement par changement brusque du potentiel [132]. Le courant et la surface sont fixés constants et l'agitation est assurée par une pompe spéciale reliée à la cellule.

L'épaisseur est mesurée par l'évaluation de la charge Q nécessaire à la dissolution anodique de la couche métallique pour une surface déterminée. Les tracés (E, t) sont réalisés à l'aide d'une table traçante puis convertis en (E, e).

Les alliages obtenus à différents potentiels, présentent dans un électrolyte approprié (non passivant) et sous un courant anodique moyen, le comportement électrochimique des dépôts

dépend de leurs compositions et de leurs épaisseurs. Lorsque la couche externe est dissoute, le potentiel affiché sera celui du substrat (ou de la couche sous-jacente en cas de multicouches). Dans notre cas, on a utilisé une lamelle de platine comme substrat.

II.2.2 Mesures électrochimiques

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/ électrolyte, ce qui est le cas en électrodéposition des métaux et de leurs alliages, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la voltampérométrie, la chrono-potentiométrie, la chrono-ampérométrie, etc. Ces techniques permettent de recueillir de précieuses informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants tels que la déposition de semi-conducteurs) ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon (STEP test). Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) fait partie.

Les deux types de mesures voltampérométriques, stationnaires et transitoires sont donc complémentaires et ont été utilisées dans le présent travail.

a) Voltampérométrie cyclique

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse.

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (fig.II.6) entre deux limites choisies (E_{inf} et E_{sup}) selon la relation suivante:

$$E(t) = E_i \pm v.t$$

Avec $v = dE/dt$ où v représente la vitesse de balayage dans la zone comprise entre E_{inf} et E_{sup} .

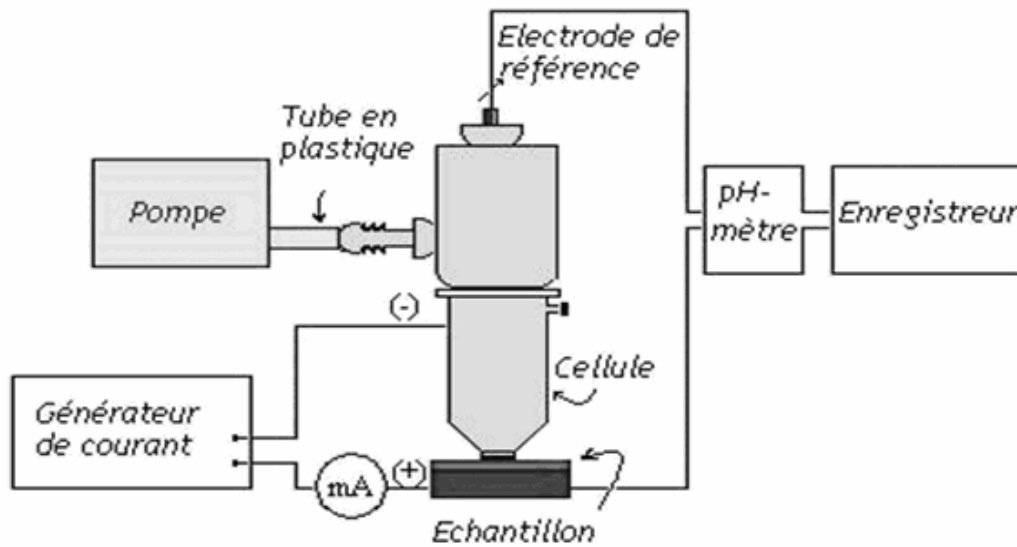


Fig.II.5. Montage de la méthode de détermination de l'épaisseur et de la polarité des dépôts – STEP test de Harbulak [130]

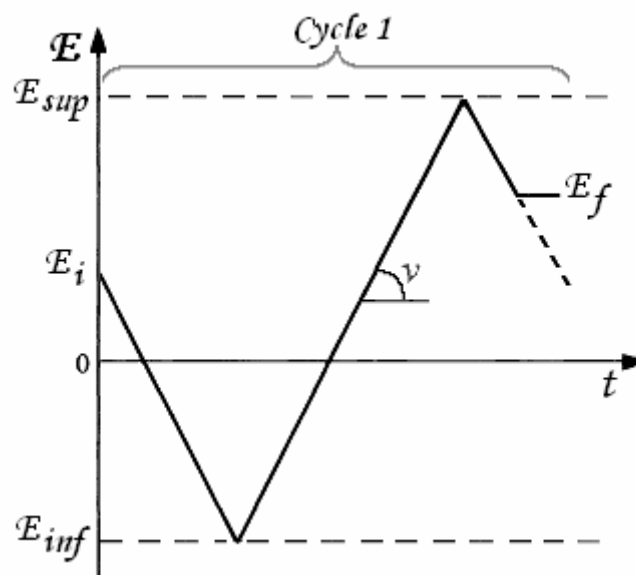


Fig.II.6. Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique. La vitesse de balayage est $dE/dt = v$

Le tracé de ces courbes est d'autant plus intéressant que la vitesse de la formation de dépôt est proportionnelle à la densité de courant. Ces courbes permettent donc de relier directement la vitesse de la réaction au potentiel de l'électrode et nous renseigner d'une manière rapide sur toute modification à l'interface électrode- électrolyte. Elles permettent de préciser le degré de réversibilité des systèmes rédox étudiées [133] et de déterminer dans certains cas, le mécanisme à l'électrode notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons, ainsi que les constantes de vitesse de certaines réactions électrochimiques trop rapides. Elle permet également de déterminer l'épaisseur du film électrodéposé par intégration des pics d'oxydation ou de réduction du système.

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures dites « voltampérogrammes » ou courbes de polarisation.

La figure (II.7) illustre des exemples typiques de courbes de polarisation stationnaire, sans polarisation de concentration ou potentiodynamique présentant un pic de réduction de l'espèce électroactive.

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode|solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, soit :

$$I = I_c + I_f = dQ_c / dt + dQ_f / dt$$

Avec I , le courant total, I_c et I_f les courants capacitif et faradique, Q_c et Q_f , les charges capacitive et faradique et t le temps.

Le courant faradique revêt différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. En fonction de la forme de sa dépendance en la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration en l'espèce électroactive et l'aire de l'électrode. Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est usuellement normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant $i=I/A$.

Dans ce travail, toutes les mesures sont normalisées par rapport à l'aire géométrique de l'électrode et la densité de courant est exprimée en mA/cm².

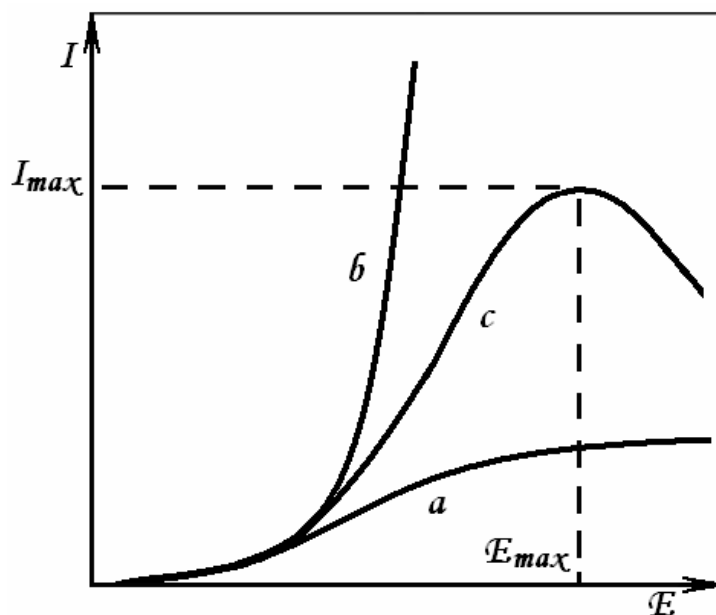
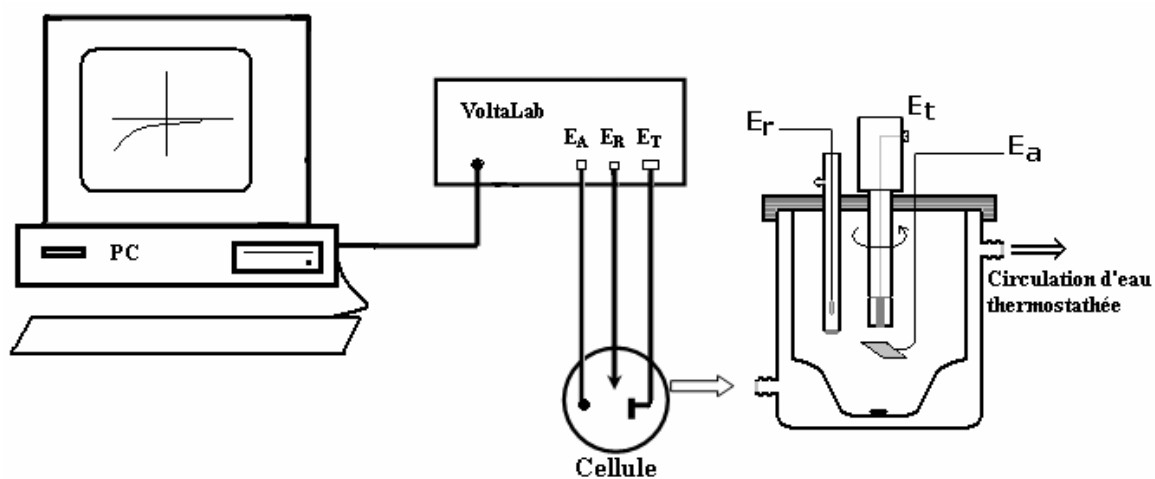


Fig.II.7. Courbes de polarisation [205]: Etat stationnaire (a), Sans polarisation de concentration (b), et Potentiodynamique (c).



FigII.8. Montage électrochimique : Potentiostat-Galvanostat « VoltaLab » piloté par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée double enveloppe.

Le dispositif que nous avons utilisé est soit un montage potentiodynamique classique à trois électrodes constitué d'un potentiostat de type PJ 120-1 Tacussel commandé par un pilote de type PiloVit-Num et d'un enregistreur de type TGM-Sefram ou bien dans certain cas une chaîne électrochimique composée d'un potentiostat- galvanostat VoltaLab Z301 commandé par un logiciel VoltMatser (fig.II.8). les deux dispositifs offrent la possibilité d'effectuer un tracé direct de la courbe de polarisation (I, E) où la tension mesurée est automatiquement débarrassée du terme de la chute ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Critères d'analyse et de discrimination des différents systèmes en voltamétrie

Les caractéristiques de la courbe (I, E) résultante dépendent du mécanisme réactionnel des espèces électroactives en présence.

L'évolution des pics cathodiques et anodique pouvant apparaître sur l'allure du voltamogramme en fonction de la vitesse de balayage peuvent renseigner sur ce mécanisme:

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic (E_p) est un transfert de charge contrôlé par la diffusion
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe dont la cavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log v)$ est une droite, de pente nulle, la réaction à l'électrode n'est rapide ou de pente non nulle et égale à $-30/\alpha n$ (mv), il s'agit d'un transfert lent.
- Si $E_p = f(\log v)$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ une droite, ceci implique que le processus est semi-rapide. Dans ce cas, on note pour un processus régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

b) Voltampérométrie hydrodynamique

En électrochimie, on est amené parfois à utiliser une électrode de travail en mouvement dans la solution à analyser. C'est le cas de l'électrode tournante à disque (fig. II.1). Elle est constituée d'une lame métallique horizontale immergée dans l'électrolyte et animée d'un

mouvement de rotation autour de son axe vertical [134]. Elle présente l'avantage absolument unique de permettre un contrôle de vitesse de transport de masse. Ce contrôle est réalisé par la vitesse de sa rotation, assurant le transfert convectif des réactifs et des produits de la solution vers l'électrode. Les vitesses de transfert de masse à l'électrode sont beaucoup plus grandes que celles résultant de la diffusion naturelle et l'intérêt de cette technique réside dans le fait que l'état stationnaire est atteint rapidement et que les mesures (courant limite par exemple) peuvent être effectuées avec une bonne précision [59,135]. Cette technique hydrodynamique, pour laquelle les équations hydrodynamiques ont pu être résolues de façon rigoureuse, permet la caractérisation des processus électrochimiques (mécanismes et cinétique) aux électrodes. Levich a établi une formule donnant l'intensité du courant limite de diffusion. L'utilisation d'une électrode tournante entraîne une convection forcée; on parle alors de systèmes hydrodynamiques. La façon la plus simple de décrire les systèmes convectifs repose sur la notion de couche de diffusion. Cette notion suppose que la convection maintienne la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle que l'on a au sein de la solution, jusqu'à une certaine distance de l'électrode (couche limite de diffusion) [136].

A l'intérieur de la couche de diffusion, on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et que le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion. Il s'agit maintenant de déterminer le courant de diffusion passant à travers la couche de diffusion et d'étudier son évolution en fonction de l'épaisseur de cette couche par le moyen de l'électrode tournante. Le courant mesuré sur l'électrode tournante "courant de Levich" I_L s'exprime par la relation suivante:

$$i_L = 0,62nFACD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (I.1)$$

Où: n représente le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydoréduction, F la constante de Faraday qui est égale à 96500 C, A la surface active de l'électrode tournante au contact de l'électrolyte, C la concentration de l'espèce en solution, D le coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans la solution, ν la viscosité cinématique du solvant et ω la vitesse angulaire de l'électrode.

L'épaisseur de la couche de diffusion est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode:

$$\delta_d = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$$

L'équation (I.1) montre que le courant est proportionnel à la vitesse de rotation de l'électrode. On peut vérifier cela en traçant $1/i_L = f(1/\omega^{-1/2})$. Une droite qui passe par l'origine confirme un

régime diffusionnel. Dans le cas contraire, des phénomènes secondaires au niveau de l'interface métal- électrolyte interviennent.

II.2.3. Imagerie électronique et Analyse chimique

a) Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) avec ses modes d'imagerie et d'analyse chimique par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des dépôts en couches minces [137]

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit, poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Les électrons secondaires sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (celui-ci absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons), associé à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement constitué de :

- un canon à électrons,
- une colonne maintenue sous vide secondaire,
- un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs,
- une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions,
- des détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon,

- un système de visualisation d'images.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive (ajustable de 0.5 à 45 kV) par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons.

A la sortie du canon, le faisceau d'électrons primaires est guidé le long de la colonne par un système de lentilles condensatrices (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'«objectif», permettant de réduire sa taille. Enfin, des bobines défectrices déplacent le spot du faisceau électronique à la surface de l'échantillon.

Le MEB dont dispose le centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse (CMEBA) de l'université Rennes1 (France) et qui nous a servi à caractériser nos électrodépôts est un JOEL 6301F avec un grandissement pouvant atteindre 100000 fois.

b) Microanalyse aux rayons X

Lorsque le microscope électronique à balayage est couplé à un système de microanalyse (MEB /EDX), il fournit encore des informations qualitatives sur la composition chimique d'un objet solide sans le détruire. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 30 keV.

Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, ce dernier est dans un état excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons X. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies, dont les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents.

La détection des rayons X se fait soit en fonction de la longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy) soit en fonction de l'énergie (EDS, spectrométrie à dispersion d'énergie) des rayons X. La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. Les détecteurs de type EDS sont des semi-conducteurs (Cristal de Silicium dopé au Lithium

en surface). Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique.

Pour l'analyse compositionnelle des électrodépôts, nous avons utilisé la technique EDS à l'aide d'un détecteur « Oxford Link Pentafet » guidé par logiciel « Inca » et couplé à un microscope à balayage JOEL 6400.

II.2.4 Spectroscopie de diffraction des rayons- X (DRX)

L'étude des propriétés structurales des matériaux élaborés, sous forme de couches minces requiert nécessairement l'emploi de la technique de diffraction de rayons X. C'est une technique d'analyse structurale non destructive présentant une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances inter- atomiques (0.2-2 Å). Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation « ex-situ » des dépôts en couches minces et permet d'avoir des informations sur la cristallinité des dépôts ainsi que leurs directions de croissance cristallographiques.

Principe de la diffraction

Le principe de la méthode est basé sur l'utilisation un rayonnement X monochromatique produit par un générateur à anti-cathode en cuivre. L'anti- cathode est excité par une tension optimale d'émission de 20 à 45 kV.

Lorsque les rayons X arrivent sur un cristal, ils provoquent une accélération du mouvement des électrons. Ces derniers, à l'image d'une antenne, émettent des rayonnements X de même longueur d'onde que le rayonnement incident. Ce phénomène est appelé diffusion cohérente [138]. Les rayons X sont émis dans toutes les directions et par tous les atomes. Les ondes diffusées sont susceptibles de s'ajouter ou de se retrancher, selon leurs phases. Pour qu'il y'ait diffraction dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles du cristal diffusent un rayonnement en phase avec cette direction.

En admettant que la partie irradiée de l'échantillon contienne un très grand nombre de cristallites, il existe toujours des incidences particulières θ par rapport aux plans réticulaires (hkl) d'une famille donnée, où toutes les ondes émises dans certaines directions sont en phase et s'ajoutent. Le résultat des superpositions de ces ondes constitue le phénomène de diffraction des rayons X par le cristal.

Si λ est la longueur d'onde du rayonnement, d_{hkl} , la distance inter- réticulaire des plans, les incidences particulières sont celles pour lesquelles l'angle θ du rayon incident avec les plans réticulaires vérifie la relation de BRAGG [138]

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où n étant un nombre entier représentant l'ordre de diffraction pour une famille de plans parallèles.

Cette formule est vérifiée par la différence de marche des rayons (I) et (II) formant un même angle θ avec les plans réticulaires (fig.II.11):

$$HN + NK = 2MN \sin \theta = 2d \sin \theta$$

L'extension de l'application de la diffraction des rayons X aux couches minces n'est pas chose aisée du fait que les dépôts fins produisent en générale un faisceau diffracté ayant une intensité insuffisante pour être enregistrée. De ce fait, les pics de diffraction du film mince, à défaut d'une épaisseur suffisante, requièrent de plus grandes puissances d'excitation du tube de rayons X. L'ambiguïté de l'identification des phases cristallines au sein des dépôts en couches minces a été signalée depuis déjà quelques décennies par Balluffi *et al.* [139]

Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure (II.12), c'est un dispositif à deux cercles. Il comprend :

- un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur de rayons X.
- un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur de photons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur de photons X, ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incident. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre coups) en fonction de 2θ .

La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération. Deux matériaux sont très utilisés le cobalt et le cuivre. Pour le cuivre, on utilise la raie $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, et pour le cobalt, la raie $K_{\alpha} = 1,7909 \text{ \AA}$.

Dans la présente étude, les rayons- X ont été produits à partir d'une source de radiation à anti-cathode en cuivre avec un tension d'accélération de 30 kV et un courant de 40 mA. Les phases cristallographiques en formation ont été suivies par la méthode de diffraction rasante des rayons X (glancing angle X-ray diffraction- GIXRD) avec un faisceau incident de 2θ .

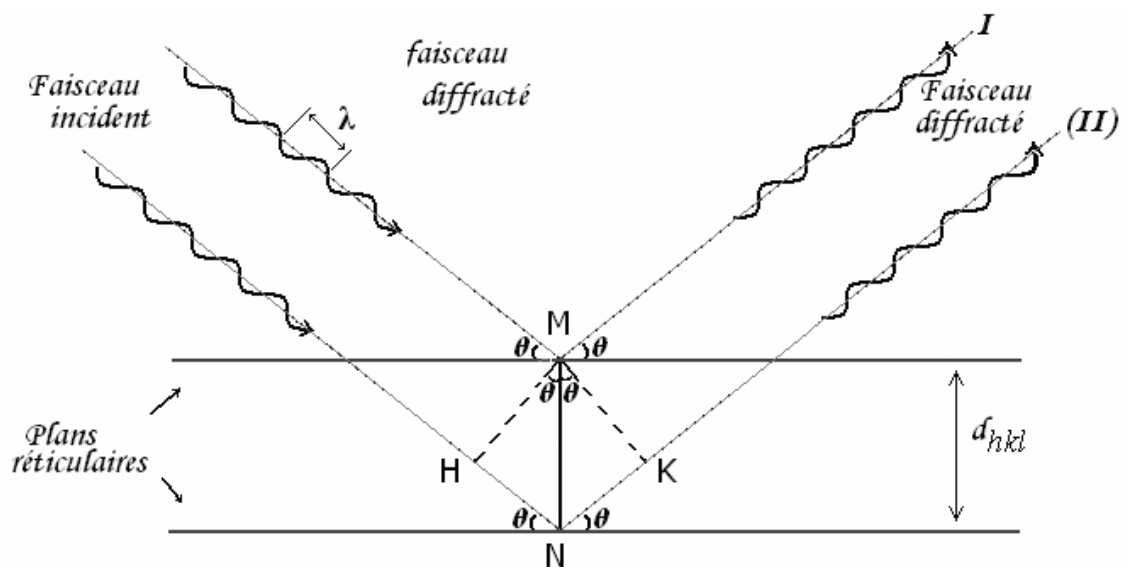


Fig.II.11 . Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

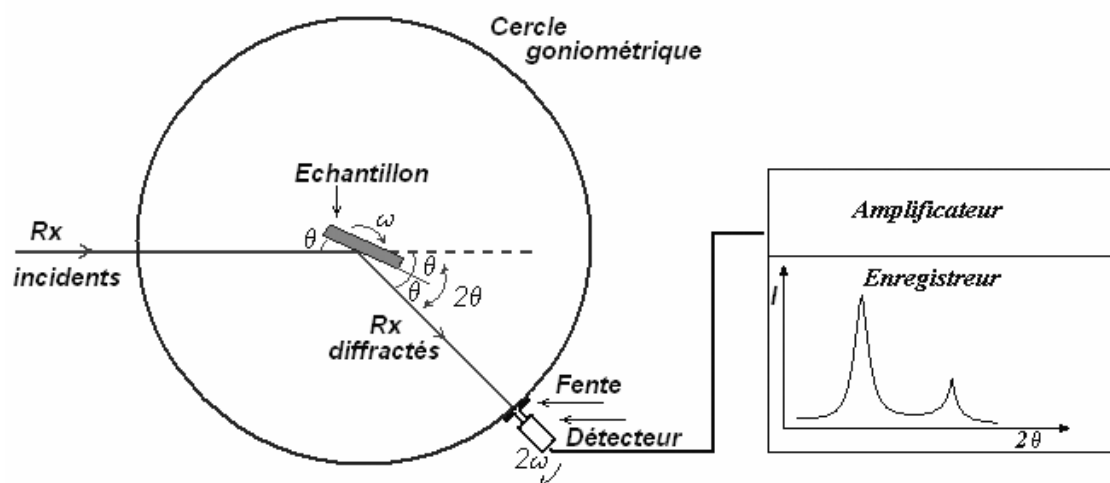


Figure II-12. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X.

II.2.5. Analyse par la spectroscopie de rétrodiffusion (RBS)

Cette méthode d'analyse par faisceau d'ions est de loin la plus utilisée en sciences des matériaux. Elle est basée sur l'interaction entre les ions hautement accélérés et les atomes de la surface analysée. L'échantillon est bombardé par des particules chargées ($^4\text{He}^+$ par exemple) et le comportement des ions rétrodiffusés est analysé. Les pertes d'énergie résultant de ces collisions donnent les informations sur les masses atomiques des éléments présents dans les premières couches atomiques de la surface cible, la composition et l'épaisseur de couches minces [140]. Il est également possible de déterminer le type de liaisons présent (comme les liaisons Cu-Se, In-Se, Cu-In, etc.)

Si la cible est mince, chaque élément contenu dans la cible va donner lieu à une raie fine sur le spectre RBS (figure II.). Si la cible est épaisse, les particules incidentes subissent un freinage avant d'être diffusées et les raies s'élargissent pouvant donner un fond continu. C'est le cas pour les cibles d'épaisseur supérieure à la moitié du parcours total des particules incidentes avec $\theta > 90^\circ$.

L'étude de l'homogénéité des couches déposées, leurs concentrations en masse ainsi que la position des éléments a été réalisée par spectroscopie de rétrodiffusion des particules α (RBS) sous 2,5 MeV, à l'aide d'un accélérateur Van de Graaff à 3 MeV. Toutes les analyses de rétrodiffusion ont été effectuées avec un angle d'incidence normale d'un jet d'ions d'hélium ($^4\text{He}^+$), à un angle de diffusion de 160° pour les particules détectées par un détecteur barrière de surface en Au-Si. Les spectres ont été tracés à l'aide d'un logiciel de simulation RUMP.

Le logiciel de simulation RUMP nous a permis d'accéder à des informations très utiles sur les couches déposées à partir des spectres de rétrodiffusion de particules (α).

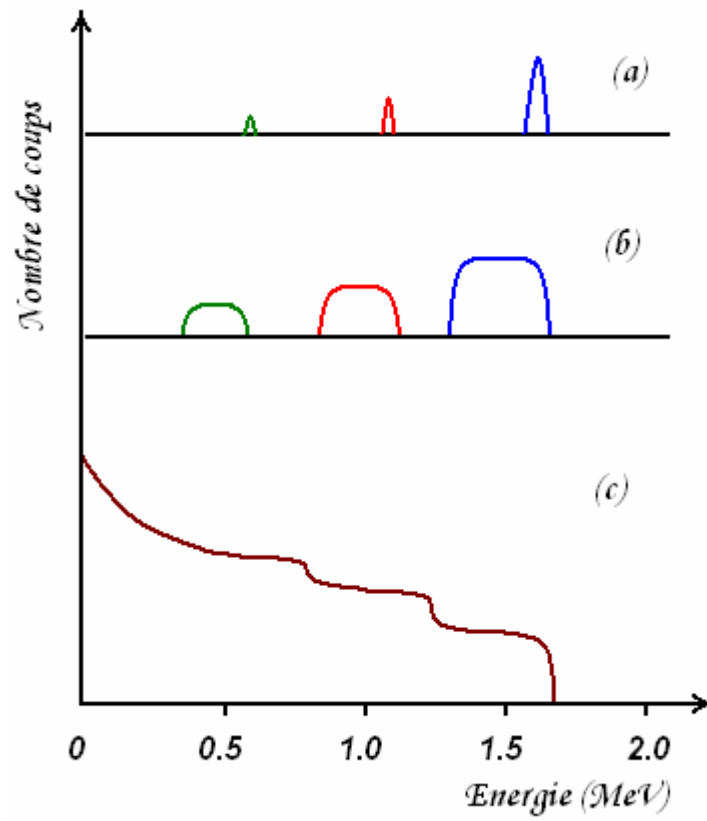


Fig.II. 14. Différents cas de figure en RBS : (a) Films minces, quelques monocouches, (b) Films plus épais (≈ 100 nm) et (c) Echantillon massif (> 1 μm).

Chapitre III

III. Influence des conditions d'électrolyse sur la qualité de l'électrolyte et du dépôt

Introduction

Les galvanoplastes s'accordent à considérer que les facteurs susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt électrolytique sont la densité de courant, la température, le pH de la solution, la concentration du métal et/ou de l'ion complexant, le temps d'électrolyse, le type et l'intensité de l'agitation de la solution et les additifs organiques.

Empiriquement, il a été démontré que les conditions électrolytiques dans lesquelles l'opération est faite ont une importance déterminante sur les dimensions des grains cristallins, leur disposition ainsi que le comportement opérationnel des dépôts. Il est essentiel de préciser le sens dans lequel agissent ces variables.

Pour préparer le composé ternaire CuInSe_2 , deux bain de nature différentes mais fonctionnant à pH acide semblent prometteurs : l'électrolyte au citrate tri- sodique et l'électrolyte au sel de Rhodanide (thiocyanate). Le premier a fait objet d'étude de la part de plusieurs groupes de recherche [95, 96, 106, 111], alors que le second n'a été cité qu'une seule fois [119] avant que nous entamions notre présente étude. A notre connaissance, les propriétés de ces bains n'ont pas été étudiées d fait que cette option de dépôt de semi- conducteurs ternaires est nouvelle. Partant de ce fait, nous avons donc été amenés à effectuer une étude préliminaire détaillée sur les propriétés de ces deux bains afin de décider du choix de l'électrolyte à utiliser dans la suite de notre travail.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence des paramètres d'électrolyse sur le processus d'électrodéposition du ternaire Cu-In-Se à partir des deux bains complexés au citrate tri- sodique puis au thiocyanate.

III.1 Effets de la densité de courant et de la température d'électrolyse

III.1.1. Effet sur le rendement cathodique

La fiabilité économique de tout système industriel d'électrolyse es subordonné à son rendement énergétique. Pour l'obtention des dépôts de Cu-In-Se sur des supports en laiton laminé (CuZn-37/F38 , fourni par BCR) de 4 cm^2 , nous avons préparé deux solutions dont les compositions sont les suivantes :

Electrolyte au citrate :

Produit	Concentration
Sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Chlorure d'indium anhydre InCl_3	$2 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Sulfate de potassium K_2SO_4	$1 \cdot 10^{-1} \text{M}$
Oxyde de sélénium	$1 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Citrate tri- sodique $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$	$5 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Le pH a été fixé à	1,5

Electrolyte au thiocyanate

Produit	Concentration
Chlorure de cuivre CuCl	$1 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Chlorure d'indium anhydre InCl_3	$2 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Oxyde de sélénium	$1 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Thiocanate de potassium KSCN	1.0 M
Le pH a été fixé à	4.5

L'anode était en platine de surface moyennant une fois et demie la surface des lamelles de laiton utilisées en cathodes. Les électrodes ont été introduites sous courant dans le bain afin d'être à l'abri de l'attaque du zinc par l'acidité du milieu.

Les variation du rendement en courant cathodique ont été évaluées par pesée (balance analytique) et chaque valeur moyennant trois tests.

Pour évaluer les épaisseurs nominales des dépôts, un couloscope mesure la charge consommée à chaque essai. La mesure est basée sur la loi de Faraday:

$$e = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F \cdot \rho \cdot S}$$

e, l'épaisseur de la couche déposée (μm),

M, sa masse molaire (366.28 g/mol),

ρ , sa masse volumique du dépôt (5.77 g/cm^3),

I, la densité de courant électrique,

t, le temps de d'électrolyse (s),

F, la constante de Faraday $F = 96500 \text{ C}$,

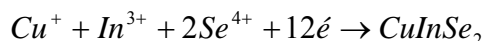
S , la surface de substrat recouverte de dépôt (cm^2),

n , le nombre d'électrons échangés, pris égal à 13,

Dans le bain au citrate si l'on assumait que la réaction globale se produisant à la cathode est :



Dans le cas de l'électrolyte au thiocyanate, Z est pris égal à 12, en admettant que la réaction globale de la formation du composé CuInSe_2 fait intervenir 12 électrons [142]



Les figures (III.1, (a) et (b)) illustrent simultanément l'influence de la densité de courant cathodique et celle de la température sur le rendement cathodique. D'après l'allure des différentes courbes, on remarque que le rendement est relativement plus faible à très basses densités de courant, ce qui serait dû aux surtensions de croissance. A partir de 1.2 A/dm^2 pour le citrate et 2 A/dm^2 pour le thiocyanate, le rendement est de plus en plus affaiblit avec l'augmentation de la densité de courant. L'acidité du milieu citrate pour le premier cas favorise l'entrée en concurrence de la réaction de réduction des ions hydronium. La libération des ions thiocyanate à la cathode pour le second, conduit à l'augmentation de la polarisation de concentration qui devient plus importante avec l'augmentation de la densité de courant. Par conséquent, le dégagement de l'hydrogène entre en concurrence avec la réduction des espèces électroactives formant le dépôt.

L'élévation de la température améliore la conductivité de l'électrolyte et permet d'atteindre un rendement de 52 % pour le bain au citrate et 77 % pour celui au thiocyanate à 60°C . Cependant, ces performances ne sont pas sans inconvénients : en pratique, une température assez élevée conduit à des pertes par évaporation, à la formation des carbonates dont les effets sont très néfastes pour le fonctionnement du bain.

III.1.2. Effet sur l'aspect du dépôt

Le dépôt du ternaire Cu-In-Se est de couleur grise de faible réflectivité lumineuse. De ce fait, nous avons jugé que les mesures quantitatives de la brillance des dépôts seraient assez difficiles et nous nous sommes contentés des mesures à l'aide de la cellule de Hull pour délimiter les zones de densité de courant à utiliser pour un dépôt non brûlé.

Les essais préliminaires effectués au laboratoire de traitement de surfaces (université F. Abbas) ont montré que pour les deux bains, la plage des densités de pseudo- brillance est élargie de plus

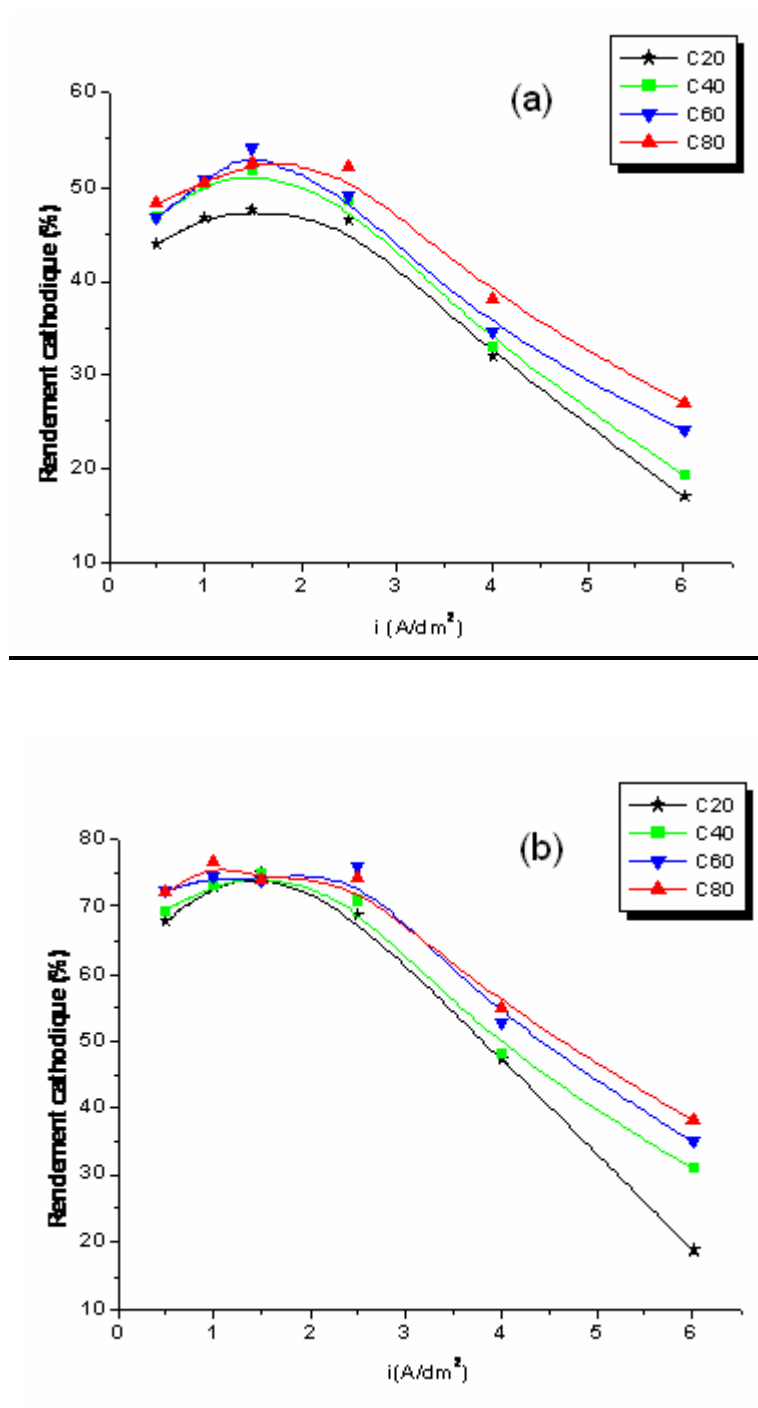


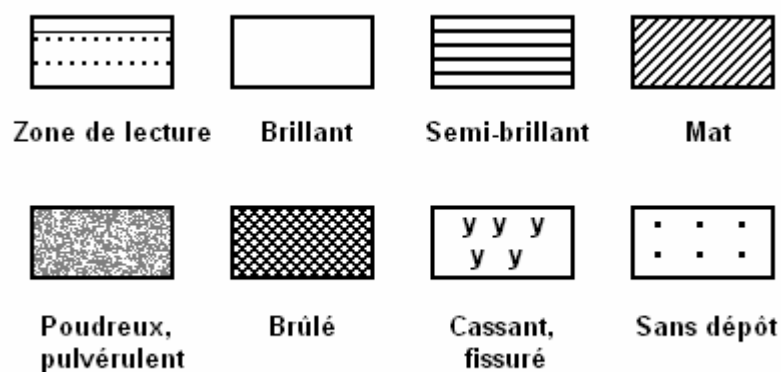
Fig .III.1. Influence de la température et de la densité de courant sur le rendement en courant cathodique. Electrolyte au citrate 5.10⁻²M (a) et thiocyanate 3.5M (b), t = 20 min.

du double lorsqu'on passe de la température ambiante à 60 °C (fig.III.3). L'effet bénéfique de l'augmentation de la température ne varie pas tellement au delà de 60 °C, alors qu'à cette température, les variations de l'aspect des dépôts en fonction de la densité de courant cathodique montrent une zone de pseudo-brillance de 0.1 à 2 A/dm² pour le citrate et de 0.4 à 3.25 A/dm² pour le thiocyanate. En effet, dans ces conditions, le nombre de cations déchargés sur la surface cathodique est accru, ce qui favorise la vitesse de formation de petits cristaux en augmentant le nombre de germes de cristallisation. Ceci devrait favoriser la production de dépôt de structure et la brillance serait améliorée en conséquence. Au delà de la dite zone, outre du fait des hétérogénéités de la surface cristalline, le champ superficiel ne peut-être uniforme. Au voisinage des gros cristaux qui forment des arrêts sur le plan de l'électrode, le champ électrique est concentré. Il en résulte que la décharge des ions se fait alors de préférence en ces points et le dépôt est de mauvaise qualité.

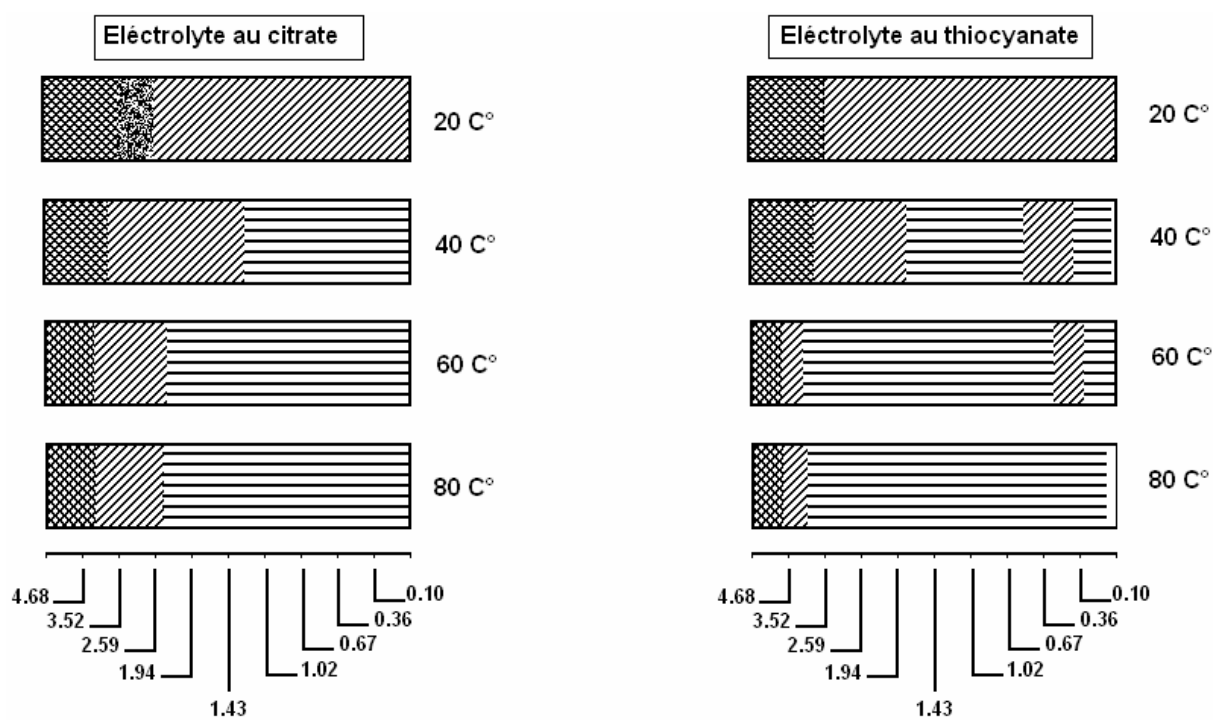
III.1.3. Effets sur la macrodistribution du dépôt (Pouvoir de pénétration ThP)

Du point de vue technique, le pouvoir de répartition d'un dépôt est un facteur très important à déterminer, car sa grandeur exprime la facilité avec laquelle on peut déposer du métal sur les parties en retrait d'une électrode irrégulière.

Les effets de la température et de la densité de courant ont été évalués à l'aide d'une cellule de HARING-BLUM de 500 ml, complétée par la cellule de Hull. Dans le cas second, la distribution du métal le long de la bande utile a été mesurée par un coulouscope (S. FISHER GmbH & Co.) opérant par la méthode de dissolution d'une surface donnée (0.08 cm²) sous courant constant. Chaque mesure représente la moyenne de trois essais effectués à des distances de 1,5 – 2,5 – 4.0 – 5 – 6 – et 7.5 cm du côté des hautes densités. La figure (III.4 a et b) montre que le pouvoir de pénétration « ThP » varie entre 25 et 35 pour l'électrolyte au citrate et entre 38 et 52 pour celui au thiocyanate, ce qui indique que ces bains, comparés aux autres types d'électrolytes, ont de bon pouvoir de pénétration. Les valeurs de ThP des bains de zingage acide, de cuivrage acide, de nickelage et de chromage, déterminés par les cellules de Haring-Blum et de Hull ont été de (8), (4), (2) et (-30) respectivement selon [131]. D'autre part, on remarque que l'augmentation de la température améliore remarquablement le pouvoir de pénétration pour les deux électrolytes, ce qui confirme cette faculté pour les bains complexés [58]. La figure (III.5) montre que l'épaisseur du dépôt, déterminée par coulométrie à l'aide de la cellule de Hull, varie presque linéairement avec la densité de courant. L'électrolyse à température ambiante est à la faveur d'une meilleure distribution du dépôt. L'épaisseur demeure

**Fig.III.2.** Zone d'interprétation et représentation symbolique

Des différents aspects possibles d'un dépôt [143]

**Fig.III.3.** Influence de la température et de la densité de courant sur l'aspect des dépôts.Electrolyte au citrate $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (a) et thiocyanate 3.5M (b), $I = 1 \text{ A}$, $t = 20 \text{ min}$.

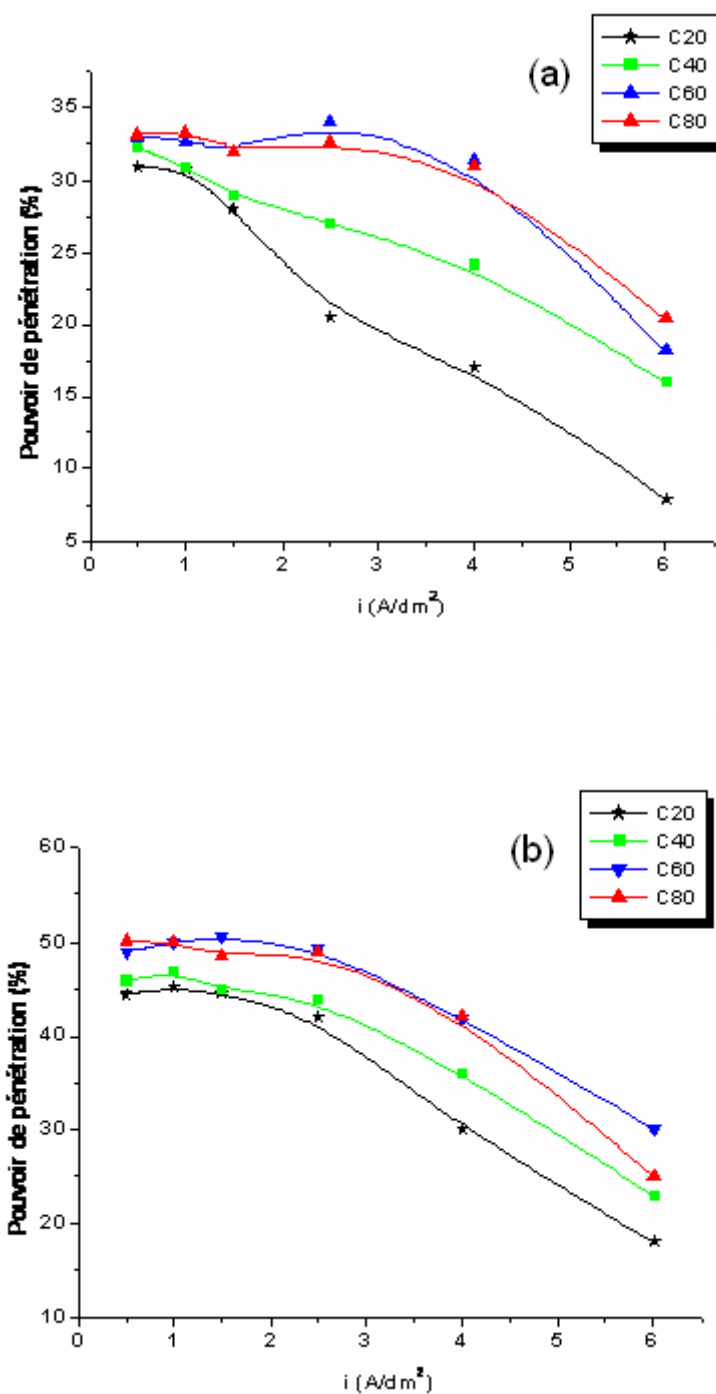


Fig .III.4. Influence de la température et de la densité de courant sur la macrodistribution du dépôt. Electrolyte au citrate 5.10⁻²M (a) et thiocyanate 3.5M (b), t = 20 min.

Cellule de Haring- Blum

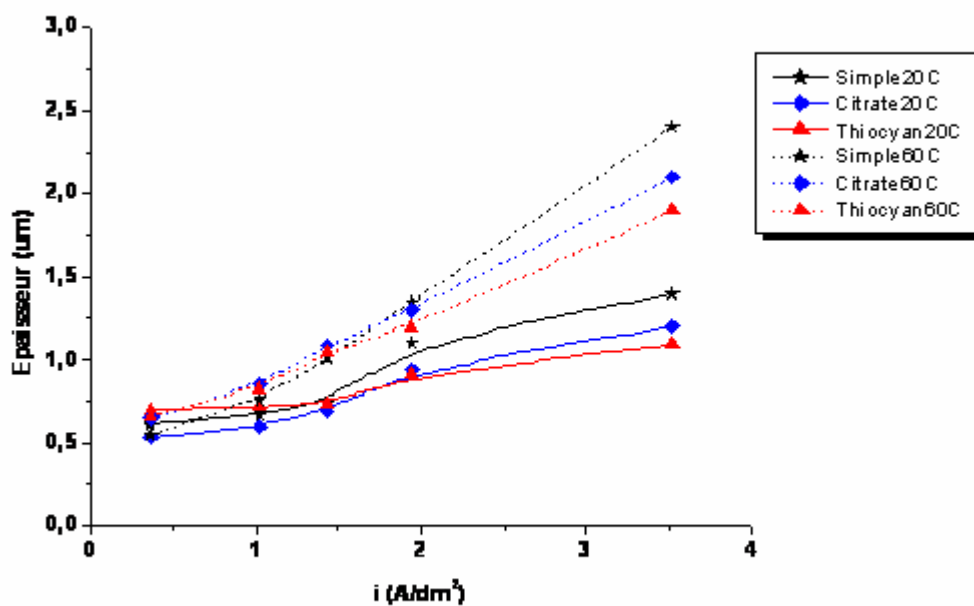


Fig .III.5. Evolution de la distribution du dépôt, déterminée par la cellule de Hull.
 Electrolyte sans complexant (♣), au citrate $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (■) et au thiocyanate 3.5M (▲)
 $I = 1 \text{A}$, $t = 20 \text{ min}$, $T = 20^\circ \text{C}$ et 60°C .

presque constante à partir de 0.5 A/dm^2 dans le bain au thiocyanate. Il se peut que cela soit dû à l'adsorption de ligand SCN^- aux reliefs de la surface cathodique, ce qui représente un facteur nivellement important.

III.2 Effets du ligand complexant

L'addition du citrate ou du thiocyanate à l'électrolyte est indispensable à la formation des complexes à partir desquels les métaux se déposent. Ces ligands complexant conditionnent –avec d'autres facteurs- les couches électrodéposées.

III.2.1. Effets sur le rendement cathodique

L'influence de la teneur en citrate ou en thiocyanate sur le rendement en courant est illustrée par la figure (III.6. a et b). Le rendement cathodique baisse pour des teneur en complexant croissantes, quoique l'allure générale de la courbe $R_c = f(i_c)$ n'est pas la même pour les deux électrolytes. La chute brusque du rendement dans le cas du citrate reviendrait à l'acidité accentuée du milieu.

III.2.2. Effets sur l'aspect du dépôt

La figure (III. 7 a et b) illustre l'effet de la concentration du citrate et du thiocyanate sur les performances réflectrices des dépôts ; avec des teneurs aussi faible que 10^{-3}M en citrate ou 1.0 M en thiocyanate, la fourchette des densités utiles est très limitée et la zone de pseudo-brillance ne dépasse pas 0.70 A/dm^2 pour les deux électrolytes. Avec l'augmentation de la concentration du complexant, la dite zone est élargie et atteint son maximum à 5.10^{-2} M en citrate et 3.5 M en thiocyanate.

III.2.3. Effets sur la macrodistribution du dépôt (Pouvoir de pénétration ThP)

Les mesures du pouvoir de pénétration de l'électrolyte effectuées par la cellule de Haring- Blum à différentes concentrations en citrate et thiocyanate sont représentées sur la figure (III.8 a et b).

L'augmentation considérable de cette caractéristique serait due à la forte polarisation de la surface cathodique. La distribution de l'épaisseur étudiée par la cellule de Hull (Fig. III. 9 a et b) confirme cette éventualité, où l'on remarque que pour une concentration de 3.5M en thiocyanate, l'épaisseur le long de la plaquette est presque constante. Cette évolution est moins accentuée dans le cas du bain au citrate. Ce comportement pourrait être expliqué par la forte interaction métal- substrat à travers l'atome du soufre du thiocyanate.

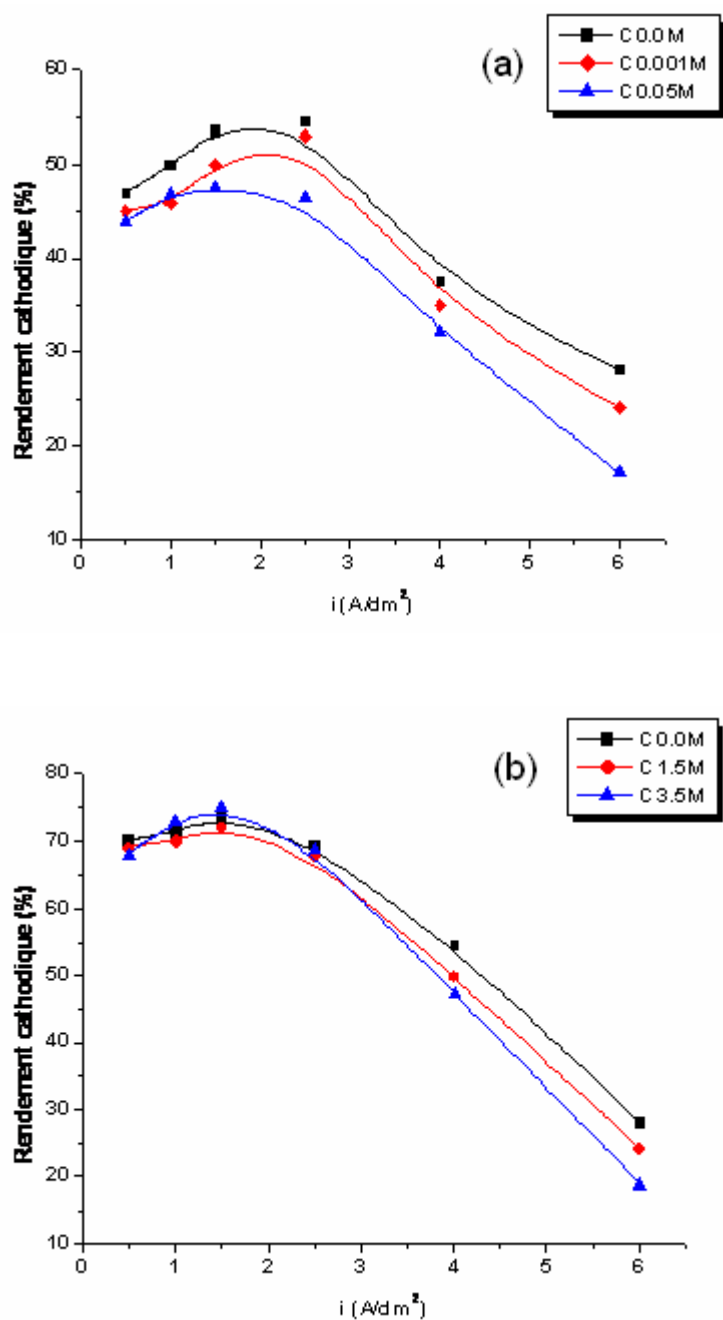


Fig .III.6. Influence de la teneur en complexant sur le rendement en courant cathodique.

Electrolyte au citrate (a) et thiocyanate (b), $T = 20^\circ\text{C}$ et $t = 20$ min.

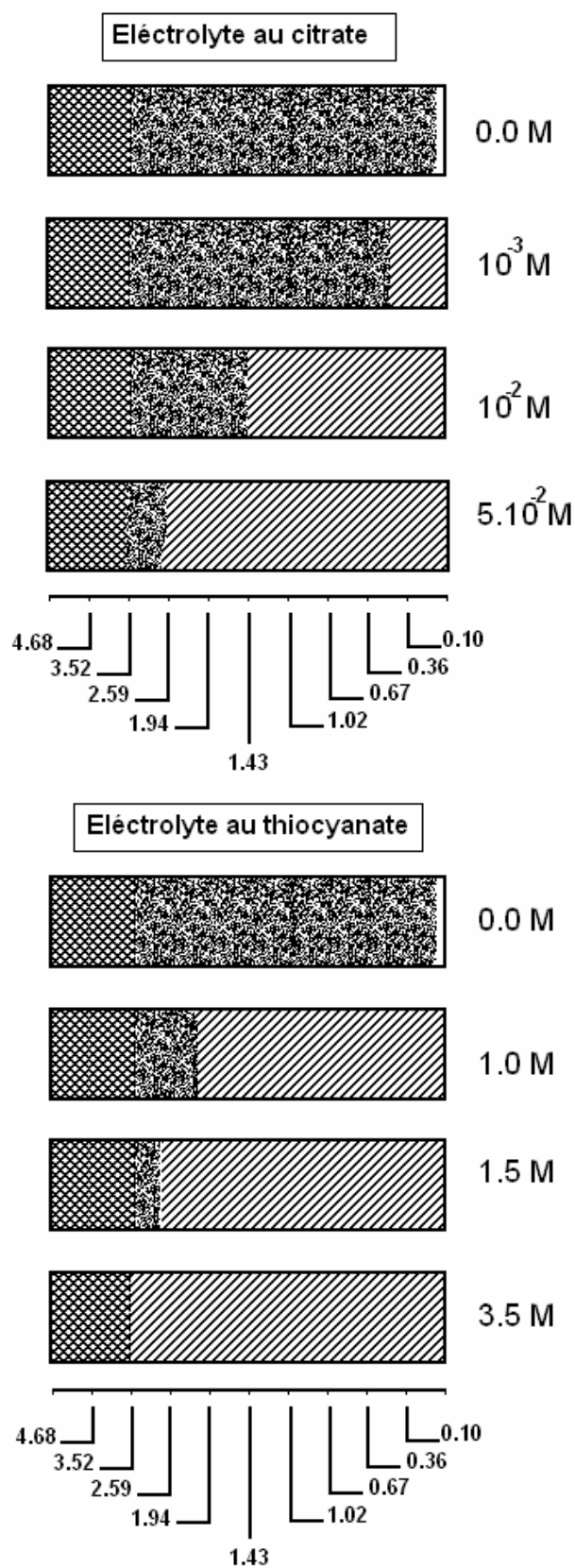


Fig .III.7. Effet de la concentration du complexant sur les performances réflectrices des dépôts

$I = 1 \text{ A}$, $T = 20 \text{ C}^\circ$ et $t = 20 \text{ min}$.

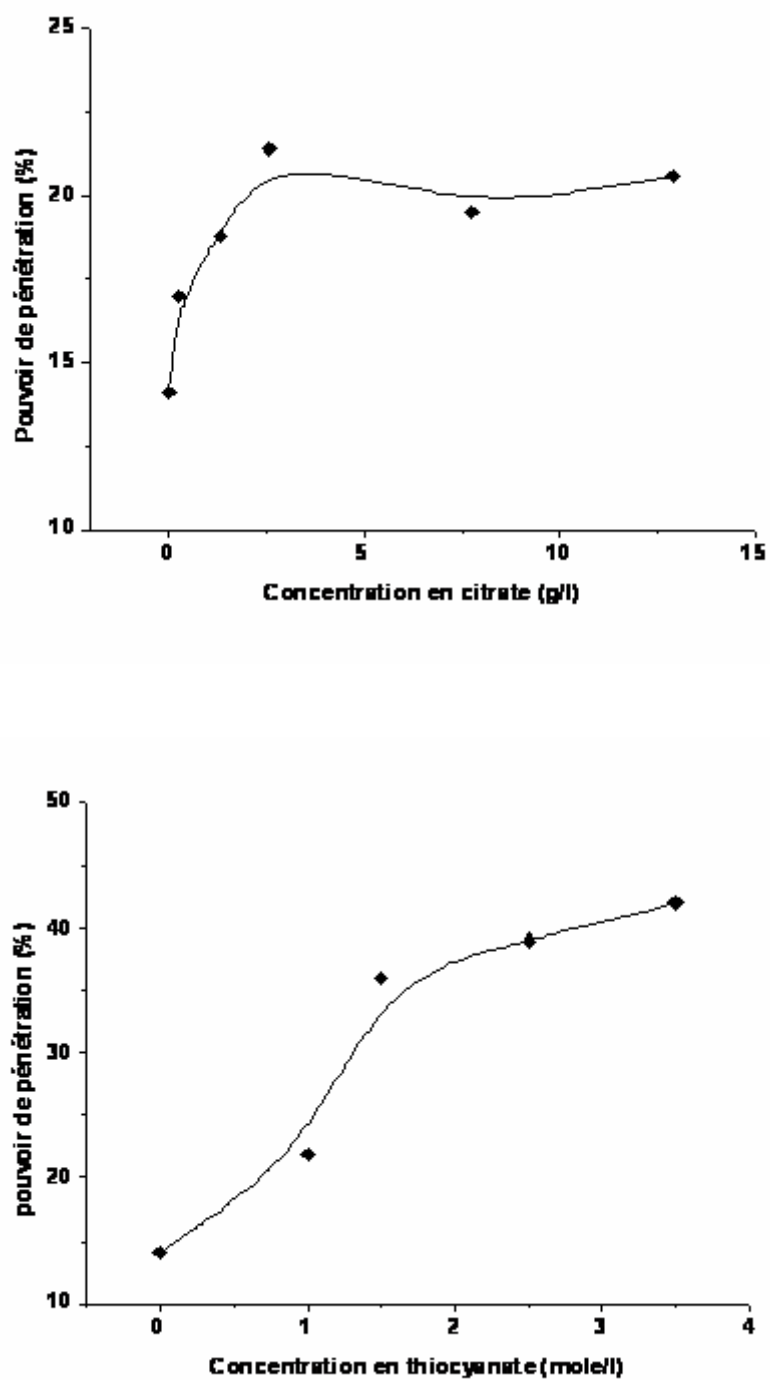


Fig .III.8. Effet du complexant sur le pouvoir de pénétration de l'électrolyte, déterminé par la cellule de Haring-Blum. $T = 20\text{ C}^\circ$, $i = 2.5\text{ A/dm}^2$ et $t = 20\text{ min}$.

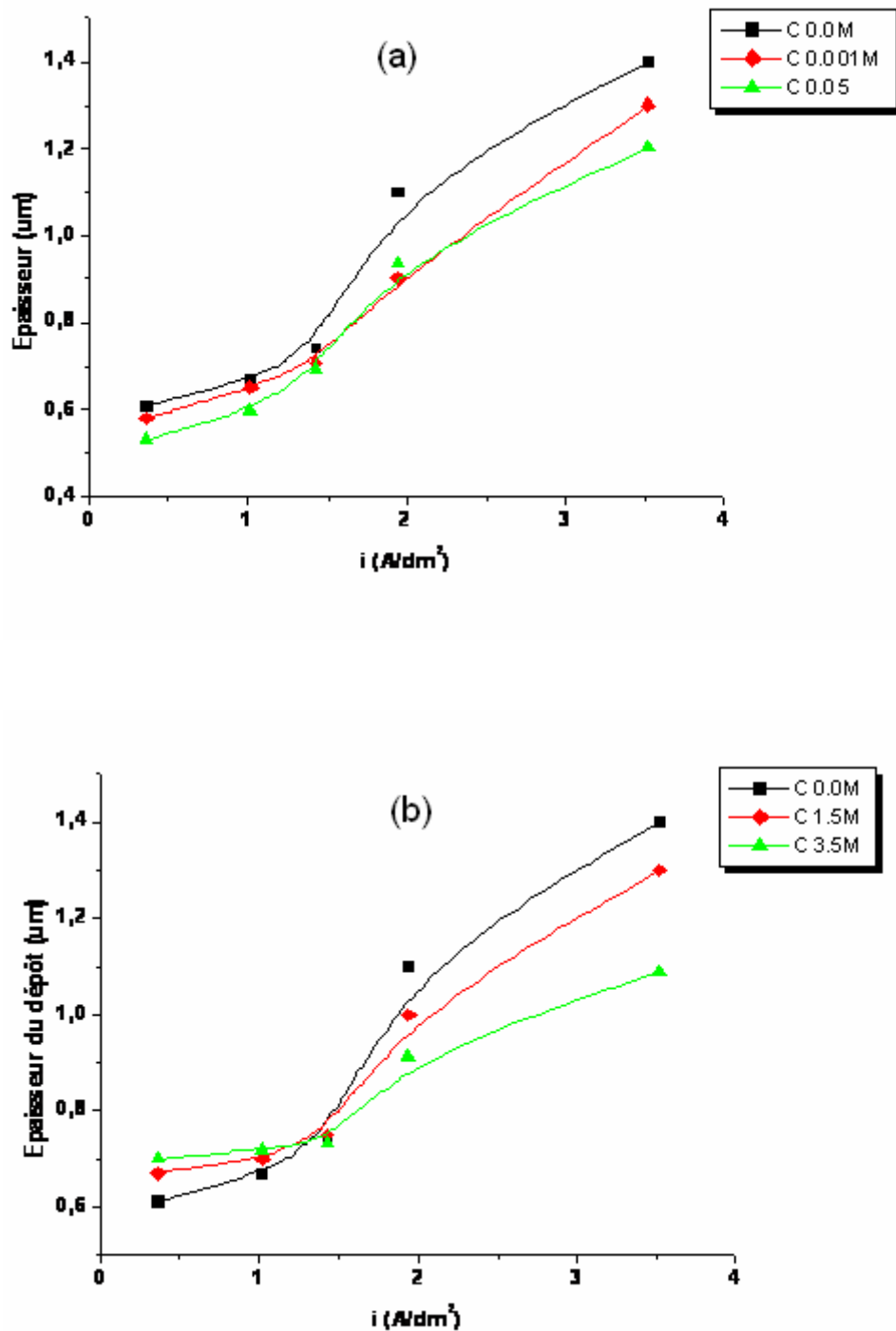


Fig.III.9. Effet de la concentration du complexant sur la distribution du dépôt, déterminée par la cellule de Hull. $I= 1A$, $T= 20C^\circ$, $t= 20$ min, sans agitation

III.3. Courbes de polarisation et morphologie des dépôts

III.3.1. Electrolyte au citrate tri- sodique

1) Courbes de polarisation

En général, les courbes de polarisation nous renseignent sur le processus électrochimique principal du système. La vitesse de formation d'un dépôt électrolytique (ou de sa dissolution) étant proportionnelle à la densité de courant i , il est alors possible de relier directement la vitesse des réactions électrochimiques au potentiel de l'électrode de travail.

Nous avons effectué des tracés directs des courbes de polarisation (I,E) converties ensuite en (i,E) à l'aide d'un potentiostat-galvanostat, en veillant à utiliser une électrode de travail en platine pour être à l'abri de l'influence du substrat lors du balayage de la partie anodique.

a) *Electrodéposition du cuivre*

La figure (III. 10) représente le voltamogramme d'une solution contenant des ions de cuivre et du sulfate de potassium (K_2SO_4) comme l'électrolyte support. Le domaine de non-électroactivité de cet électrolyte s'étend de -0.45 V à + 1.4 V/ECS (courbe III.10.a). Avec l'ajout du sulfate de cuivre, un pic de réduction (Cu^{2+} en Cu) apparaît aux environs de -0.1 V/ECS lors du balayage aller. Le dépôt obtenu sera ré-oxydé lors du balayage retour vers $E = +0.1$ V/ECS. L'aire de ces ondes cathodique et anodique augmente avec l'augmentation de la concentration en ions cuivreux (courbes III.10.b et c). L'expérience a été effectuée en absence de l'agitation, ce qui a fait apparaître des fluctuations de courant à l'aller dues à l'adsorption de l'hydrogène gazeux dégagé et un autre vers +0.3 V/ECS après la fin du balayage retour qui serait relatif à la réduction de l'oxygène dégagé par oxydation du solvant.

L'introduction du citrate tri- sodique dans l'électrolyte contenant du cuivre (Fig.III. 11) conduit une formation de complexes de cuivre se traduisant par une diminution accrue du courant cathodique avec l'augmentation de la concentration du citrate. Lorsqu'on garde la même borne cathodique, ce phénomène est vérifié lors du balayage anodique, où l'on remarque la diminution de l'aire de l'onde d'oxydation.

b) *Electrodéposition de l'indium*

Lors de l'étude de la déposition de l'indium à partir d'une solution au chlorure simple, nous n'avons remarqué aucun changement dans l'allure des courbes (I, E) qui se superpose avec celle de l'électrolyte support.

L'introduction progressive du complexant fait déplacer les branches cathodiques vers des potentiels plus négatifs. Le balayage anodique effectué dans les mêmes cycles n'a révélé de réponse d'oxydation décelable (Fig. III. 12). Ceci peut-être dû à la dissolution rapide en milieu acide ($\text{pH} = 1.5$), de la couche très mince d'indium formé. Ce résultat nous a incité à augmenter la concentration du complexant et étudier l'influence de la limite cathodique sur les voltamogrammes de ce système. D'après le tracé potentiodynamique de la figure (III.13), on remarque qu'avec l'augmentation de l'étendue cathodique, apparaissent un pic de réduction et deux autres d'oxydation, d'intensités qui augmentent au fur et à mesure qu'on élargie la zone de balayage en tension. D'après le diagramme de Pourbaix pour l'indium, au pH d'étude (1.5), il serait question de deux réactions d'oxydation de la couche d'indium formée: ($\text{In} \rightarrow \text{In}^+$) puis ($\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{3+}$).

c) *Electrodéposition de l'alliage Cuivre- Indium*

La détermination des conditions d'électrolyse du cuivre puis d'indium nous a permis de déposer les deux métaux en alliage à partir d'un seul bain.

Les tracés potentiodynamiques du système contenant à la fois les cations des deux métaux sont représentés sur la figure (III.14). le balayage cyclique de l'indium seul fait apparaître un palier de réduction aux environs de -0.95 V/ECS et un pic d'oxydation constitué de deux ondes, caractérisant deux réactions d'oxydation de la couche d'indium déposée, (courbe a).

Lorsqu'on ajoute les ions de cuivre et en gardant la même borne cathodique de balayage, on constate une diminution nette du courant de réduction (courbe b), et l'apparition d'une nouvelle onde anodique correspondant à l'oxydation du cuivre, qui augmente d'intensité avec l'augmentation de la teneur en ions de cuivre (courbe c). La diminution du courant dans la partie cathodique serait due essentiellement à la formation des complexes de cuivre avec le citrate. On remarque aussi que la réponse anodique est en faveur du cuivre, du fait de la différence de potentiel de réduction des deux couples redox, d'où la nécessité de réduire la concentration en cuivre et d'augmenter la teneur en indium en solution.

d) *Electrodéposition de l'alliage Cuivre- Indium- Sélénium*

L'ajout du sélénium au bain contenant les deux métaux (cuivre et indium) conduit à un changement notable dans l'allure du voltamogramme du système (Fig.III.15). La disparition des pics anodiques indiquerait la formation de phase semi-conductrices (Cu_xSe et In_xSe_y).

2) Détermination du potentiel électrochimique des dépôts

Pour étudier les changements que provoquerait l'introduction de l'indium en solution dans le potentiel des dépôts, nous avons appliqué la technique dite STEP- test. Après avoir déposé électrolytiquement du cuivre et de l'indium pure puis une série d'alliage à différents rapports en solution, nous avons exposé les échantillons à une attaque anodique d'une intensité constante dans un milieu contenant du chlorure de sodium. Le potentiel que prend chaque électrode est enregistré en fonction du temps, et après quelques instants d'attaque anodique, l'on remarque l'apparition de palier stables. Si l'attaque est prolongée jusqu'au changement brusque du potentiel, on pourra alors en déduire l'épaisseur du dépôt.

Sur la figure (III. 16), nous avons porté les variations des potentiels pris dans un milieu 5% en NaCl, légèrement acidifié, pour être à l'abri de la formation d'hydroxydes de zinc et d'indium, sous une densité de courant anodique de 5 mA/cm^2 . Le potentiel de dissolution du substrat (alliage CuZn) dans ces conditions est de -0.09 V/ECS . D'après cette figure, l'allure des potentiels relatifs à la dissolution des dépôts d'indium obtenus à -1.5 V/ECS (courbe b) et à -1.9 V/ECS (courbe c) montre que le potentiel du premier dépôt est assez proche de celui du substrat, ceci serait dû à la faible épaisseur du dépôt obtenu à faible surtension et serait par conséquent affecté par la nature du substrat.

Le potentiel pris par le deuxième échantillon (courbe c) est propre à l'indium métallique. L'introduction du cuivre dans le bain de déposition conduit à la formation d'un alliage CuIn de caractère plus noble (courbe - d).

3) Morphologie des électrodépôts

L'étude morphologique effectuée à l'aide d'un microscope optique a confirmé les remarques notées lors de l'étude par voltamétrie: d'un côté, en absence de complexant (milieu au chlorure simple) on n'a presque pas de dépôt métallique (mis à part quelques grains dispersés à la surface du substrat. Après l'introduction du citrate, l'électrolyse conduit à un dépôt de fine granulométrie et bien compact (Fig. III.17 a et b). Par ailleurs, l'observation de la morphologie d'un dépôt d'indium à -1.1 V/ECS et d'un alliage CuIn au même potentiel (figure 18 a et b) a montré qu'on peut déposer un revêtement de qualité acceptable en milieu au citrate en utilisant un rapport de concentration $\text{In (III)/ Cu(II)} = 10$ en présence d'une teneur en citrate égale au moins 5 fois la concentration en indium. Cependant, comme le montre les voltamogrammes, cette déposition n'est possible qu'au-delà d'une certaine valeur de surtension.

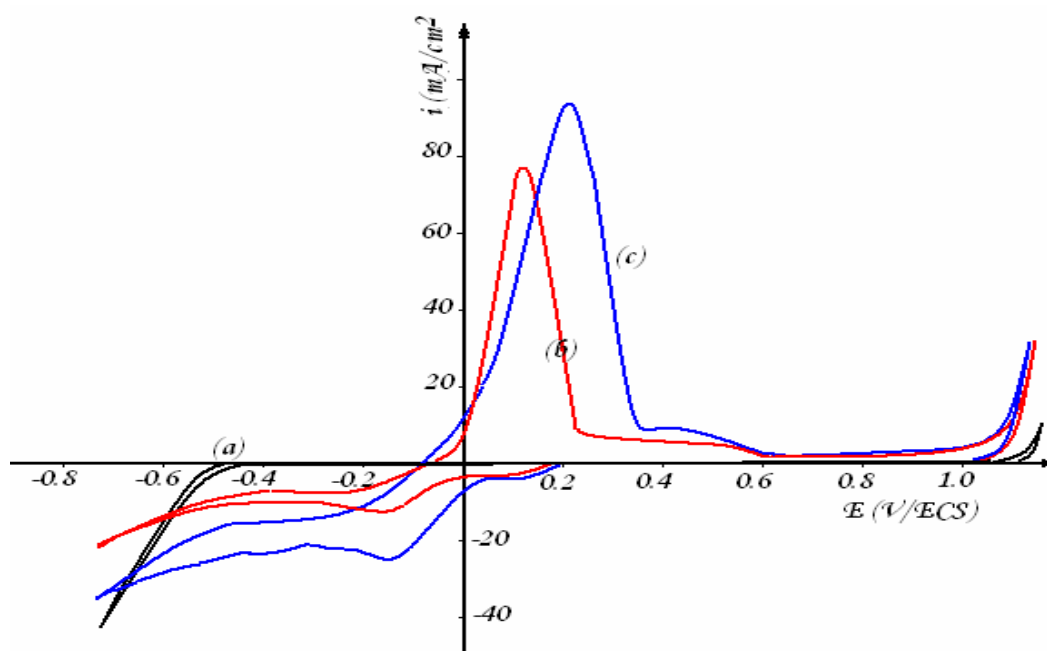


Fig.III.10. Voltammogramme (E,i) de cuivre (II), 10^{-3} M en milieu sans complexant.

Electrolyte support (a), Cu (II) 10^{-3} M (b) et Cu(II) 10^{-2} M (c),

$v = 100$ mV/s, $T = 25$ C°, $pH = 1.5$.

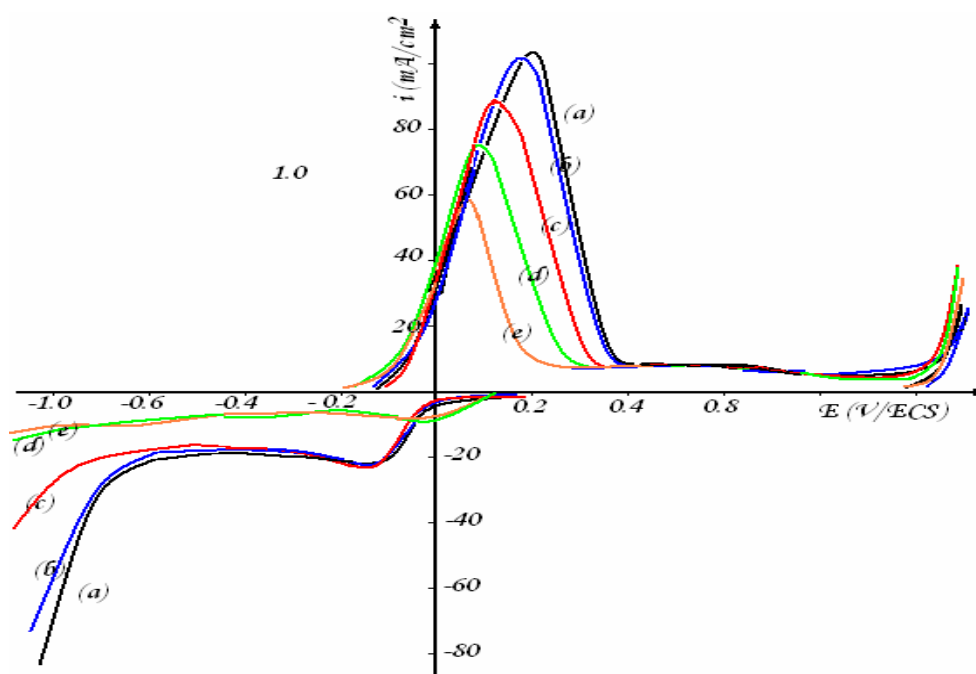


Fig.III.11. Evolution du voltammogramme de cuivre (II), 10^{-3} M en présence du citrate.

[Citrate] : 0M (a), 5.10^{-3} M (b) et 10^{-2} M (c), 2.10^{-2} M (d), 3.10^{-2} M (e).

$v = 100$ mV/s, $T = 25$ C°, $pH = 1.5$.

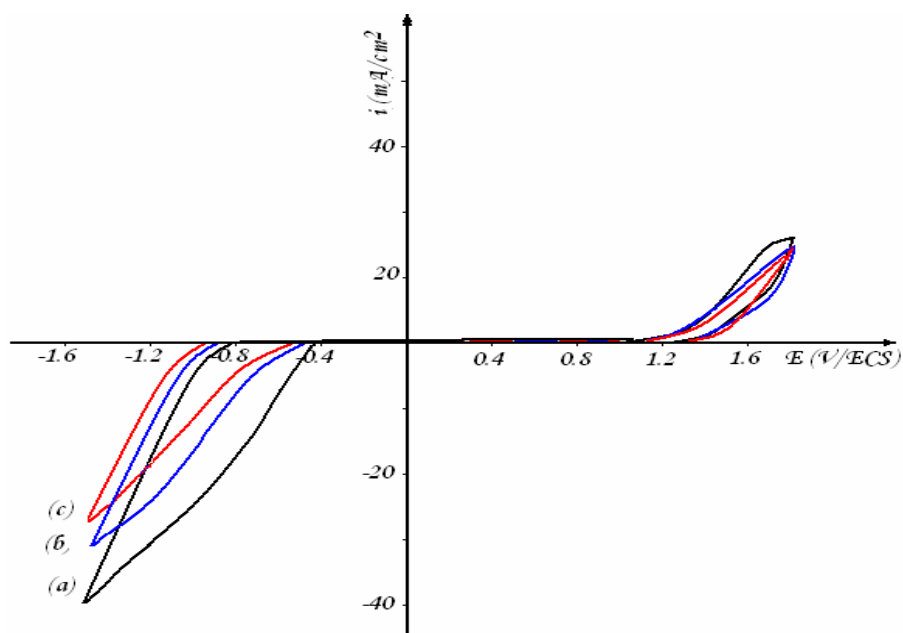


Fig.III.12. Evolution du voltamogramme de l'indium (III), 10^{-3} M en présence du citrate.

[Citrate] : 0 M (a), 10^{-3} M (b) et $5 \cdot 10^{-3}$ M (c).

$v = 100$ mV/s, $T = 25$ C°, pH = 1.5.

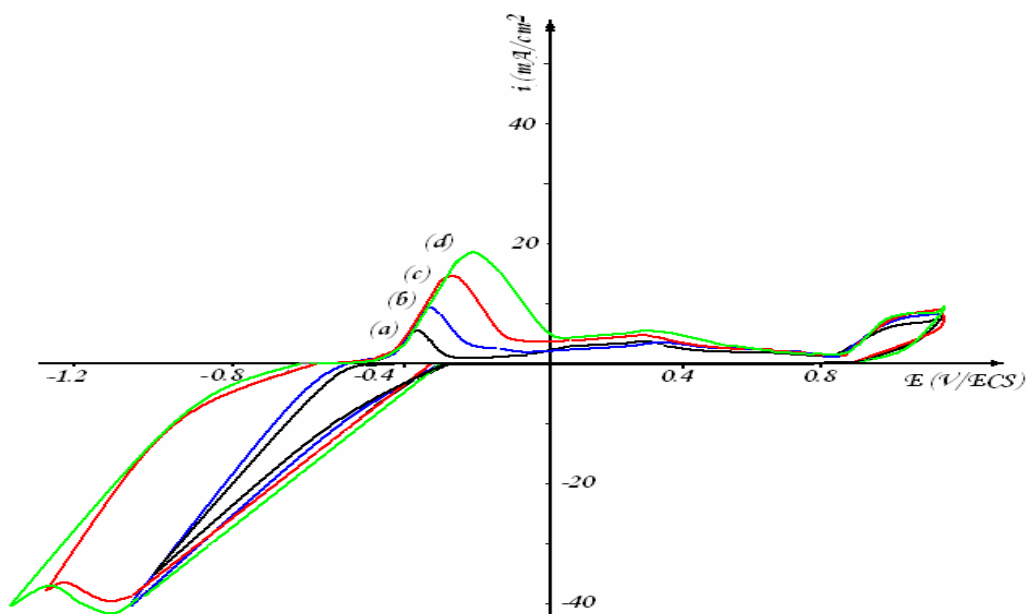


Fig.III. 13. Influence de l'étendue cathodique sur les courbes (E, i)

d'indium (10^{-2} M) en milieu citrate ($5 \cdot 10^{-2}$ M).

Borne cathodique (V/ECS): -1.0 (a), -1.1 (b), -1.25(c), et -1.35 (d).

$v = 100$ mV/s, $T = 25$ C°, pH = 1.5.

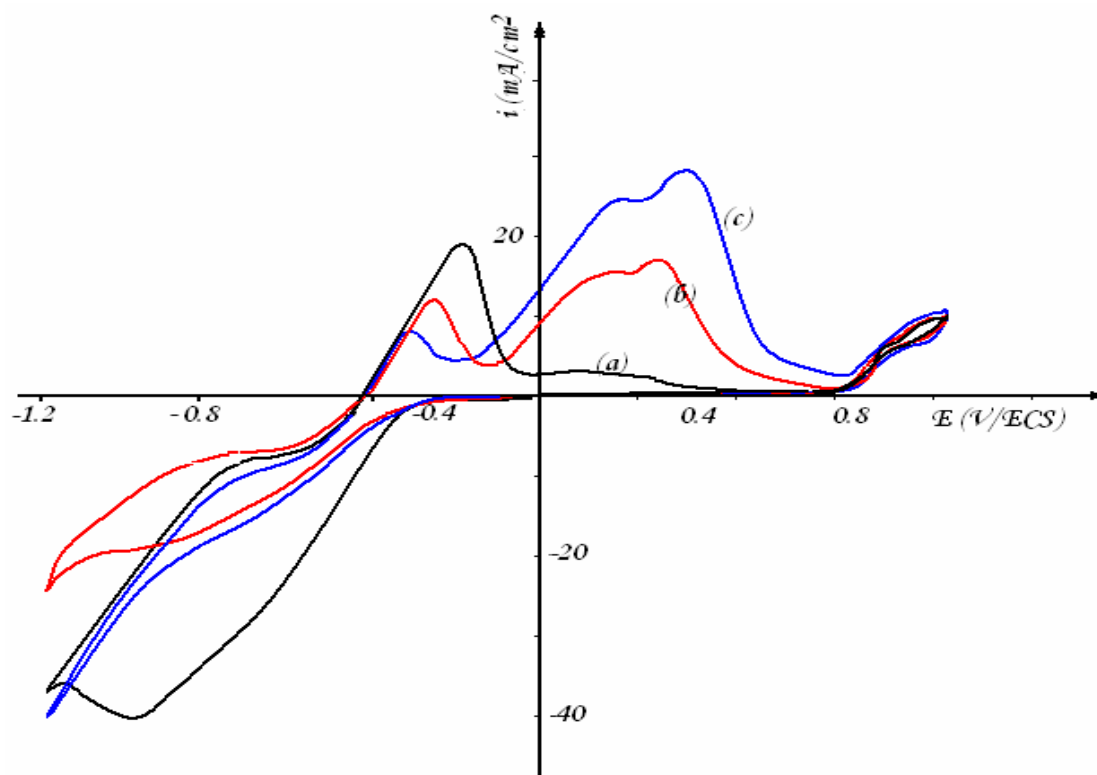


Fig.III. 14. Courbes potentiodynamiques (E, i) du cuivre (II) et d'indium (III) en milieu au citrate $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ contenant : (a) $\text{In(III)} 10^{-2} \text{M}$, (b) $\text{In(III)} 10^{-2} \text{M} + \text{Cu(II)} 10^{-3} \text{M}$ et (c) $\text{In(III)} 10^{-2} \text{M} + \text{Cu(II)} 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $v = 100 \text{ mV/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1.5$.

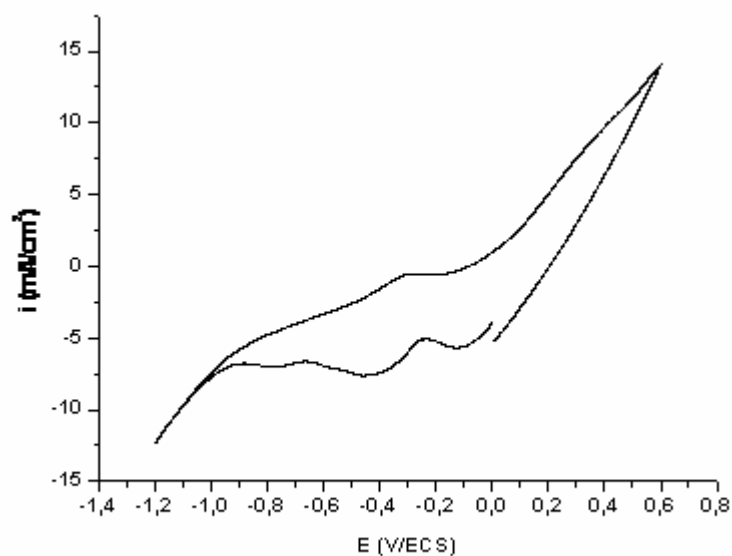


Fig.III.15. Tracés potentiodynamiques du système cuivre ($2 \cdot 10^{-3}$ M)-Indium ($5 \cdot 10^{-3}$ M)-Sélénium (SeO_2) $5 \cdot 10^{-3}$ M) (courbe b), en milieu citrate ($5 \cdot 10^{-2}$ M) sur substrat en platine.

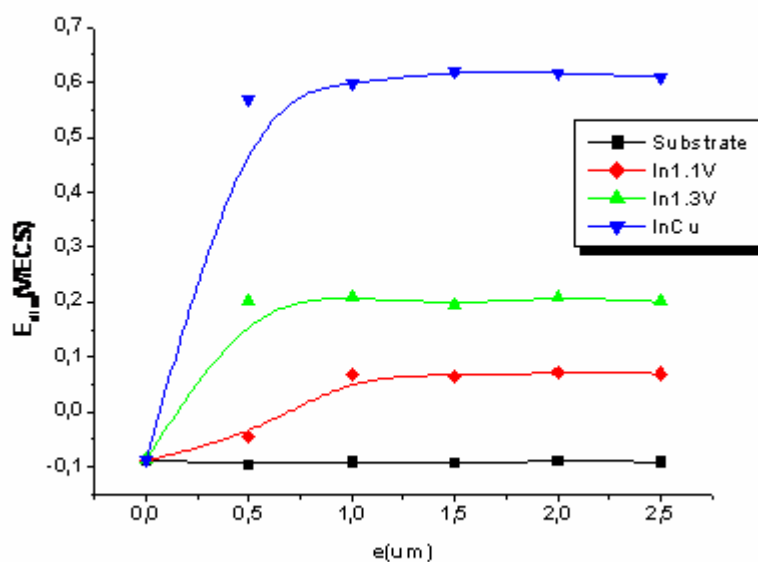


Fig.III.16. Evolution du potentiel de dissolution des dépôts d'indium et de son alliage CuIn. Substrat (■), Citrate + In déposé à -1.1 V/ECS (◆), Citrate + In déposé à -1.3 V/ECS (▲), et Citrate + In + Cu, déposés à -1.3 V/ECS (▼),

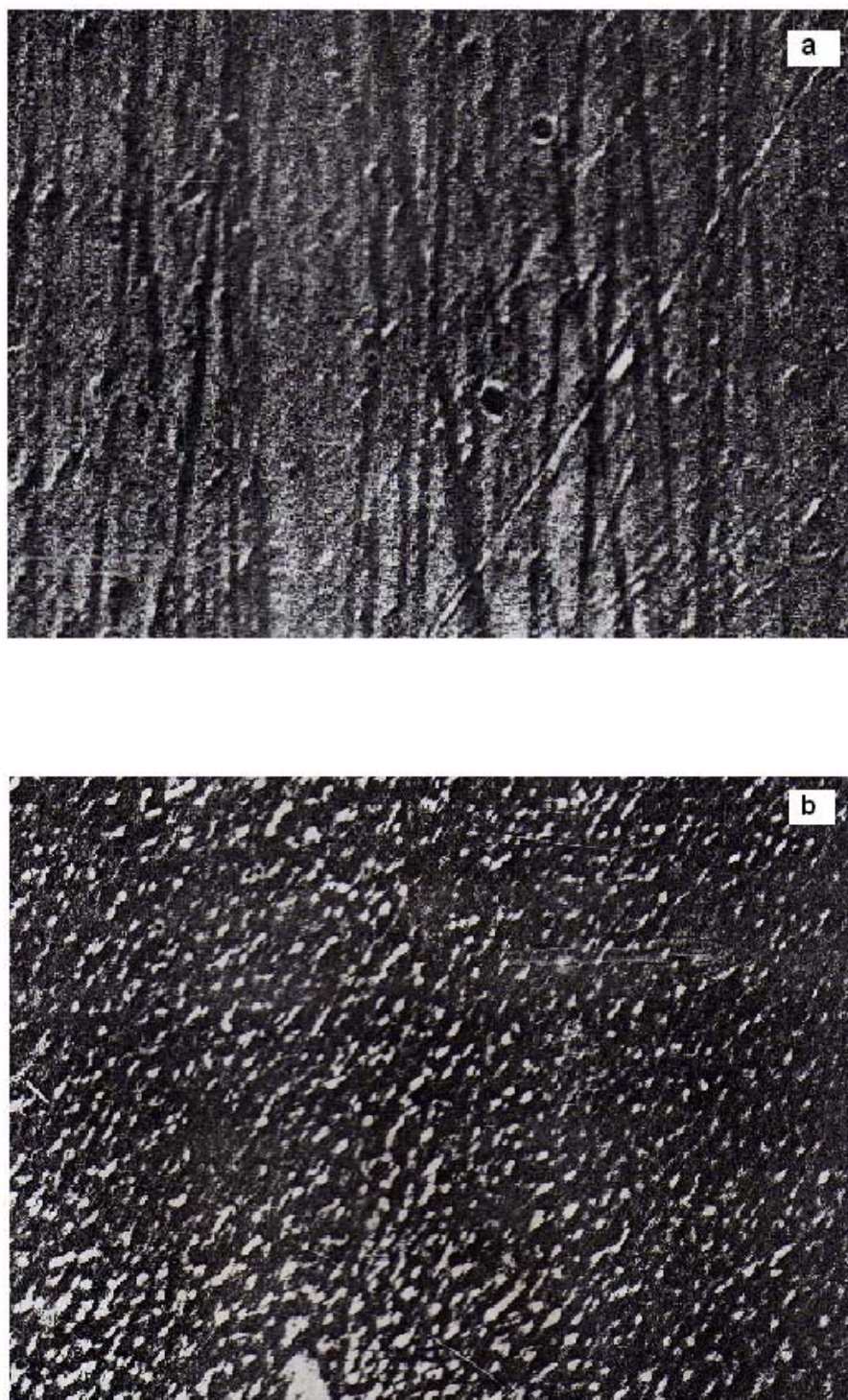


Fig.III.17. Morphologie du dépôt d'indium obtenu en milieu chlorure simple (a) et complexé au citrate (b). $[\text{In}^{3+}] = 10^{-2}\text{M}$, $[\text{Citrate}] = 5.10^{-2}\text{M}$, $E_{\text{dep}} = -1.1 \text{ V/ECS}$, $T = 25 \text{ C}^\circ$, $\text{pH} = 1.5$ et $t_{\text{dep}} = 3 \text{ min}$, Agr : x1000.

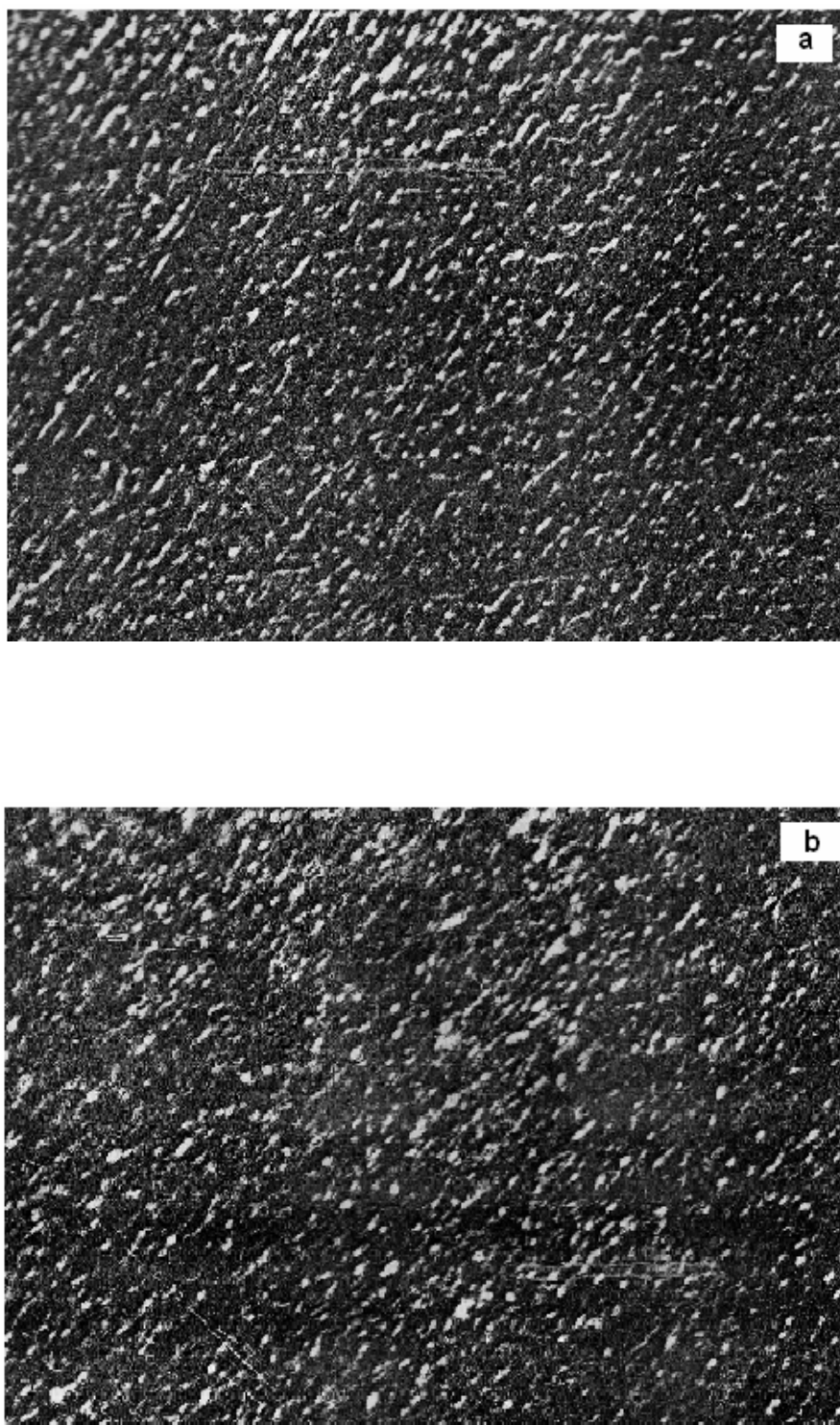


Fig.III. 18. Métallographie d'un dépôt d'indium (a) et de son alliage (b) obtenus en milieu citrate. $[\text{In}^{3+}] = 10^{-2}\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Citrate}] = 5.10^{-2}\text{M}$
 $E_{\text{dep}} = -1.1 \text{ V/ECS}$, $T = 25 \text{ C}^\circ$, $\text{pH} = 1.5$ et $t = 3 \text{ min}$.

III.4. Conclusion

En électrodéposition de métaux et d'alliages, les propriétés de l'électrolyte sont la pièce maîtresse de tout procédé électrochimique.

L'étude préliminaire que nous avons menée pour caractériser deux électrolytes aqueux servant à synthétiser le composé ternaire CuInSe_2 nous a permis de faire le choix de l'électrolyte qui servira à la suite de cette thèse.

D'après les caractéristiques des bains et des dépôts qui y ont été préparés dans différentes conditions d'électrolyse, notamment l'influence du courant cathodique, de la température, de la nature et la concentration du ligand complexant entre autres, nous avons constaté que plusieurs paramètres étaient en faveur de l'électrolyte aux thiocyanate. En premier rang, se place la stabilité de l'électrolyte, qui est un facteur primordial à la réussite de tout procédé électrochimique industriel.

Chapitre IV

IV. Electrodéposition et caractérisation du CuInSe_2

IV.1. Etude du comportement électrochimique des composants du CuInSe_2

IV.1.1. Etude du comportement électrochimique du cuivre (I)

La concentration en espèces électroactives (dans notre cas les cations cuivriques) joue un rôle essentiel dans la caractéristique du dépôt obtenu. Pour atteindre l'objectif que nous nous sommes fixé, à savoir déposer le composé ternaire CuInSe_2 , nous avons choisi une concentration en ions Cu(I) relativement faible (de l'ordre de 10^{-3}M) pour contribuer au rapprochement des potentiels des éléments le constituant.

Sur la figure (III.1) sont représentés les voltammogrammes de la solution électrolyte support thiocyanate de potassium (KSCN) 1.5M (courbe a) et de la solution de déposition de cuivre à partir de CuCl à différentes concentrations (courbes b-e).

Le domaine de non-activité de l'électrolyte support s'étend de -0.55 V/ECS à +0.35 V/ECS. En gardant les limites de balayage cathodique et anodique et en augmentant progressivement la concentration des cations Cu(I) , on remarque que du côté cathodique, les paliers des courants limites augmentent d'ampleur, en même temps que l'aire et l'amplitude de la réponse anodique. D'autre part, nous avons effectué des balayages potentiodynamiques à des étendues cathodiques différentes, avec agitation (Fig.III.2a) et en son absence (Fig.III.2b), et ce, dans le but d'étudier l'éventualité de formation de plusieurs complexes dans le système choisi. Il s'est avéré que la décharge des cations de cuivre se fait principalement, dans la majorité des cas à partir d'un seul complexe qui serait, d'après la valeur du potentiel [144], du tétra-thiocyanocuvrate $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{3-}$.

Les conditions hydrodynamiques jouent un rôle important dans la composition de tout dépôt électrolytique. Le renouvellement mécanique de la surface active pour des vitesses de rotation de l'électrode allant de 600 à 4000 tr/min montre que l'augmentation de la vitesse de rotation permet d'utiliser des courants cathodiques élevés. Les voltammogrammes du processus de réduction des cations cuivriques obtenus à différentes vitesses de rotation de l'électrode, montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la force d'agitation (Fig.III.3), ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

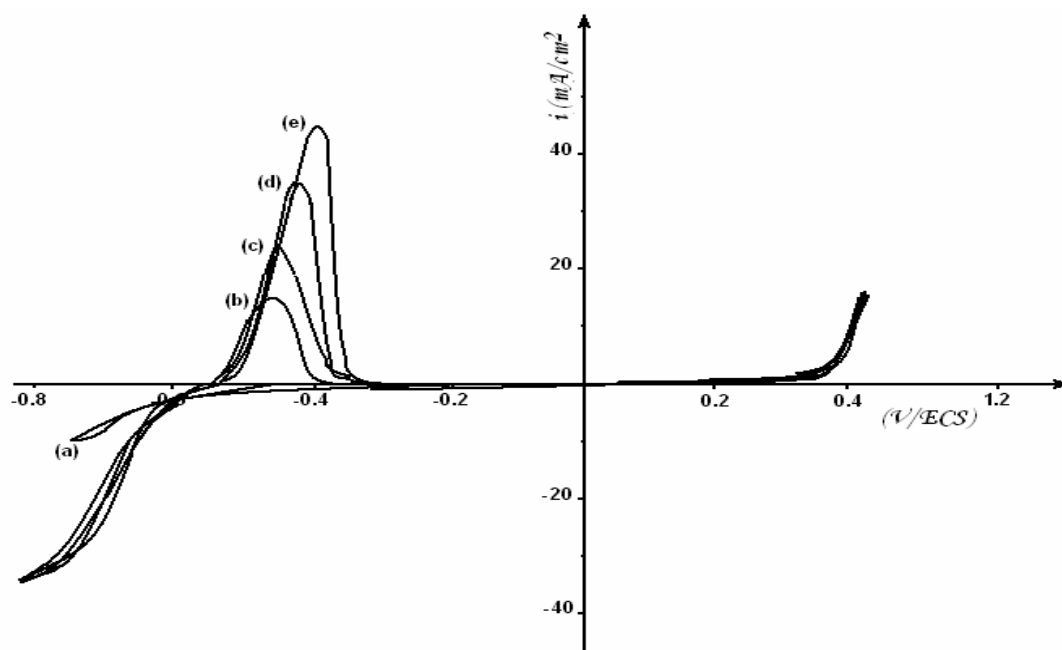


Fig.III.1. Influence de la teneur en ions Cu(I) sur l'allure des courbes (E,I) en milieu KSCN (1.5M). Stabilité de l'électrolyte support (a) $[\text{Cu}^+] : 2.10^{-3}\text{M}$ (b), 4.10^{-3}M (c), 6.10^{-3}M (d), 8.10^{-3}M (e).

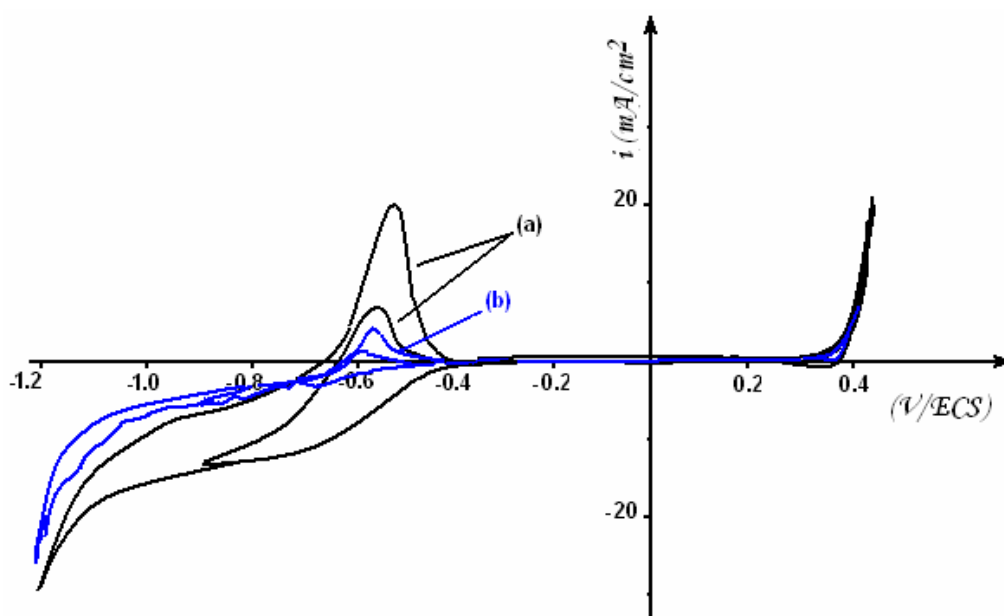


Fig.III.2. Influence de la borne cathodique sur les voltammogrammes du cuivre. $\text{Cu(I)} 2.10^{-3}\text{M}$, $[\text{KSCN}] 1.5\text{M}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 4.5$
(a) avec agitation, (b) sans agitation.

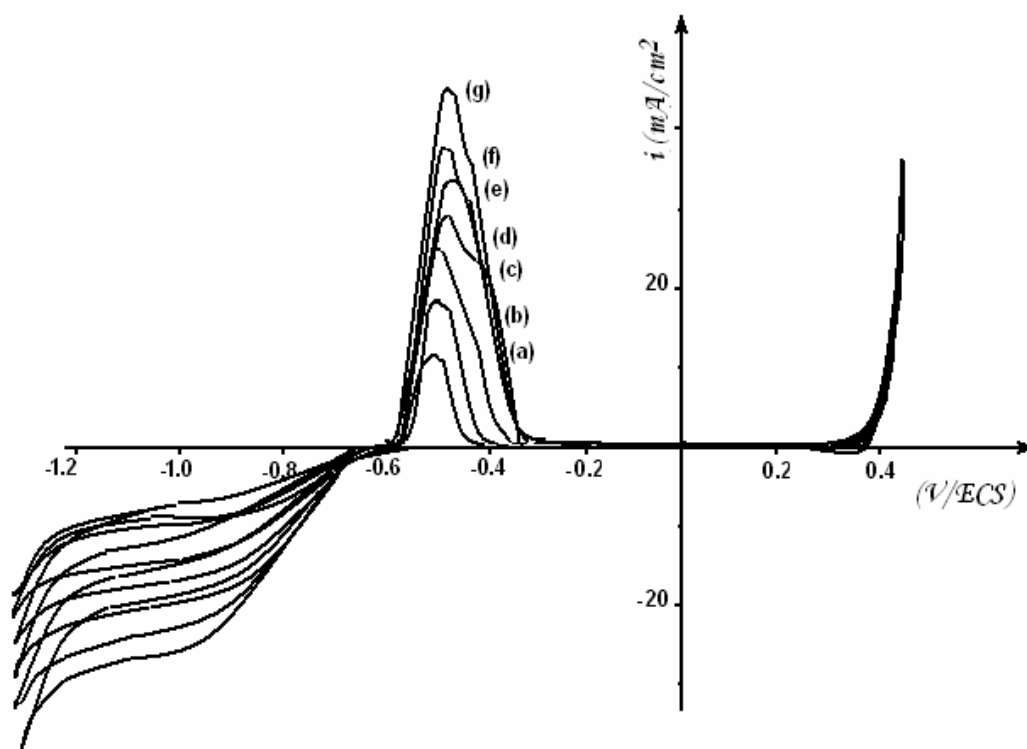


Fig.III.3. Influence des conditions hydrodynamiques sur les courbes (E, I) du cuivre. Vitesse de rotation de l'électrode (tr/min) : 600(a), 1000(b), 1500(c), 2000(d), 2500(e), 3000(f) et 4000(g).

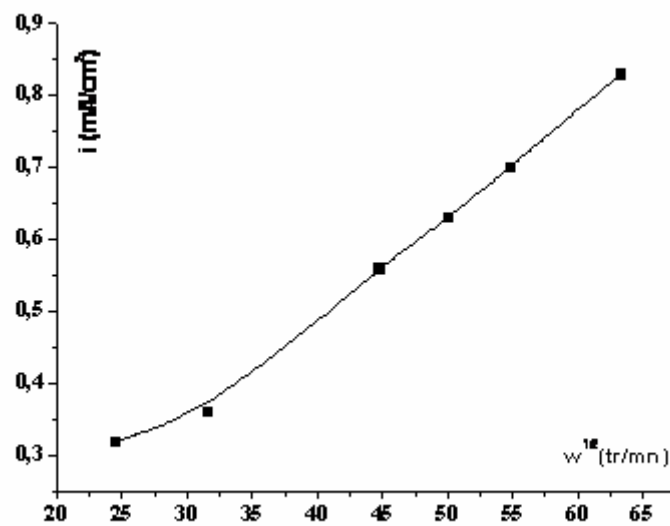


Fig. III.4. Evolution du courant diffusionnel de cuivre(I) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de travail.

La figure (III.4) présente les variations du courant limite de diffusion, en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ($\omega^{1/2}$).

La variation linéaire de $i = f(\omega^{1/2})$ indique que le transport des ions électroactifs est le facteur limitant de la réaction pour des vitesses de rotation supérieures ou égales à 1500 tr.min⁻¹ puisque la loi de Levich est suivie. Aux plus faibles vitesses de rotation, les points s'écartent légèrement de la droite, ce qui signifie que le processus n'est plus seulement gouverné par la diffusion pure mais qu'il y a compétition avec un autre phénomène limitant la cinétique d'un processus réactionnel à la surface de l'électrode. Il est très probable que le complexe de cuivre au thiocyanate prédominant ait le temps de s'adsorber à la surface active avant de se décharger qui soit à l'origine de ce phénomène. Aux vitesses de rotation élevées, le renouvellement mécanique de l'interface agit en contresens de cette action limitante.

Par ailleurs, l'action complexante du thiocyanate sur les ions cuivriques a été vérifiée. L'augmentation de la teneur en KSCN fait déplacer le potentiel du système Cu⁺/Cu vers des valeurs plus cathodiques (Fig.III.5). En passant du platine au molybdène (le substrat employé effectivement pour la fabrication de la cellule solaire à base de CuInSe₂) L'utilisation d'un substrat différent fait le potentiel de ce système est déplacé du côté cathodique de 100 mV environs, ce qui traduit une surtension de décharge accrue sur le molybdène que sur du platine (Fig.III.6).

IV.1.2. Etude du comportement électrochimique d'indium (III)

L'indium est un élément moins noble que le cuivre. De ce fait, on doit rapprocher son potentiel de celui du cuivre autant que possible. L'une des solutions consiste à utiliser une faible teneur en Cu(I) et une forte concentration en In(III). L'étude précédente sur le système (Cu⁺/Cu) nous a permis de garder la concentration en ions cuivriques égale à 2.10⁻³M.

Les voltamogrammes tracés en présence d'indium (III) à différentes concentrations sont représentés sur la figure (III.7).L'ajout de chlorure d'indium en quantités supplémentaires fait déplacer le potentiel du système In/In(III) vers des valeurs plus positives, et augmenter la quantité de métal déposée, traduite par une onde anodique plus importante. Ce comportement est également reproductible dans le cas du substrat en platine (Fig.III.8). D'autre part, on notera également la présence d'une boucle de nucléation dans le cas de dépôt d'indium et la faiblesse relative du courant anodique.

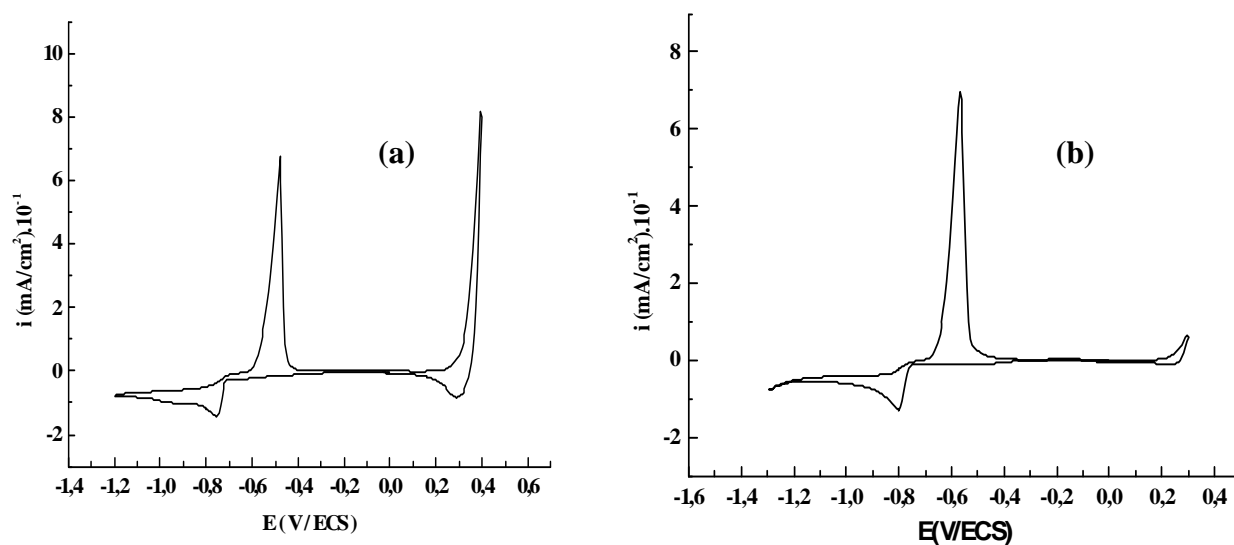


Fig III.5 : Action complexante du thiocyanate sur le voltamogramme du Cuivre ($2 \cdot 10^{-3}$ M) déposée sur substrat en Platine.
Concentrations de KSCN : 2 M(a) , 3.5 M (b)

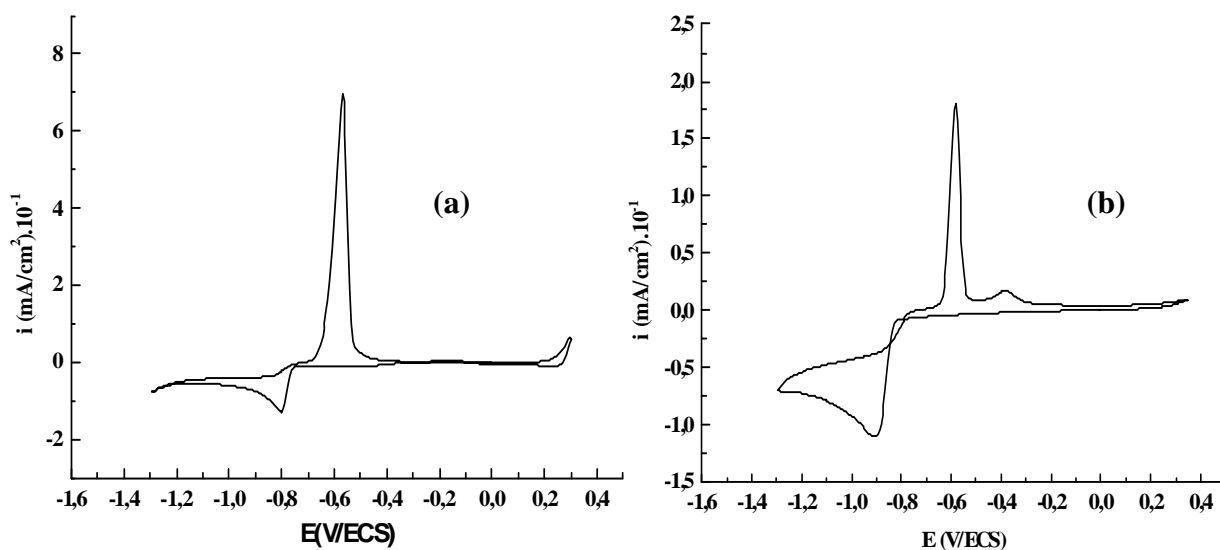


Fig III.6 : Effet du substrat sur le voltamogramme du Cuivre ($2 \cdot 10^{-3}$ M) déposé à $T = 25$, $\text{pH} = 4.5$ et KSCN (3.5 M).
Substrat en : Platine (a) et en Molybdène (b).

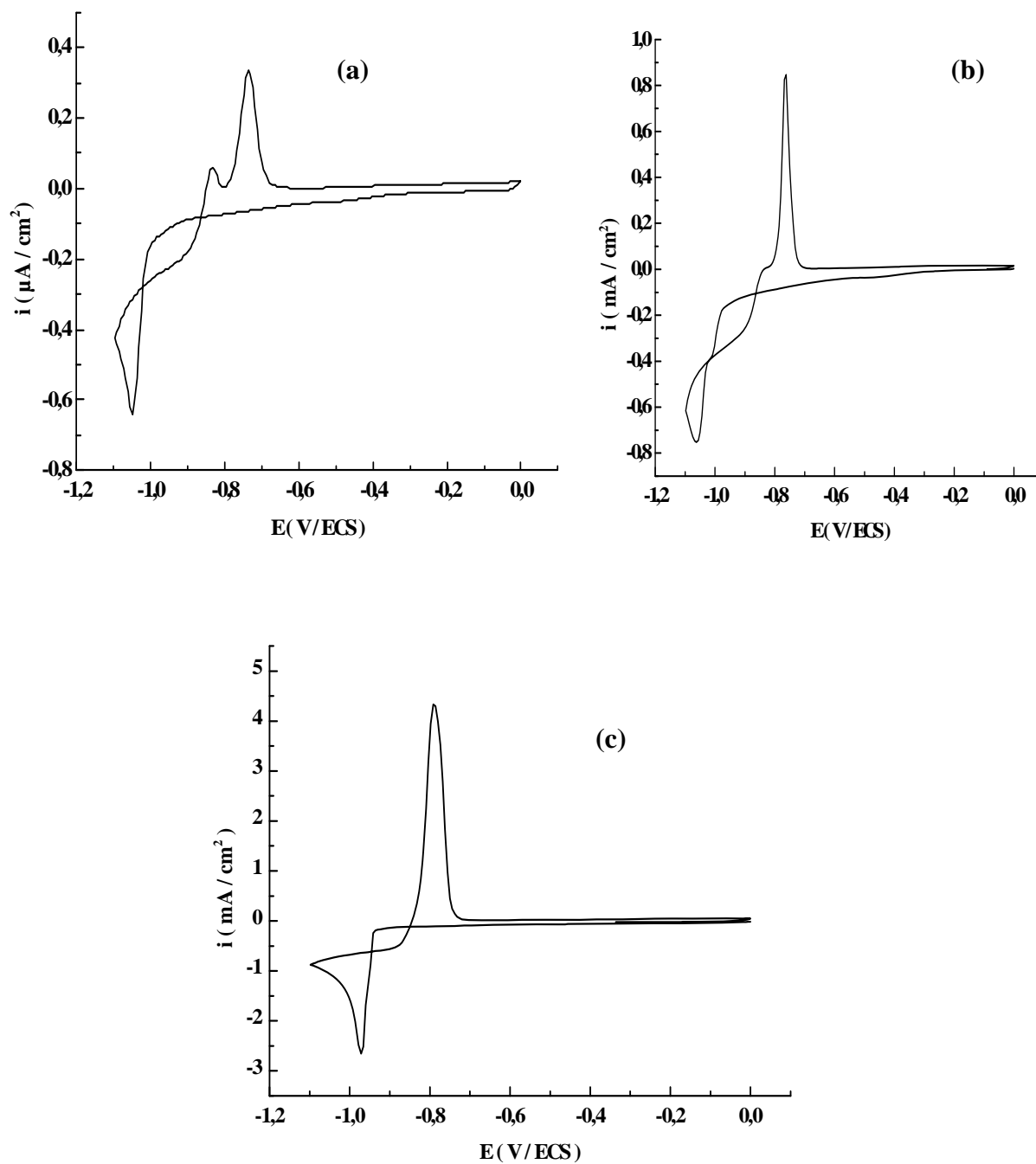


Fig.III.7. Influence de teneur en ions In(III) sur le tracé potentiodynamique du système In/In(III) sur substrat en Platine, à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH } 4.5$.
 $[\text{In(III)}] = 3.10^{-3}\text{M}$ (a), 5.10^{-3}M (b) et 10^{-2}M (c),

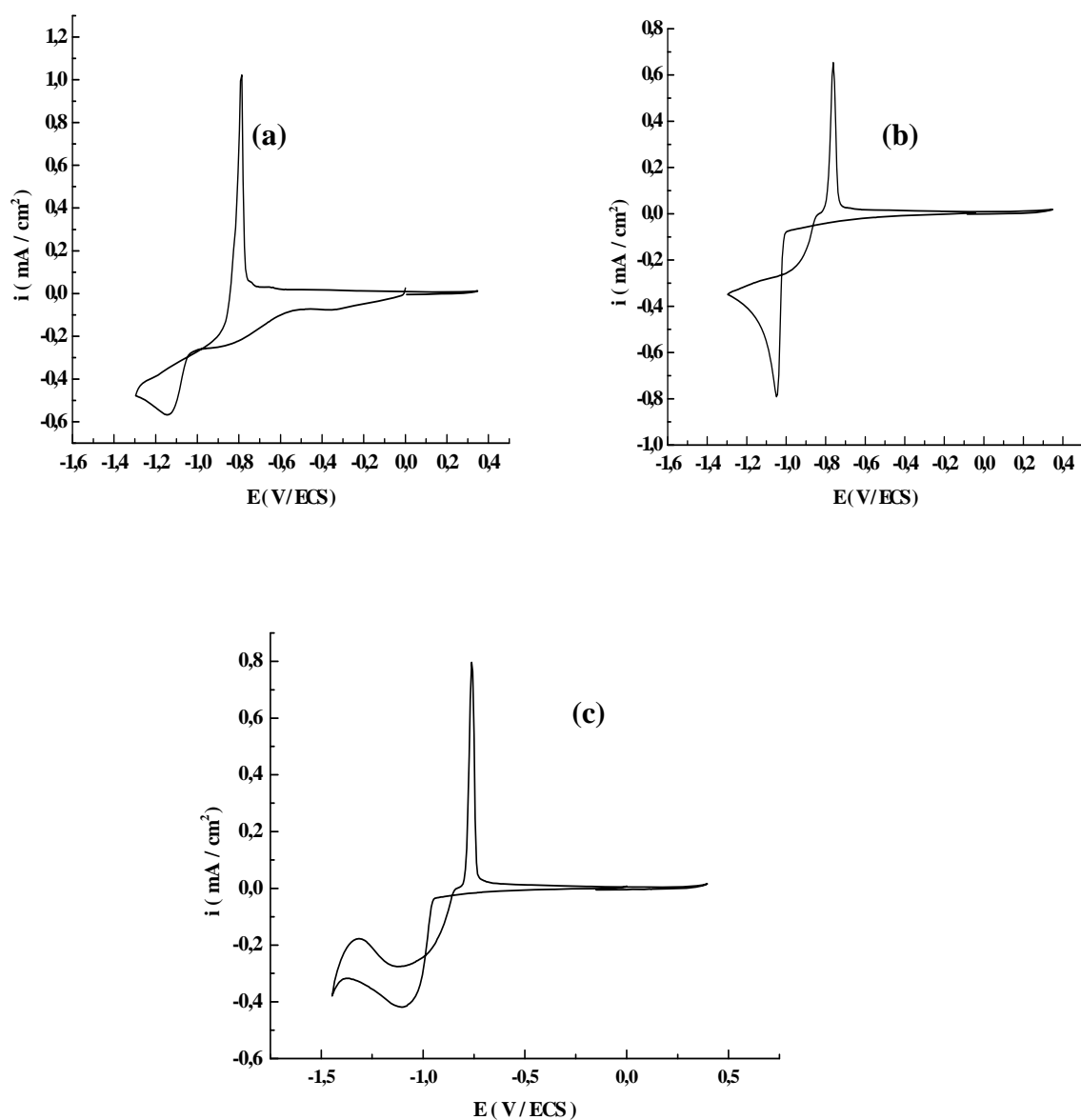


Fig.III.8. Influence de teneur en ions In(III) sur le tracé potentiodynamique du système In/In(III) sur substrat en Molybdène, à $T = 25^\circ \text{C}$ et $\text{pH } 4.5$, sans agitation.

$[\text{In(III)}] = 3.10^{-3} \text{ M}$ (a), 5.10^{-3} M (b) et 10^{-2} M (c),

IV.1.3. Etude du comportement électrochimique du système Cu-In

Afin de déposer l'alliage binaire CuIn , la solution d'électrolyse contenait à la fois des sels de cuivre et d'indium en plus du complexant KSCN (3.5M). Compte tenu de l'étude précédente, nous avons remarqué que sur substrat en platine, la réduction du cuivre se situe aux alentours de -0.8 à -0.9 V/ECS et celle d'indium s'effectuait à -1.0V/ECS environ.

L'utilisation du molybdène conduit à un déplacement de ces potentiels vers des valeurs plus négatives de quelques 100mV et l'apparition d'une 'boucle de nucléation' (Fig.III.9). Par ailleurs, nous avons remarqué que pour différentes limites cathodiques de ce système, plus le potentiel imposé était négatif, plus l'aire de l'onde anodique relative à l'oxydation d'indium était importante, avec un changement minimal pour celle du cuivre. Ce comportement serait dû à l'aspect diffusionnel de la réduction du cuivre(I) dans ce milieu. D'autre part, l'augmentation de la concentration d'ions d'indium en solution fait augmenter le pic d'oxydation lui correspondant (Fig.III.9.c).

Ce résultat nous permet de confirmer que le ligand thiocyanate rapproche suffisamment les potentiels des deux métaux (Cu et In) et de situer ainsi la zone de potentiel qui nous donne accès à une co-déposition du cuivre et d'indium. Une sélénisation ultérieure de ces alliages CuIn peut conduire à la formation du composé ternaire CuInSe_2 .

IV.1.4. Etude du régime de réduction du système $\text{Cu(I)}\text{-In(III)}$

Lors de la précédente étape, on a vu que les ions cuivriques complexés au thiocyanate se réduisent plus aisément lorsque l'électrolyte à l'interface était régénéré mécaniquement.

Dans cette partie, nous allons aborder le comportement du binaire $\text{Cu(I)}\text{-In(III)}$ dans les mêmes conditions. Pour cette étude, on a été amenés à effectuer des balayages potentiodynamiques à différentes vitesses. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.10). On note dans ce cas, la diminution de la hauteur du pic de réduction d'indium et le déplacement du potentiel correspondant vers des valeurs plus positives. Les tracés du courant du pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et celui du potentiel correspondant en fonction du logarithme de celui-ci, montrent que la décharge des cations In(III) dans ce cas suit un processus semi- rapide.

Afin de s'assurer de cette éventualité, nous avons refait la même procédure mais en augmentant la température du bain à 55 C°. Les résultats obtenus (Fig. 11) ont confirmé cette hypothèse, à savoir, l'a décharge des ions d'indium est un processus semi rapide dû probablement à une surtension de nucléation importante.

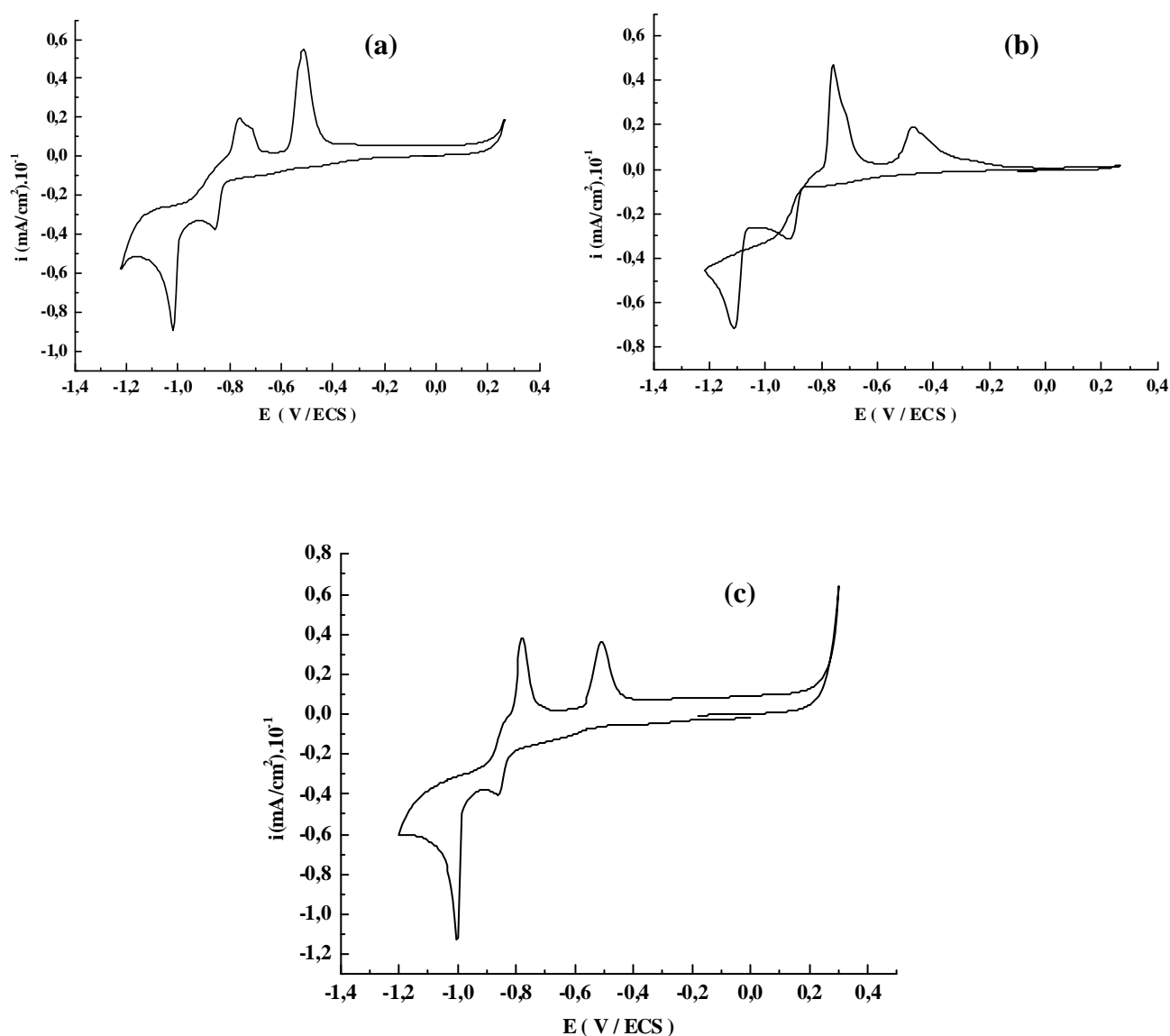


Fig.III.9. Voltamogramme du système Cu(I)/In(III) en milieu thiocyanate 3.5M, sans agitation, à $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4.5$ et $v = 50 \text{ mV/s}$. $[\text{Cu}^+] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $[\text{In}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Substrat en Platine (a) et Molybdène (b)., $[\text{In}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (c).

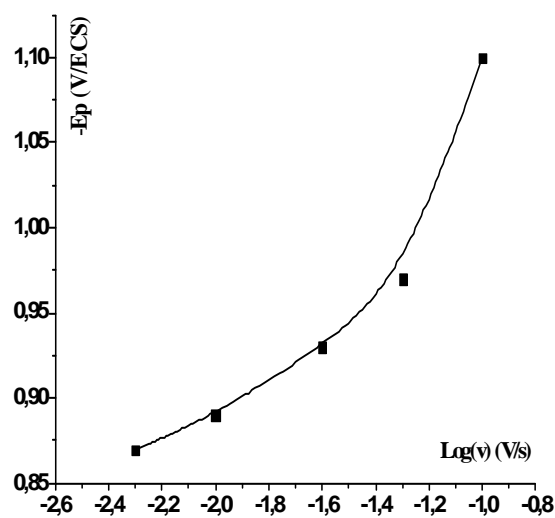
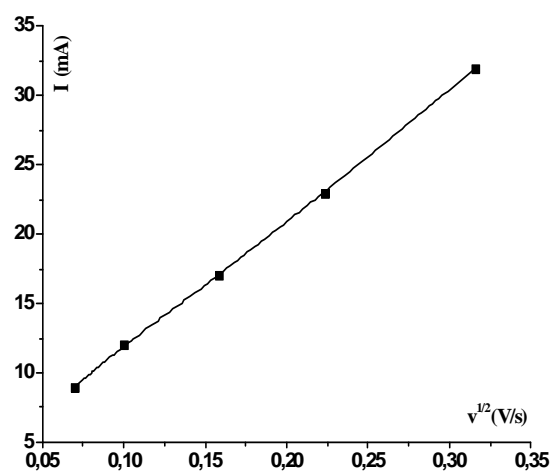
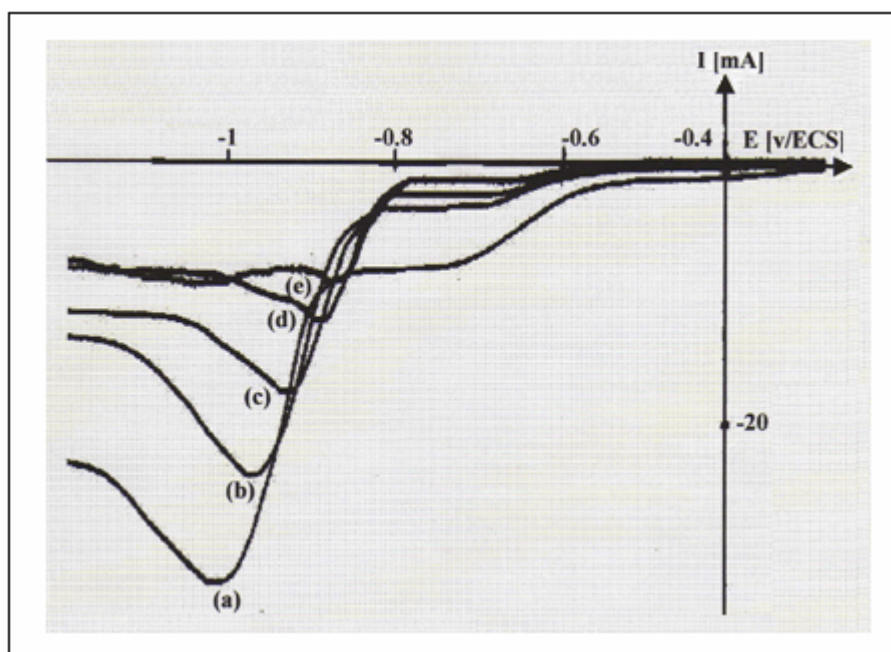


Fig.III. 10. Balayage potentiodynamique et critères de décharge du système composé de CuCl ($2 \cdot 10^{-3}\text{M}$), InCl_3 ($5 \cdot 10^{-2}\text{M}$) complexé au thiocyanate 1.5M à 25°C .
 v (mV/s) : 100(a), 50(b), 25(c), 10(d) et 5 (e).

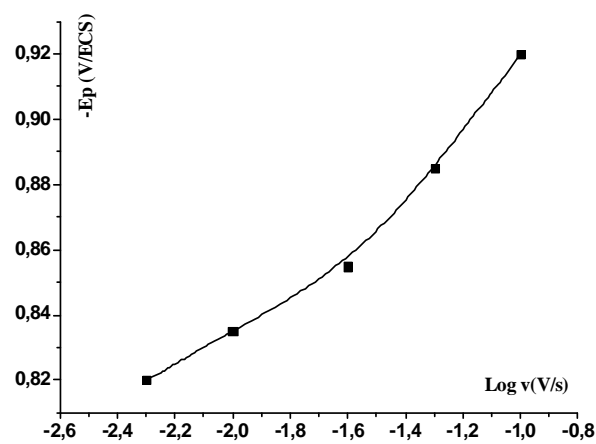
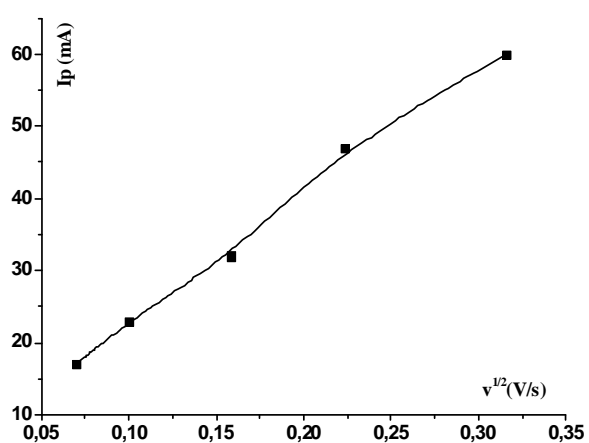
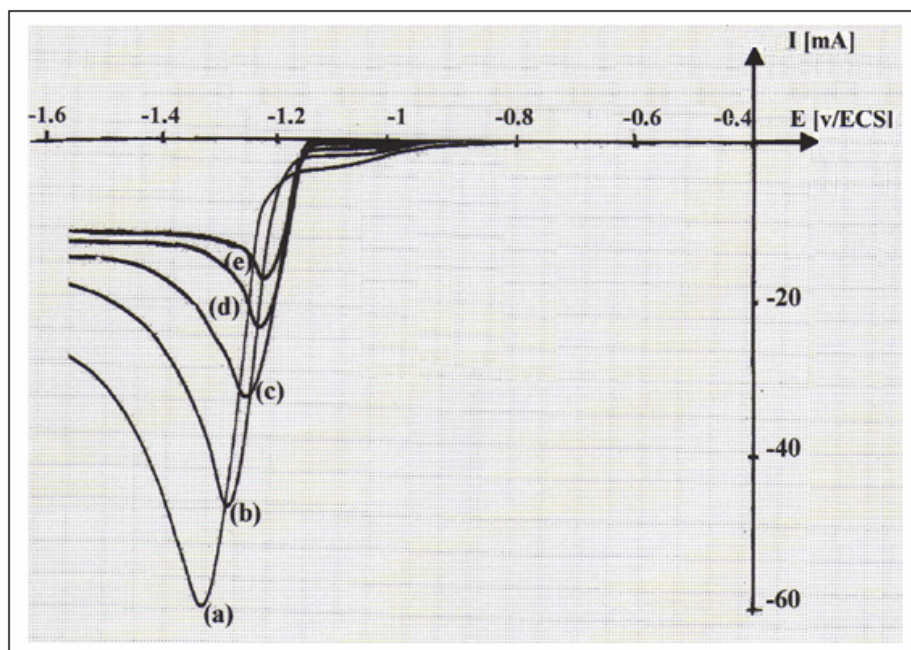


Fig.III.11. Balayage potentiodynamique et critères de décharge du système composé de CuCl ($2 \cdot 10^{-3}\text{M}$), InCl_3 ($5 \cdot 10^{-2}\text{M}$) complexé au thiocyanate 1.5M à 55°C .
 v (mV/s) : 100(a), 50(b), 25(c), 10(d) et 5 (e).

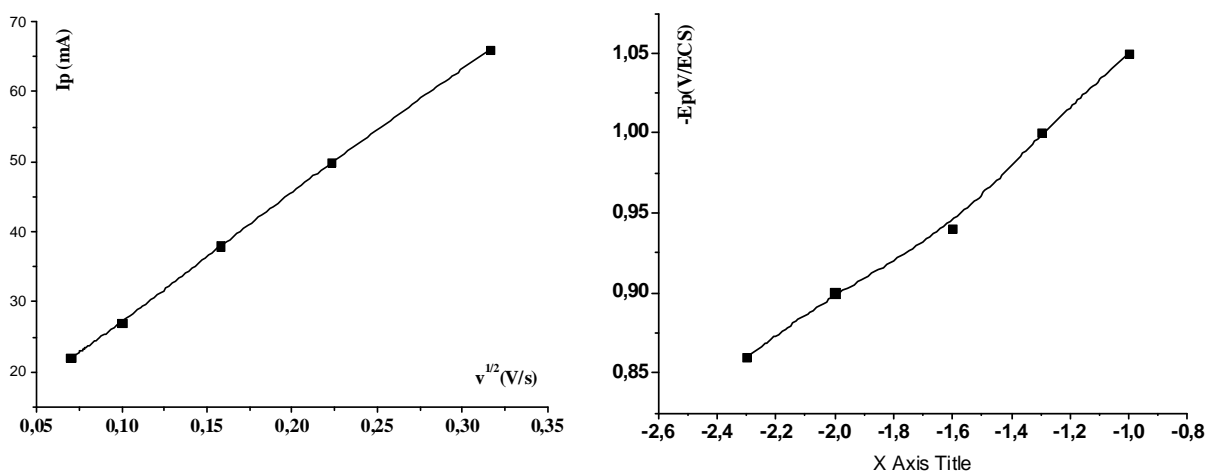
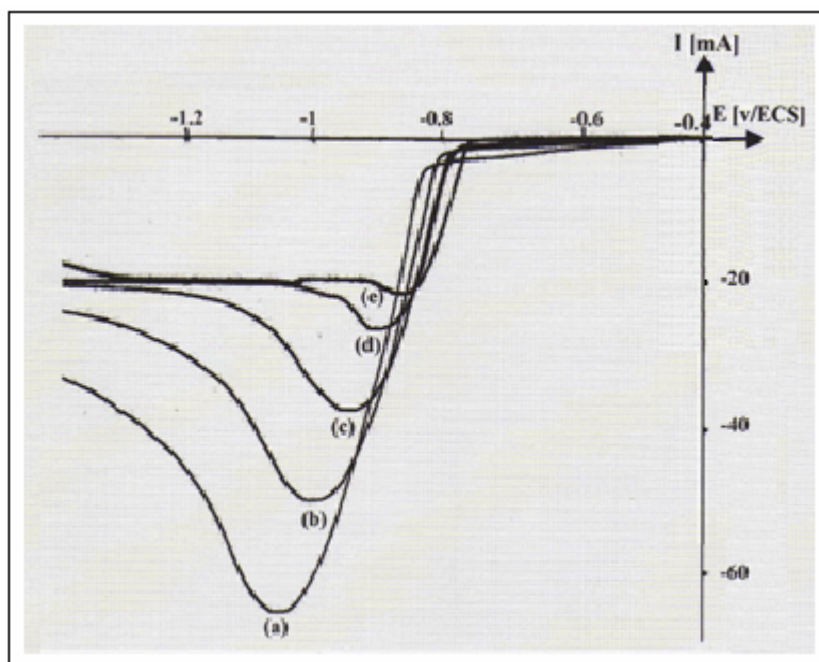


Fig.III.12. Balayage potentiodynamique et critères de décharge du système composé de CuCl ($2 \cdot 10^{-3} \text{M}$), InCl_3 (10^{-1}M) complexé au thiocyanate 1.5M à 25°C .
 v (mV/s) : 100(a), 50(b), 25(c), 10(d) et 5 (e).

Dans la poursuite de la confirmation de ce qu'on a avancé auparavant et afin de limiter une éventuelle interférence entre la présence du cuivre (I) et le comportement de l'indium, nous avons effectué des balayages cathodiques à différentes vitesses mais en présence d'indium à forte concentration (0.1M) et à deux températures différentes. Les résultats sont regroupés sur les figures (III.12) et (III.13), où l'on est arrivé à confirmer que la déposition du cuivre est régi par diffusion alors l'indium suit un chemin de décharge semi rapide.

IV.1.5. Redissolution des alliages binaires CuIn (STEP test)

La redissolution du dépôt électrolytique dans un milieu approprié permet d'accéder à plusieurs informations sur sa composition, son potentiel électrochimique, ainsi que son épaisseur. Dans le but d'évaluer le potentiel d'oxydation des alliages binaires CuIn, nous avons électrodéposé des couches minces CuIn à partir d'électrolytes contenant deux rapports différents en ions métalliques $\text{Cu}^+/\text{In}^{3+}$ (0.3 et 0.7), sous potentiels cathodiques allant de -0.8 à -1.2 V/ECS. La redissolution a été effectuée dans un milieu peu agressif sous un courant anodique imposé de 20 mA. Les résultats sont représentés sur la figure (III.14), où l'on remarque que d'une part l'augmentation de la teneur en solution d'indium affaiblit le caractère de « noblesse » du dépôt (rapport 0.3) et que la température agit dans le sens inverse, ce qui indique que ce paramètre est en faveur de l'incorporation accrue du cuivre dans le dépôt.

IV.1.6. Etude morphologique et compositionnelle de l'alliage binaire Cu-In électrodéposé et leur Sélénisation électrochimique

L'étude morphologique effectuée par microscopie (MEB) a montré des couches minces électrodéposées uniformes à grains denses et compacts. Les grains métalliques sont de forme sphériques dans le cas du cuivre et en forme de bâtonnets dans le cas de dépôt d'indium, pendant que la croissance de l'alliage se fait suivant le premier cas (Fig.VI.15). Ce résultat indiquerait aussi que l'alliage CuIn était riche en cuivre. La relation entre les teneurs des deux métaux en solution et dans le dépôt est présentée sur la figure (VI.15.d), où l'on peut conclure que pour préparer l'alliage binaire comme précurseur au composé CuInSe₂, le rapport en solution des deux cations métalliques devrait se situer dans la plage de 0.8 à 1.0.

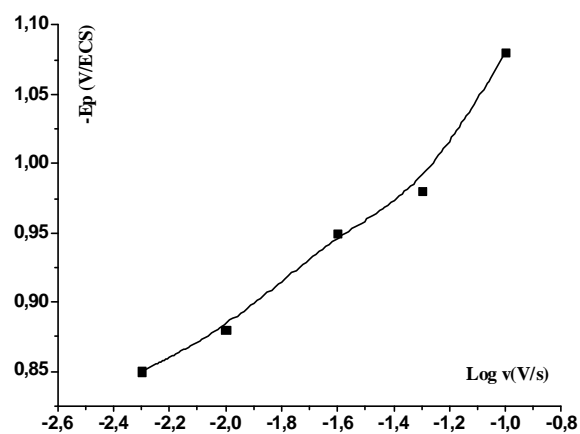
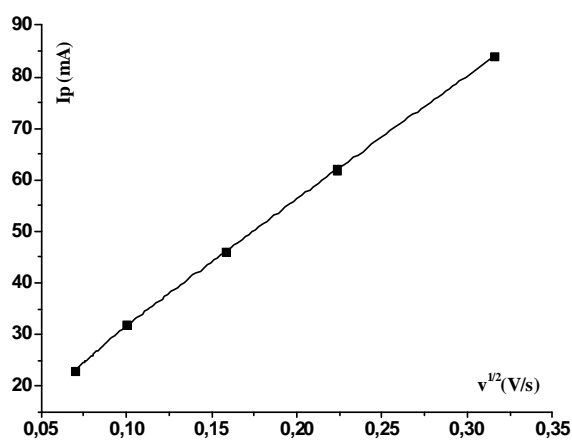
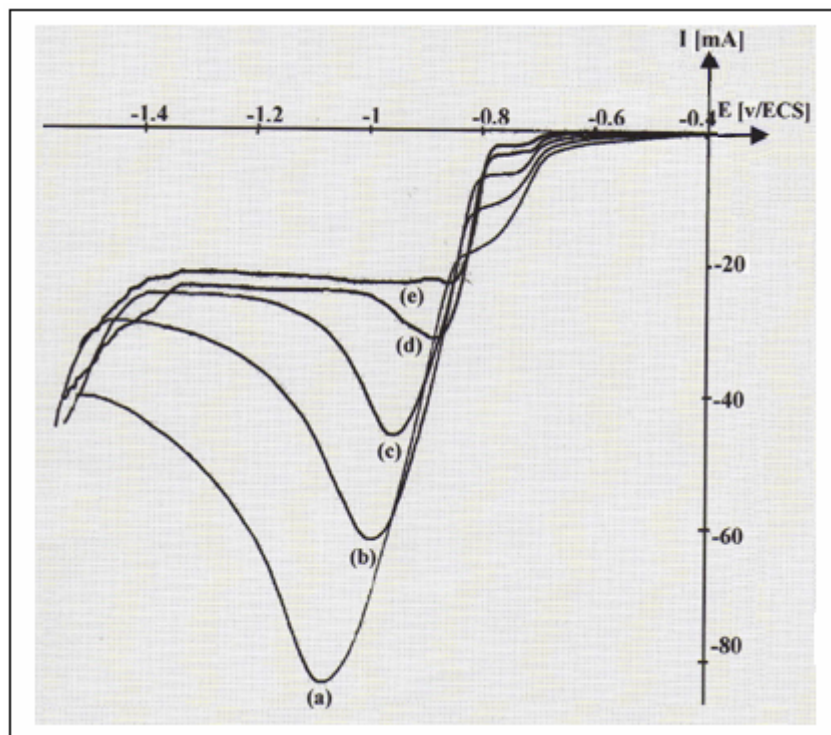


Fig.III.13. Balayage potentiodynamique et critères de décharge du système composé de CuCl ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), InCl_3 (10^{-1} M) complexé au thiocyanate 1.5 M à 55° C .
 v (mV/s) : 100(a), 50(b), 25(c), 10(d) et 5 (e).

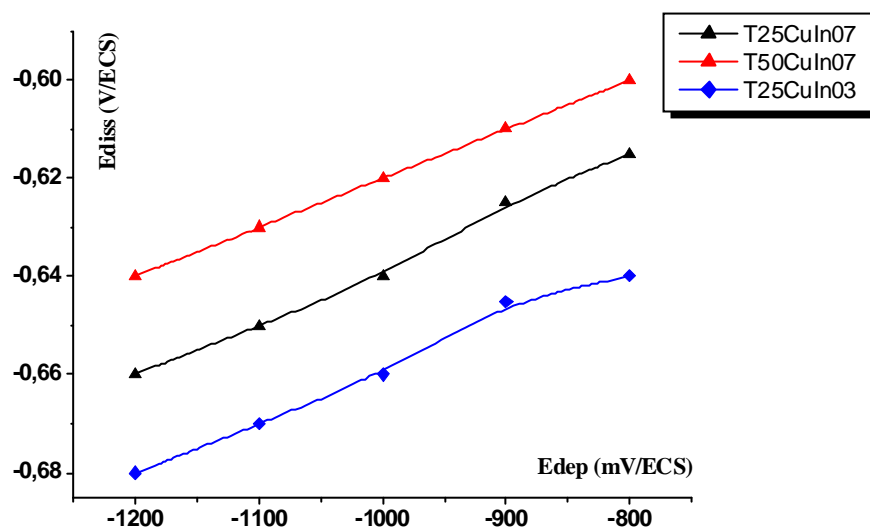


Fig.III.14. Influence du rapport en solution ($\text{Cu}^+/\text{In}^{3+}$) et de la température d'électrolyse sur le potentiel électrochimique des dépôts obtenus. (bain sans agitation, courant anodique 20mA).

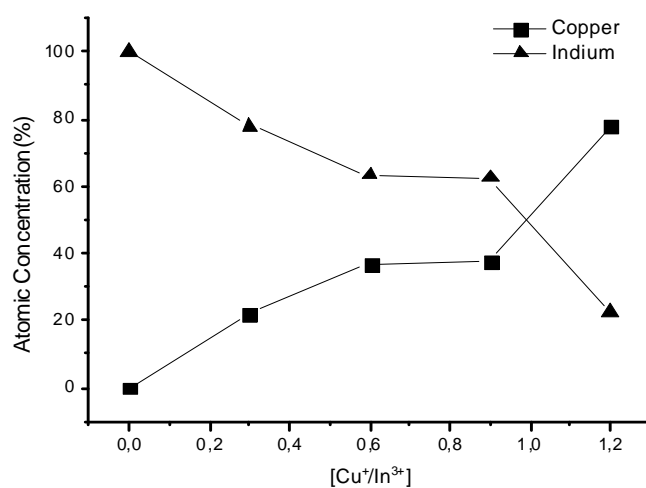
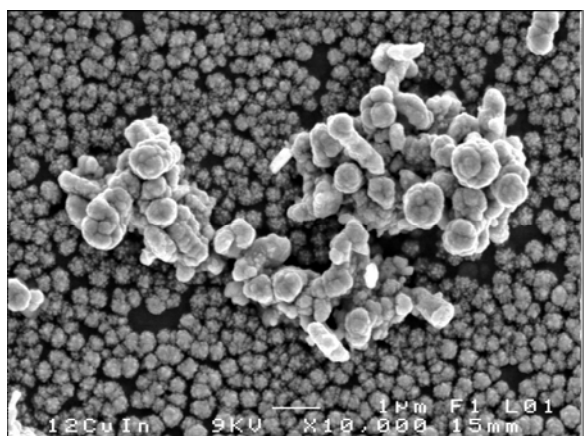
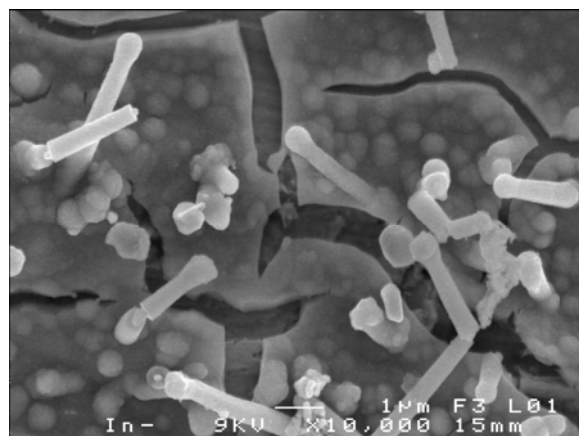
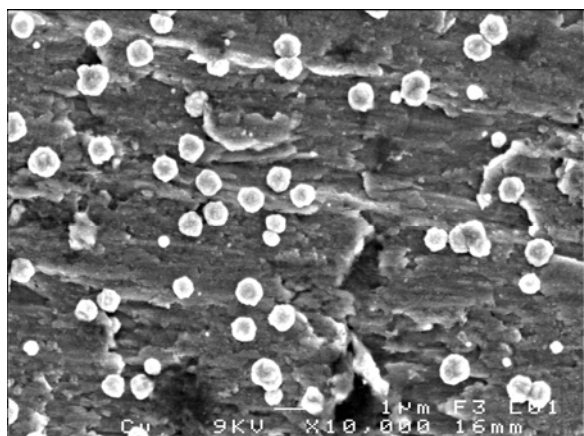


Fig.VI.15. Micrographies et analyse compositionnelle des couches minces Cu, In et leur alliage CuIn. $E = -1. \text{V/ECS}$ à température ambiante et sans agitation.

La figure (IV. 16) illustre la morphologie d'un alliage binaire sélénisé par dépôt de sélénium. Le dépôt est de structure compacte, ce qui ouvre une voie prometteuse pour parer au problème de sélénisation par évaporation sous atmosphère de sélénium, procédé à haut à risque, vu la toxicité élevée des vapeurs utilisées (Se et H₂Se).

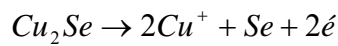
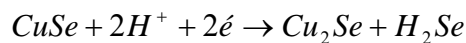
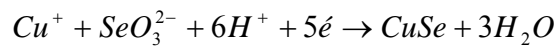
IV.2. Electrodeposition du semi-conducteur CuInSe₂

Le semi conducteur ternaire peut être synthétisé par voie chimique, électrochimique ou physique soit directement en une seule étape, soit par sélénisation de précurseurs. Dans la présente thèse nous avons étudiée les deux variantes : la première consiste en l'électrodéposition d'un alliage binaire CuIn suivi d'une sélénisation ; la seconde consiste en la déposition directe en une seule étape. Dans les deux cas, l'étape d'enrichissement en sélénium s'est avérée nécessaire pour la stoechiométrie du composé obtenu.

En général, l'étude électrochimique d'un alliage ternaire est assez complexe et plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'un semi-conducteur. Afin de cerner le comportement du système CuInSe, on a opté pour l'étude d'abord des binaires CuSe et InSe puis la combinaison des deux cas.

IV.2.1. Etude des systèmes Cu-Se et In-Se

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique du système Cu-Se a révélé deux zones distinctes de réduction et deux ondes anodiques leur correspondant, quoique leurs intensités fussent assez faibles. Cette atténuation des pics cathodiques est liée à la nature des produits formés à la cathode. En tenant en compte du diagramme de Pourbaix du système Cu-Se en milieu aqueux [145], les réactions les plus probables seraient :



L'obtention électrochimique du binaire Cu₂Se est liée au rapport Cu(I)/Se(IV) en solution. Lorsque le rapport excède 3 unités, l'onde de dissolution du cuivre est plus importante, ce qui indique la formation du cuivre métallique en parallèle avec la phase Cu_xSe. Le dépôt serait alors riche en cuivre. Une teneur assez faible en ions cuivrique (rapport Cu(I)/Se(IV) < 1), le

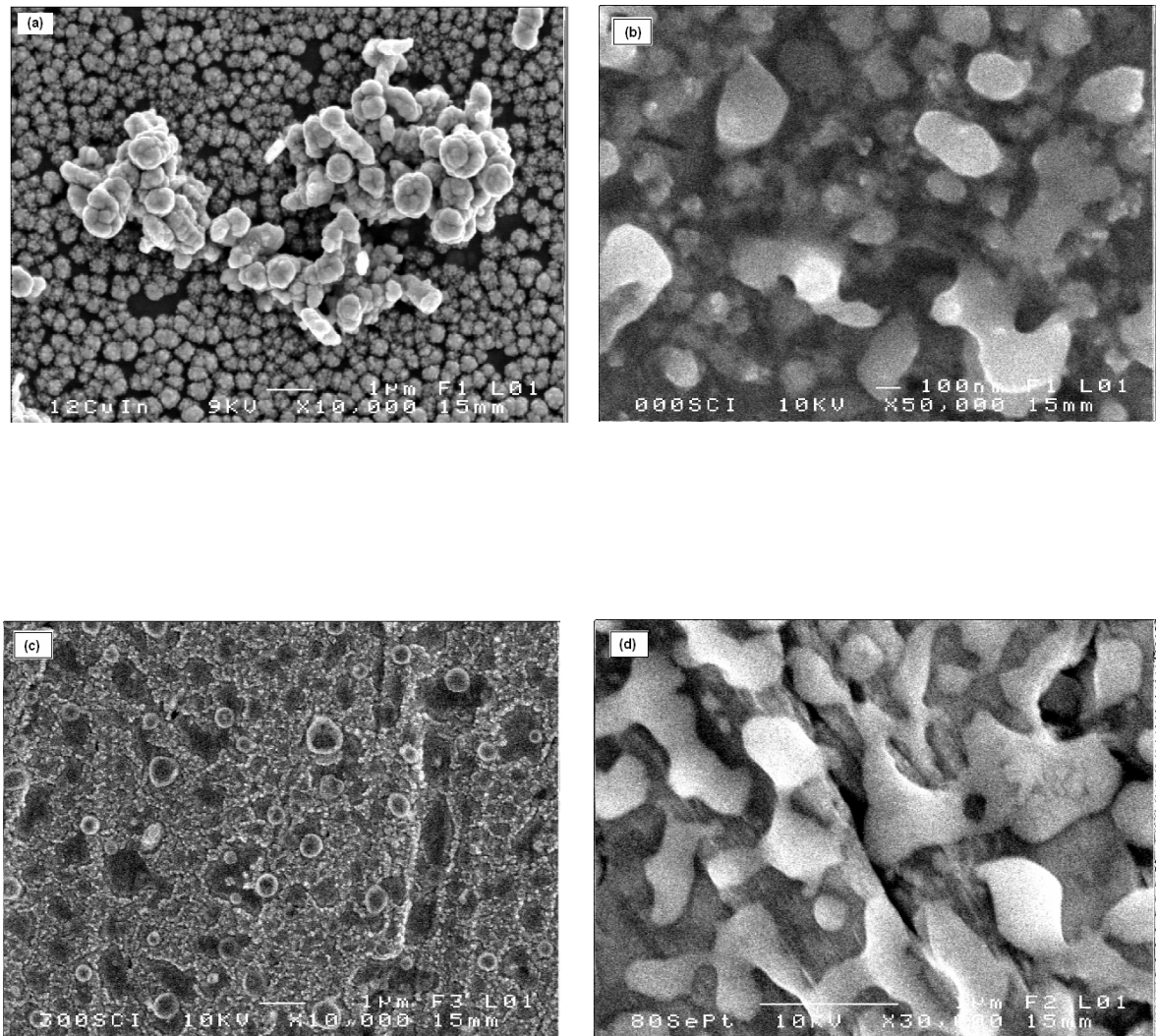


Fig.IV. 16. Micrographie de surface MEB de dépôt alliage CuIn (a), Se/pt (b), Se/CuIn (c) et Se/Pt traité à 80 C° (c).Potentiel de déposition $E = -0.65\text{V/CSE}$ pour Se (b,c) et $E = -1.0\text{V/CSE}$ pour l'alliage CuIn (a, d).

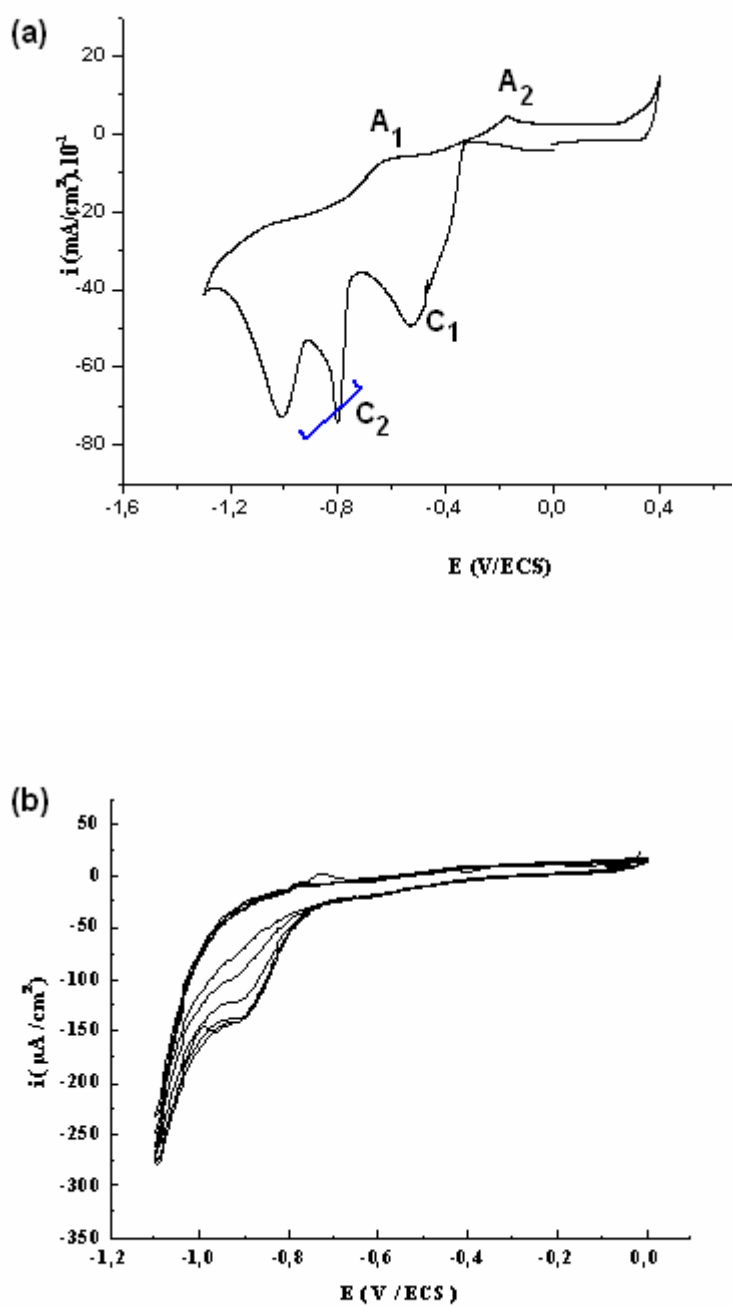
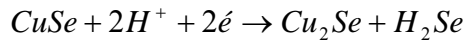
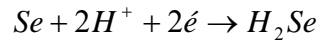


Fig.IV.17. Voltamogrammes (100 mV/s) en présence du thiocyanate à
Température ambiante, sans agitation, des systèmes composés de :
Sels de cuivre et de sélénium (a) et sels d'indium et de sélénium (b)

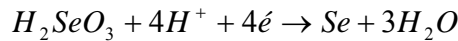
pic de réduction C2 est divisé en deux ondes voisines (Fig.IV.17), qui seraient liées aux réactions suivantes :



et

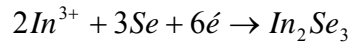


D'autre part, d'après l'allure des deux voltamogrammes des deux systèmes Cu-Se et In-Se, deux vagues cathodique dont l'une de faible amplitude est apparue à des potentiels relativement élevés et traduit une réaction de réduction de sélénium selon la réaction suivante :



avec E = -0,082 V/ESM [146]

L'autre est relative à une réaction de formation du séléniure d'indium selon la réaction:



avec E = -0,642 V/ESM

L'onde anodique est de très faible amplitude d'où la conclusion de la formation d'un dépôt à composante essentiellement à base du semi-conducteur In₂Se₃.

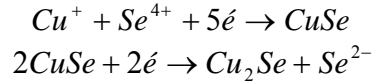
IV.2.2. Etude du système Cu-In-Se

En plus de l'étude de l'influence de la composition de la solution, notamment le rapport des ions Cu(I)/Se(IV), le rôle que joue la température d'électrolyse sur le processus de déposition du ternaire a été étudié.

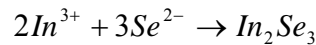
Pour la co-déposition des trois éléments (Cu-In-Se), la gamme la plus appropriée de potentiel a été estimée à -1,0 V/ECS. Pour étudier l'influence de la température du bain sur le comportement du système Cu-In-Se, nous avons effectué l'analyse voltampérométrique à des températures différentes: 20, 40, 60 et 80°C respectivement. La figure (IV.18) illustre l'effet qualitatif de la température d'électrolyse sur les potentiels de réduction des ions électroactifs Cu⁺, In³⁺ and Se⁴⁺ en présence du ligand thiocyanate comme additif complexant. Les voltamogrammes (E,I) ont été enregistrés dans un milieu contenant à la fois CuCl (1mM) , InCl₃ (5mM) et du SeO₂ (1mM). L'augmentation de la température du bain conduit d'une part à une augmentation importante dans la hauteur des pics de réduction (plus de trois fois) et à leur décalage vers des valeurs de basses tensions comme prévu selon la loi de Nernst. Une exception est notée pour le cas de la température de 80°C où la déposition se fait à des potentiels moins nobles, qui serait probablement liée à une décharge cationique via des complexes plus stables tels que le tetracyanacuvrate [Cu(SCN)₄]³⁻. L'autre pic de réduction

(aux environs de -0.4 V/ECS), n'a pas subi de changements notables. Ce résultat nous permet à priori de prévoir que l'effet le plus important de l'augmentation de la température du bain serait une vitesse accrue de la décharge des ions de cuivre (I).

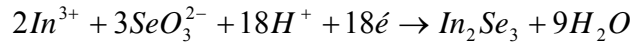
D'après l'étude précédente, on peut conclure que la formation du composé ternaire est la suite d'une série de réactions électrochimiques :



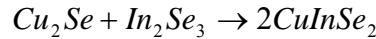
Les ions sélénieux réagissent avec les ions d'indium pour former In₂Se₃, selon probablement l'une de ces deux réactions :



Ou



La réaction subséquente entre les deux produits Cu₂Se et In₂Se₃ conduit à la formation du ternaire stoechiométrique :



La branche cathodique du tracé potentiodynamique du système de déposition du CIS est représenté sur la figure (IV.19). L'allure générale du voltamogramme est reproductible et la microanalyse du dépôt obtenu à -1V/ECS à température ambiante avant le traitement thermique et la sélénisation indique une teneur excessive en cuivre dans le dépôt. Cette "richesse en cuivre" aurait pour origine la formation du composé binaire Cu₂Se. En effet, Wada *et al.* [147], lors d'une étude de préparation du CIS par voie physique (PVD) ont conclu que la formation du CIS passe par une accumulation en surface du Cu₂Se, ce qui conduit à l'apparition de la phase métastable « sphalérite » avant la formation de la structure chalcopirite stable de CuInSe₂.

IV.2.3. Synthèse du ternaire CuInSe₂

L'étude électrochimique a été effectuée dans une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes contenant 75 ml de solution, en utilisant un potentiostat-galvanostat Voltalab -Z301 pour la voltamétrie cyclique ainsi que pour le dépôt des films sous régime potentiostatique. L'électrolyte est préparé en dissolvant des quantités adéquates (déterminées lors d'une étude précédente, voir chapitre III) de produits chimiques pour donner 1 mM de CuCl, 1mM de InCl₃ et 5 mM de SeO₂. La concentration de KSCN, utilisé comme agent complexant, a été aussi élevée que 3,5 M pour former des complexes stables et pour éviter la

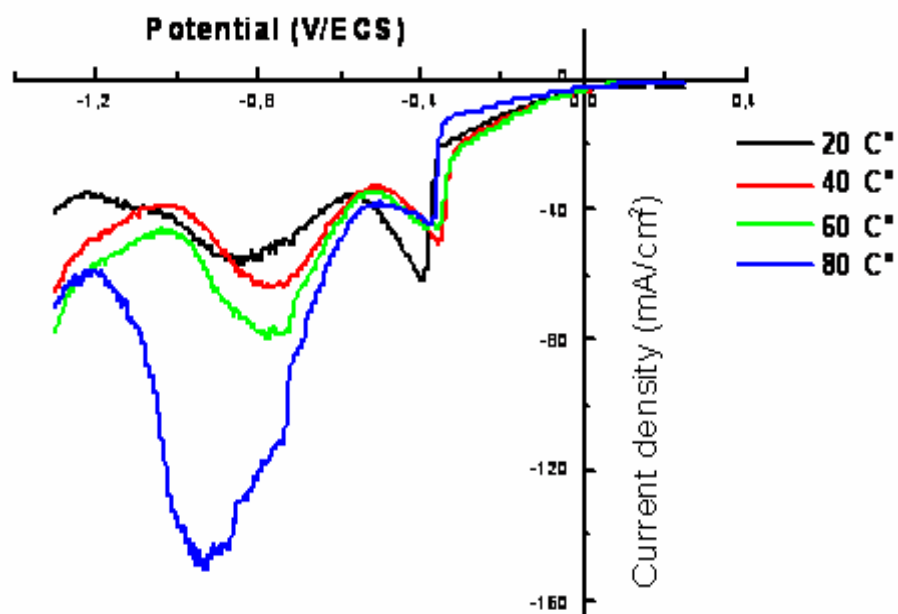


Figure IV. 18. Evolution du tracé potentiodynamique du système Cu-In-Se en milieu thiocyanate sans agitation et à différentes températures ($^{\circ}\text{C}$) : 20 (a), 40 (b), 60 (c) et 80 (d).

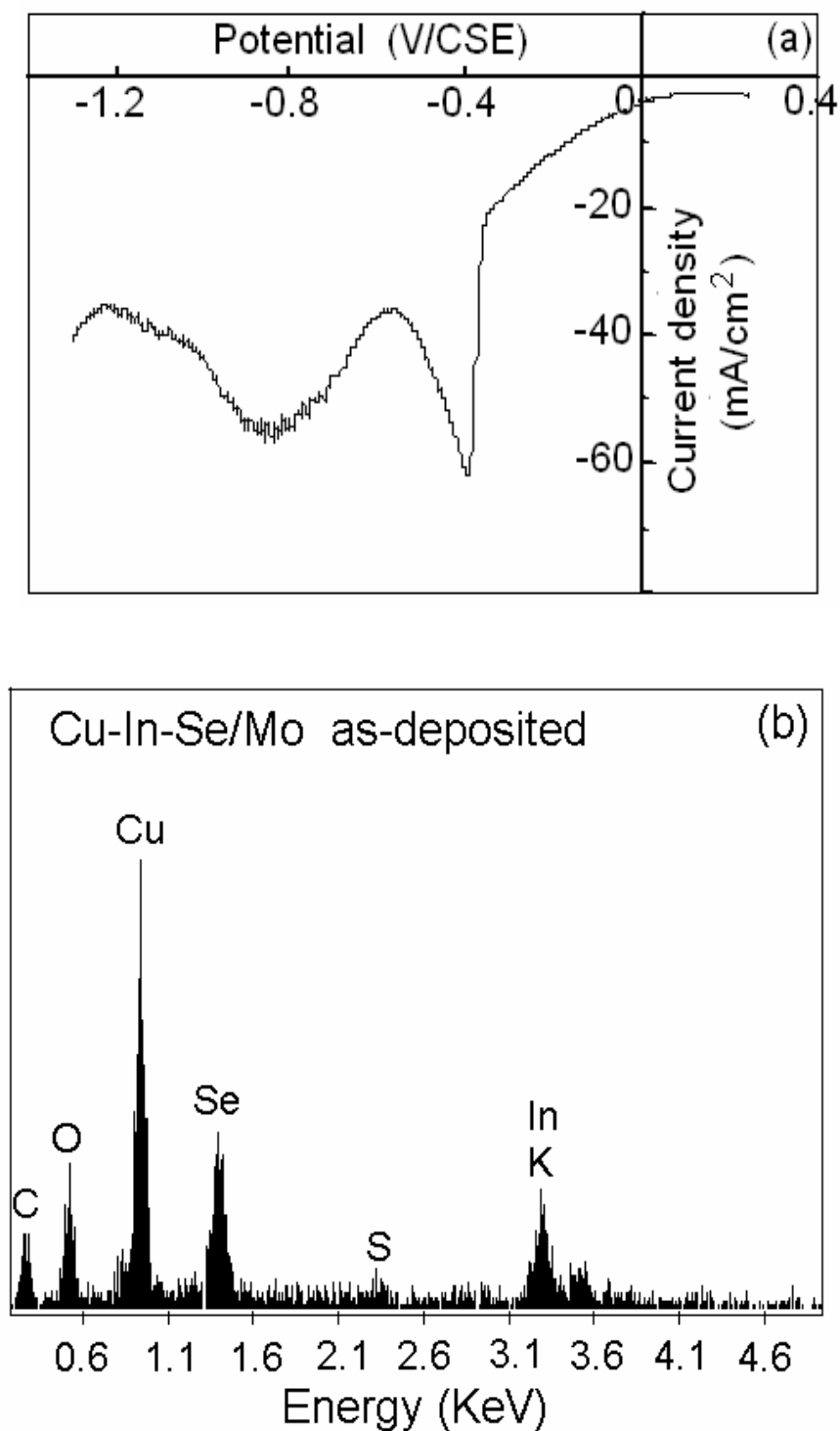


Fig.IV.19. (a) Courbe de polarisation du système Cu-In-Se déposé sur Pt en milieu thiocyanate, à température ambiante et sans agitation (a) et spectre EDX du même système obtenu sur substrat en Mo (b).

précipitation des sels insolubles tels que CuSCN . Le pH de la solution a été fixé de 4,0 à 4,5 et la température a varié entre 20 °C et 80 °C. Aucune agitation n'a été utilisée dans la présente partie. Comme substrats, nous avons utilisé des feuilles platine (99,9%-Aldrich) ainsi que des plaquettes de verre recouvert de molybdène par évaporation. Une feuille de platine de surface plus grande a servi comme anode. L'électrode de référence était une électrode au calomel saturé (Tacussel).

Les voltampérogrammes cycliques (E, I) ont été enregistrés à une fréquence de balayage de 50 à 100 mV.s⁻¹, selon le cas, d'abord vers le côté cathodique puis le dépôt est ré- oxydé. Avant chaque expérience, les substrats ont été nettoyés dans une solution appropriée et rincés à l'eau bi- distillée. La déposition cathodique des films a été réalisée en régime stationnaire pendant 30 minutes pour certains échantillons, 90 minutes pour d'autres.

L'étude de l'homogénéité des couches déposées, ainsi que sa concentration en profondeur a été réalisée par spectroscopie de rétrodiffusion de particules alpha de 2,5 MeV (RBS). La simulation des spectres expérimentaux a été effectuée par le logiciel RUMP.

IV.3. Caractérisation structurale des dépôts

Sur la figure (IV. 20 -a) nous présentons les spectres de rétrodiffusion des ions 4He^+ pour les couches minces électrolytiques ternaires Cu-In-Se sur des substrats en Mo avec différentes températures de 20, 40, 60 et 80°C. Les flèches indiquent les positions en surface de Cu, In et Se. Les signaux de Cu, In et Se chevauchent en raison à la fois de la grande épaisseur de la couche déposée ainsi que les petites différences du nombre de masse (faible résolution en masse) entre les trois éléments. On peut constater clairement qu'ils sont tous positionnés en surface. Le signal du substrat de molybdène n'est pas visible parce que la couche déposée est trop épaisse. La superposition des quatre spectres RBS nous permet déjà de constater que le manque d'homogénéité des dépôts d'alliage augmente en profondeur lorsque la température augmente. En outre, la concentration d'indium semble être pratiquement constante. Par exemple, les spectres de rétrodiffusion du dépôt de Cu-In-Se pour une température d'électrolyse de 20 °C ont une forme aplatie et indiquent que la couche électrolytique est uniforme en profondeur. Ainsi, la concentration de cuivre dans la couche de surface est à 43%, tandis que celle du sélénium est estimée en moyenne à environ 38%, conduisant à un rapport Cu:In:Se de 43: 19:38, ce qui est différent du rapport stoechiométrique de CuInSe_2 (CIS) qui est de 01:01:02.

D'une manière plus générale, la simulation de tous les spectres RBS montre une augmentation significative de la teneur en cuivre avec la température, un facteur d'augmentation de sa concentration de 1.5 est à noter pour une température de 80 ° C, tandis que celle de l'indium reste pratiquement constante, (Fig .IV. 20 -b).

Etant donné que l'alliage Cu-In-Se a été formé en une seule couche (analyse RBS), alors on peut dire que cette couche est riche en cuivre. Cet enrichissement de la couche en atomes de cuivre peut-être dû à la formation de la phase Cu_{2-x}Se lors de la réaction pour la formation CuInSe₂, telle qu'elle a été signalé par Ganchev *et al.* [119] et Kemell *et al.* [121]. D'après leurs résultats et l'examen des potentiels de réduction standard de Cu⁺ et In⁺³ en électrolyte aqueux sans agent complexant (0,27 V et -0.58V/SCE, respectivement) et en présence de thiocyanate (-0.4 à -0.8 V et -1.0 à -1.1V/SCE, respectivement) ont révélé que la formation de phases Cu_{2-x}Se est suivie par l'assimilation de l'indium et la formation du composé ternaire CuInSe₂. Même si l'électrodéposition de sélénium a une surtension de cristallisation assez importante [148], en présence d'ions Cu⁺, il peut-être déposé en contribuant à la formation du composé ternaire CuInSe₂.

IV.4. Caractérisation Morphologique de surface

La morphologie de surface de face et de profil de la couche mince électrolytique du CIS obtenue à température d'électrolyse de 20 C° est présentée sur la Figure (IV.21- a). Comme on le constate, la micrographie MEB de section montre une surface CIS à forte densité, colonnaires et à nano-grains en plus d'une bonne homogénéité. L'épaisseur de la couche déposée est ainsi évaluée à environ 2 µm. Il est clair que la surface est homogène, mais souffre d'une rugosité due à une croissance de grains fins séparés par des fissures. A des grossissements plus importants, pour les autres températures de bain, l'on peut constater que les grains se composent de petits clusters de Cu-In-Se cristallisés à dimension entre 200 et 350 nm.

La figure (IV.22) montre la morphologie de surface et la taille des grains de l'échantillon Cu-In-Se/Mo, après traitement thermique sous vide à 400 C° pendant 30 min. Les cristallites ont une forme analogue à celle des échantillons non- traités. La taille des grains est évaluée à 0,6 µm. On peut dire, il n'y a pas de différence significative de structure, sauf que la taille des grains qui augmente par un facteur supérieur à 100. Cette augmentation de la taille des grains est très importante car il est rapporté [149, 150] que l'efficacité (ou

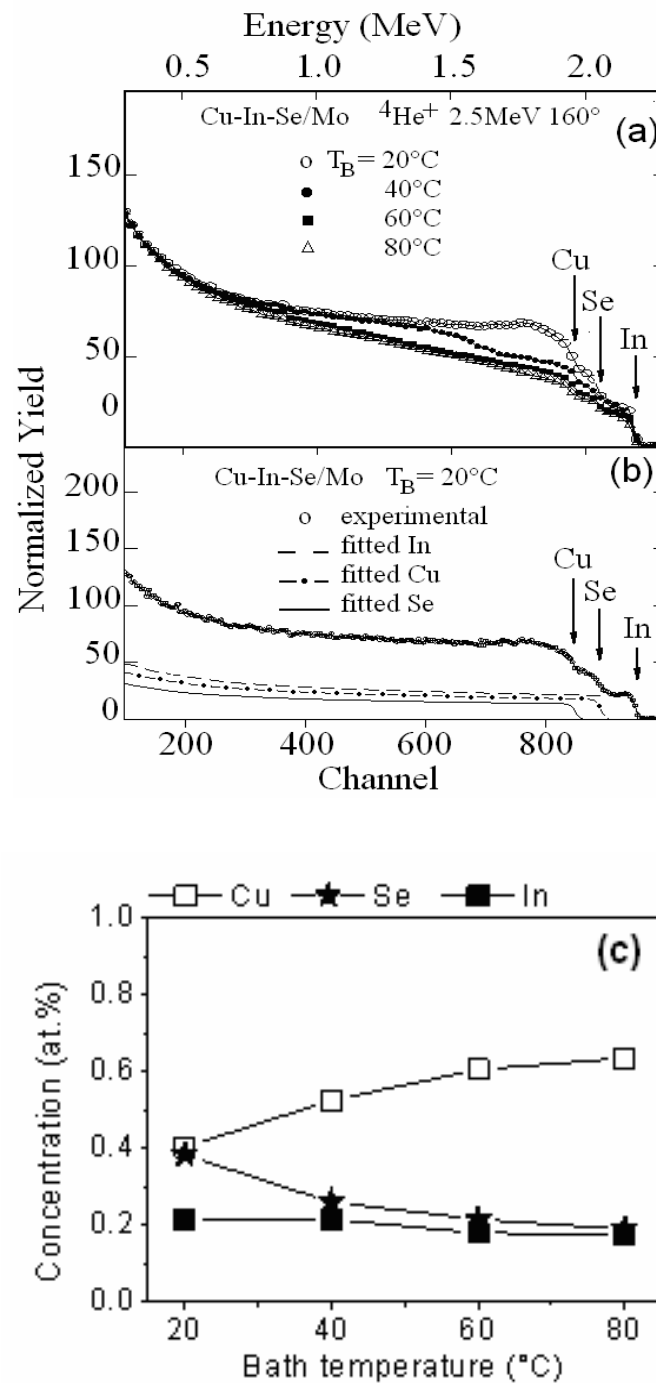


Fig.IV.20. Spectres RBS ($2.5\text{ MeV } ^4\text{He}^+$) du depot ternaire Cu-In-Se déposé sur substrat en Mo: Spectre expérimental (a), spectre partiel de Cu, In et Se tracé par logiciel RUMP (b) et teneurs en Cu, In et Se dans le dépôt (c).

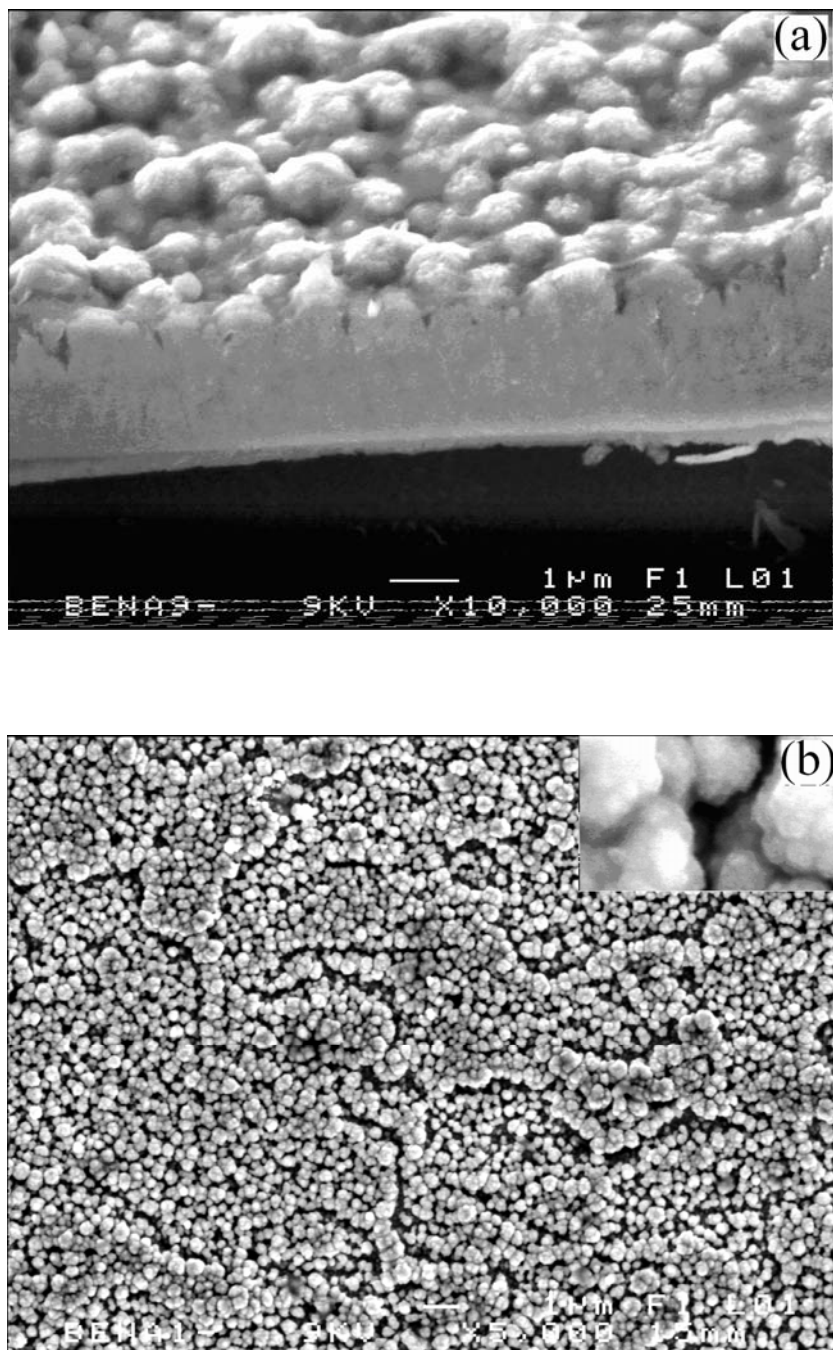


Fig.IV.21. Micrographies MEB de profil (a) et en perspective (b) d'une couche ternaire Cu-In-Se déposée sur substrat en Mo.

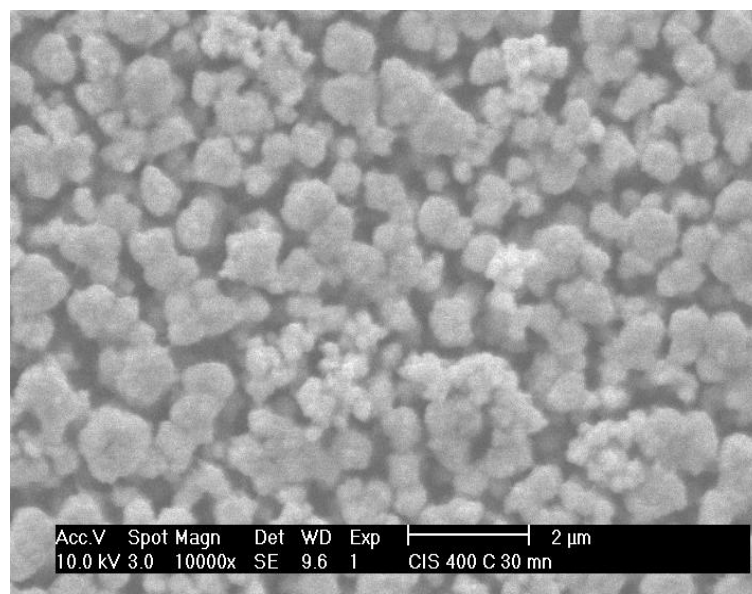


Fig.IV.22. Micrographies MEB du dépôt CISE/Mo recuit sous vide à 400°C pendant 30 min.

rendement)) des cellules solaires polycristallines est meilleure avec des matériaux absorbants à gros grains. En comparant les micrographies des échantillons électrolytiques à des températures de bain de 40, 60 et 80 C°, on peut voir que la croissance de ces couches minces absorbantes en CIS se fait de manière similaire (Fig. IV.23). Il n'y a pas de différence significative de structure entre les micrographies de températures différentes, sauf que la taille des grains qui augmente légèrement.

IV.5. L'influence du recuit thermique

Les spectres de diffraction rasante de rayons- X (GIXRD) des dépôts obtenus sur des substrats en feuilles de molybdène ou sur du verre recouvert de molybdène, sans traitement ou ayant subi un recuit thermique sont présentés sur la Figure (IV.24 (a) et (b), respectivement. On remarque la présence de deux raies de réflexion correspondant au composé CuInSe_2 (CIS) sont présents pour le cas de l'échantillon sans traitement (Fig. 24 -a). Le recuit sous vide, à 275C°, pendant seulement 5 min, accentue l'intensité de ces raies de réflexion et améliore par conséquent la cristallinité de la couche électrolytique. La présence de plan de réflexion (112), à 30,98°, indique la formation de la phase chalcopyrite.

À partir des spectres GIXRD du CIS déposé sur substrat de verre recouvert de Mo (2 mm), (Fig.IV.24-b), seuls les pics correspondant aux raies de réflexion du molybdène sont présents. Ceci reflète la difficulté pour la couche de CIS de cristalliser sur une feuille de molybdène, jusqu'à une température de 600 C°. Ceci peut être expliqué par une meilleure microstructure de la couche de molybdène déposée sur du verre que celle de la feuille de molybdène seul.

Les spectres GIXRD d'un échantillon recuit à 400°C pendant 30 minutes sous atmosphère de sélénium sont présentés sur la Figure (IV.25). On peut constater que le traitement thermique conduit à la cohabitation des composés CuInSe_2 et MoSe_2 . Il apparaît également que les résultats de traitement thermique conduisent à une meilleure cristallisation de CuInSe_2 par rapport au recuit sous vide, à travers l'apparition d'au moins quatre pics.

En outre, la formation de MoSe_2 , comme conséquence de l'interdiffusion précoce des différents éléments ainsi que de la réaction entre Mo et Se montre l'instabilité chimique à l'interface $\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$. Cette croissance du MoSe_2 est importante pour les performances de la cellule solaire pour plusieurs raisons. En effet, il est rapporté [151] que ce composé forme un bon contact ohmique MoSe_2/Mo . Le contact CIS/Mo sans la couche MoSe_2 n'est pas un contact ohmique mais un contact de type Schottky, qui provoque des pertes résistives.

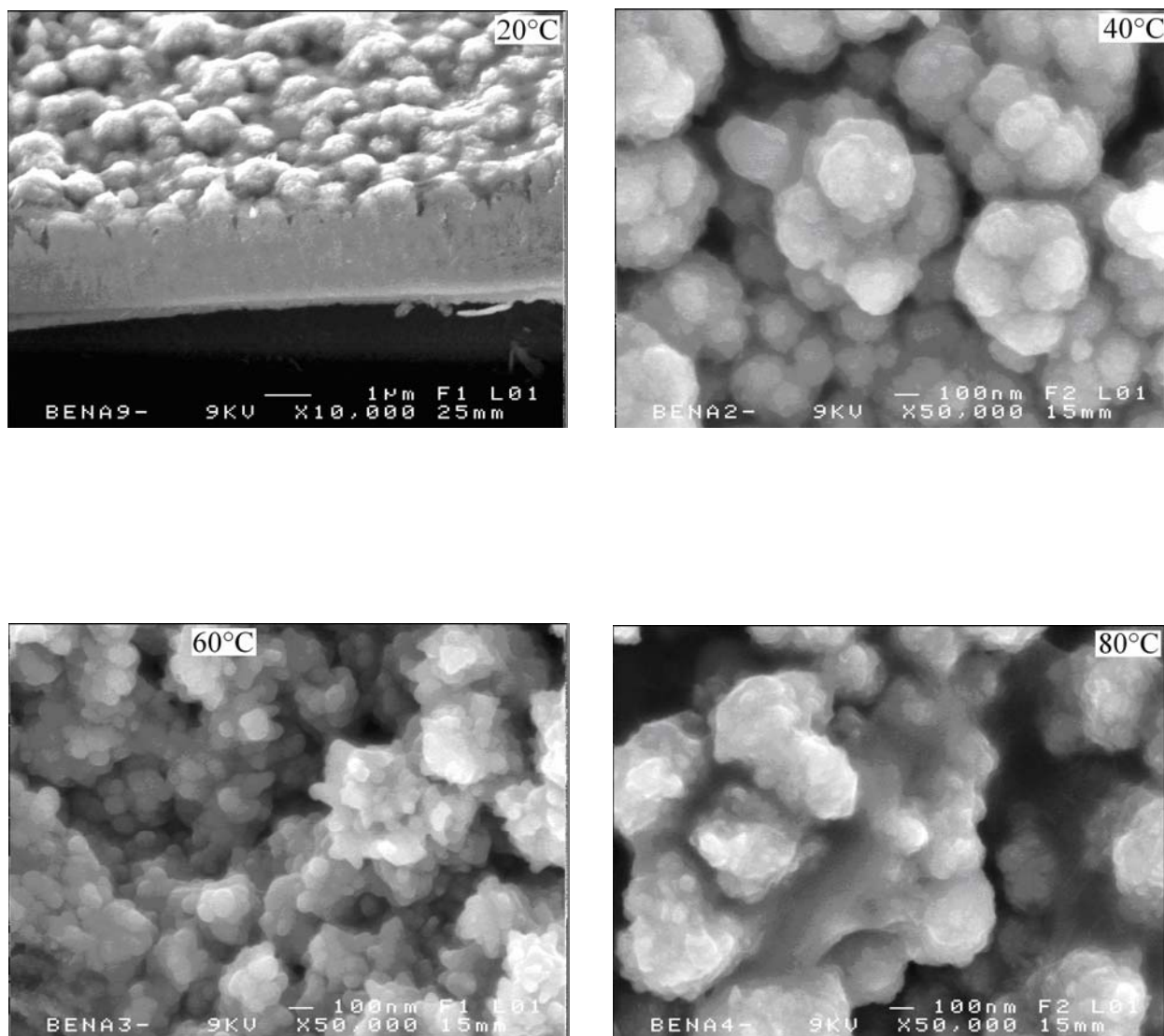


Fig.IV.23. Influence de la température d'électrolyse sur la morphologie du dépôt ternaire CuInSe obtenu sur substrat en Mo, en milieu thiocyanate.
Température 20C° (a, profil), 40 C° (b), 60C° (c) et 80C° (d).

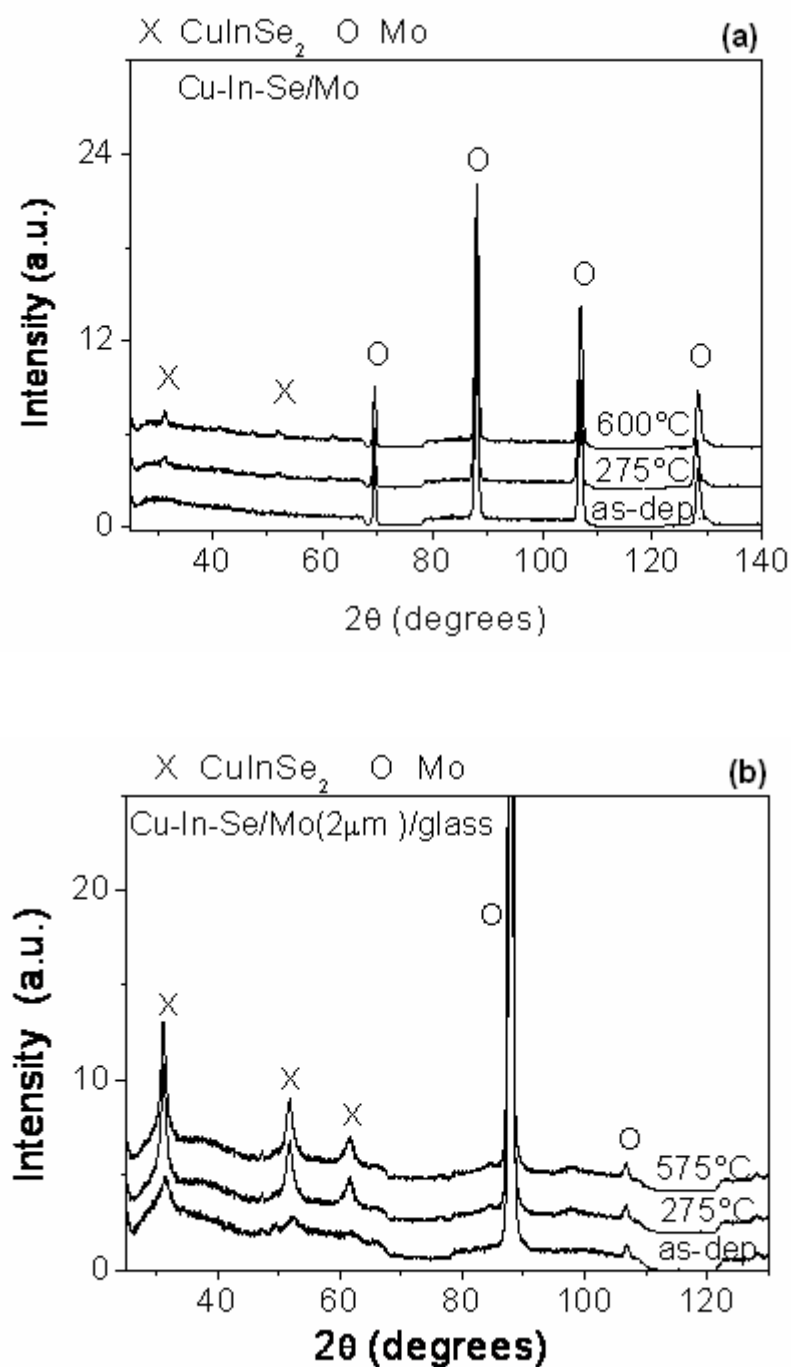


Fig.IV.24. Diffraction rasante (GIXRD) pour le système Cu–In–Se (20 C°, -1 V/ECS) sur substrats en feuille de Mo (a) et verre recouvert de 2 mm en Mo (b), recuits sous vide à la vitesse de 5 C°/min et un pas de 25 C°, de 200 à 600 C°.

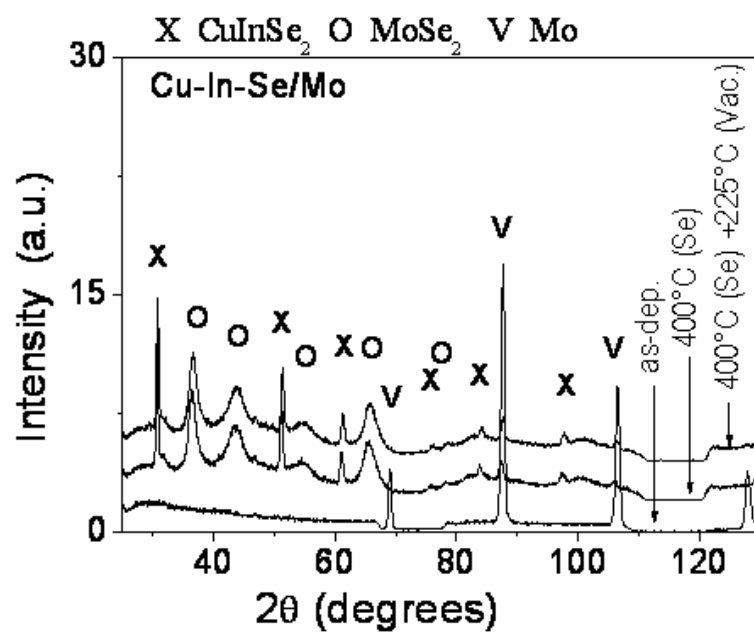


Fig.IV.25. Diffraction rasante (GIXRD) de dépôts Cu–In–Se (20 C°, -1 V/ECS) sur substrats en feuilles de Mo, recuits à 400 C° sous atmosphère de Sélénium, suivi d'un second recuit sous vide à 225 C°.

Ainsi MoSe_2 avec un plus grand gap que CIS forme un champ à la surface arrière pour les électrons photogénérés [152], en conduisant vers un contact à basse résistivité pour les trous [153]. L'autre avantage acquis est l'amélioration de l'adhérence de l'absorbant CIS sur le substrat Mo. Enfin, la formation de la couche intermédiaire MoSe_2 sert de barrière de diffusion en empêchant toute réaction entre CIS et Mo [153].

Le recuit additionnel de cet échantillon, CIS/Mo traité à 400°C pendant 30 mn sous atmosphère de sélénium, à 225°C mais cette fois ci sous vide secondaire de 10^{-5} torr ne conduit à aucun chargement structural (DRX). Ceci suggère que le processus de recuit sous vide à basse température ne peut pas causer la perte de sélénium contrairement à ce qui a été signalé pour les hautes températures de recuit [151].

IV.6. Conclusion

Une technique électrochimique de faible coût a été utilisée pour préparer en régime potentiostatique des couches minces CuInSe_2 à partir d'un électrolyte aqueux complexé au thiocyanate. Le cuivre se réduit plus facilement lorsque l'électrolyte est sous agitation. Par ailleurs, l'étude par voltampérométrie cyclique a montré que l'électrolyse à température élevée agit dans le même sens que celui des conditions hydrodynamiques, où nous avons constaté que le dépôt ternaire obtenu à haute température était plus riche en cuivre. Ce fait a été vérifié par l'étude de l'homogénéité des couches déposées. La simulation des spectres expérimentaux, de la spectroscopie de rétrodiffusion de particules alpha de 2,5 MeV (RBS), par le logiciel RUMP a montré que les dépôts n'ayant pas subi de traitement thermique sont plus enrichis en cuivre avec l'augmentation de la température d'électrolyse. Cette augmentation de la concentration de cuivre est en grande partie compensée par un déficit en atomes de sélénium.

Le recuit des échantillons de $\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$ sous atmosphère de sélénium a conduit à la cohabitation de CuInSe_2 et du composé binaire MoSe_2 montrant l'instabilité chimique de l'interface. La croissance du MoSe_2 qui en résulte est importante pour les performances de la cellule solaire à travers notamment la formation d'un contact ohmique CIS/Mo avec une meilleure adhérence à l'interface.

D'autre part, le traitement chimique en solution diluée de cyanure de potassium permet de nettoyer la surface du dépôt des phases secondaires, que sont les ségrégations de phases binaires $\text{Cu}_{2-x}\text{-Se}$, qui peuvent limiter la tension en circuit ouvert et provoquent des courts-circuits au sein de la cellule. Cependant, cette richesse en cuivre n'est pas sans avantages: la présence de la phase $\text{Cu}_{2-x}\text{-Se}$ conduit à des dépôts à gros grains.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

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

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

Le but de notre travail est d'utiliser la méthode électrochimique en solution pour réaliser des couches minces ternaires semi-conductrices. La technique réside dans la combinaison d'une étape de dépôt électrochimique de dissélniure de cuivre et d'indium (CIS) suivie d'un recuit thermique fonctionnalisant, permettant de conférer à la couche de bonnes propriétés électroniques en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques.

Le dépôt électrochimique du ternaire peut-être fait soit en une seule étape à partir d'un électrolyte unique, soit de préparer des précurseurs métalliques binaires. La sélénisation subséquente sous vide conduit dans les deux cas au produit souhaité, le CuInSe_2 .

Dans un premier temps, l'étude préliminaire que nous avons effectué nous a permis de déterminer les conditions opératoires pour l'obtention des deux matériaux : binaire (CuIn) et ternaire (CuInSe_2) servant d'électrode positive dans la cellule solaire.

Le choix de l'électrolyte était l'étape décisive dans la suite du travail. L'électrolyte exempt de ligands complexants donnait des dépôts poudreux et très mal adhérents. L'ajout du citrate améliore la qualité des films mais est instable dans le temps. À l'inverse, le thiocyanate complexe bien le cuivre et demeure longtemps opérationnel. La qualité des dépôts ainsi obtenus s'est avéré nettement meilleure : distribution uniforme, bonne adhérence au substrat et rendement cathodique proche de l'unité.

D'autre part, l'étude de la déposition des alliages binaires, avec différents rapports (Cu/In) dans la solution d'électrolyse et dans les dépôts, et de l'influence de la température d'électrolyse sur le système étudié, nous a permis de déterminer les conditions opératoires

permettant de préparer ce matériau; à savoir un électrolyte légèrement acide ($\text{pH} = 4.0-4.5$) et complexé au thiocyanate (3.5M), fonctionnant sans agitation, à température ambiante et contenant des sels de cuivre et d'indium aux rapport avoisinant l'unité. Le potentiel appliqué dans ces conditions est de -1.0 V/ECS , ce qui équivaut à une densité de courant de l'ordre de 50 mA/cm^2 .

L'utilisation de la technique dite STEP-test, soutenue par l'étude photo-électrochimique qualitative des électrodépôts obtenus dans ces conditions, nous a permis de confirmer la possibilité de déposer en alliage, les deux éléments à différents rapports en solution, ce qui conduit à un comportement électrochimique typique de composés semi-conducteur de type n ou p .

L'étude cinétique des réactions de réduction des espèces électroactives a montré que dans l'électrolyte choisi, les cations de cuivre (I) se déchargent selon un régime diffusionnel pur alors que ceux d'indium (III) sont réduits d'une façon semi-rapide, ce qui nous permet de contrôler efficacement la composition de l'alliage. Dans le second cas, la composition du dépôt est étroitement liée aux teneurs en espèces électroactives en solution et à leurs potentiels de réduction.

Dans la présente étude nous avons mis en évidence, que la formation du composé CuInSe_2 se fait en plusieurs étapes : le thiocyanate déplace le potentiel du cuivre (I) initialement à $+0.51 \text{ V/ENH}$ ($+0.268 \text{ V/ECS}$) vers -0.8 V/ECS environ. Sa concentration a été de 3.5M, de façon à s'assurer de la complexation de la totalité des ions de cuivre (I). Comme nous l'avons mentionné précédemment (chapitre I), le thiocyanate n'a aucune action complexante sur le sélénium. De ce fait le sélénium, se retrouvant à un potentiel de réduction plus positif que ceux du cuivre et de l'indium, est réduit en premier. La présence du sélénium atomique induit la réduction des cations cuivreux et indirectement ceux d'indium : il s'en suit alors la formation des deux binaires Cu_2Se et In_2Se_3 à des potentiels encore une fois, plus positifs que celui du cuivre complexé et d'indium. Une réaction subséquente, entre ces deux binaires, conduit à la formation du composé ternaire CuInSe_2 .

Références bibliographiques

- [1] D.Y. GOSWAMI & F. KREITH (Ed.), *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, Part 01: Global Energy System*, CRC Press- Taylor & Francis Group (2007).
- [02] R. H. BUBE, *Photovoltaic Materials, Vol. 1: Properties of semiconductor Materials*, Imperial College Press, LONDON (1998), p. 195
- [03] T. LUCAS, *Technologies*, 54 (1990), p.52
- [04] M. CADENE, *Energie Solaire Photovoltaïque*, vol. I, Ed. Ellipses (1993), p.187
- [05] K. HANJALIC, R. VAN DE KROL and A. LEKIC, *Sustainable Energy Technologies: Options and Prospects*, Ed. Springer, the Netherlands (2008), p.110
- [06] Chris EBERSPACHER *et al.*, US Patent No. 5.045.409 (1991)
- [07] L. M. FRAAS and J. E. AVERY, *Optoelectron. Dev. Technol.*, 5, (1990), p. 297.
- [08] M. OUKACHMIH, thèse de Doctorat, université de Toulouse, France (2003).
- [09] YOO, SEUNGHYUP, Ph.D thesis, University of Arizona, (2005).
- [10] O. LUNDBERG *et al.*, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 11, (2003), p. 77
- [11] E.A. ALSEMA, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 8, (2000), p. 17
- [12] C.R. WRONSKI *et al.*, *RIO- 02 - World Climate & Energy Event, January 6-11*, (2002)
- [13] M. BENNETT *et al.*, *23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (1993), p. 845.
- [14] X. WU, *Solar Energy*, 77 (2004), p. 803.
- [15] A.K. TURNER *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 35 (1994), p. 263.
- [16] I.REPINS *et al.*, *Prog.Photovolt.Res.Appl.*, 16 (2008), p. 235.
- [17] T. MARKVART and L. CASTANAR, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, Elsevier Pub., Oxford (2003).
- [18] J. B. YOO *et al.*, *J. Applied Physics*, 68 (1990), p. 4694.
- [19] R.P. GALE, *Proc. of 21th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, Florida, (1990), p. 53.
- [20] W. CHEN *et al.*, 19th IEEE Photovolt. Spec. Conf., Piscataway, (1987), p. 1445.
- [21] B. DIMMLER *et al.*, in 19th IEEE Photovolt. Spec. Conf., Piscataway, (1987), p. 1454.
- [22] F. KREITH and D.Y. GOSWAMI, “*Handbook of energy efficiency and renewable energy*”, CR Press (Taylor & Francis Group), (2007), chap.23, p.47.
- [23] C. H. HENRY, *J. Appl. Phys. B*, 51, (1980), p. 4494.
- [24] I. M. KOTSCHAU, G. BILGER, H.W. SCHOCK: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 763, (2003), p. 263.
- [25] E.S. DUMOULIN, « *Un semi-conducteur plus doué que le silicium* », *Science et Avenir* octobre (1991).
- [26] A. M. HERMANN *et al.*, *Proc.16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, (1982), p. 840.
- [27] J. PARKES and R. D. TOMLINSON, *J. Appl. Cryst.*, 6 (1973), p. 414.
- [28] L. KAZMERSKI and S. WAGNER, *Current Topics in Photovoltaics*, Academic Press, LONDON (1985), p. 41.
- [29] I. SHIH, C. H. SHAMPNESS and A. V. SHAHIDI, *Solar Cells*, Vol. 16 (1986), p. 27.
- [30] K. J.BACHMANN *et al.*, *J. Electron. Mater.*, 6 (1977), p. 431.
- [31] K. D. BECKER and S. WAGNER, *Phys. Rev. B.*, 27 (1983), p. 5240.
- [32] UWE RAW and HANS. W. SCHOCK, *Clean Electricity from Photovoltaics*, Imperial College Press Pub., 1 (2005), p. 281.
- [33] T. HAALBOOM, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 152, (1998), p. 249.
- [34] W. HÖNLE, G. KÜHN and U. C. BOEHNKE, *Cryst. Res. Technol.* 23, (1988), p. 1347.
- [35] S. B. ZHANG *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 78, (1997) ; p. 4059.
- [36] H. NEUMANN, *Crystal Res. and Tech.* 18, (1983), p. 1299.
- [37] B.H. CHANG *et al.*, *Journal of the Korean Physical Society*, 21(2), (1988), p. 177.
- [38] D. CAHEN, “*Some Thoughts about Defect Chemistry in Ternaries*”, *Proc. 7th. Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds*, Pittsburgh, (1987), p. 433.

- [39] J. HEDSTROM *et al.*, *Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New York (1993), p. 364.
- [40] A. ROCKETTA, *Solar Energy Materails and Solar Cells*, 59(6), (1999), p. 255.
- [41] R. Herberholz, *et al.*, *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, IEEE, New York, (1997), p. 332.
- [42] H.F. HAHN *et al.*, *Über Einige Ternare Chalcogenide mit Chalcostructure*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 271 (1953), p. 153.
- [43] S. WAGNER *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974), p. 434.
- [44] L.L. KAZMERSKI *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* A1, (1983), p. 395.
- [45] A.HERMANN, K. ZWEIBEL and R. MITCHELL, *Proc. of 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, Orlando (1984), p.910.
- [46] K. MITCHELL *et al.*, *Proc. Of 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, (1988), p.1384.
- [47] M.R.A. MAGOMEDOV *et al.*, *Technical Physics*, 42, Number 3 (1997), p. 282.
- [48] O. VOLOBUJEVA, *Thin Solid Films*, 516(20), (2008), p. 7105.
- [49] R.K. AHRENKIEL *et al.*, *Appl. Phys Lett.*, 43 (1983), 658.
- [50] L. BECHIRI *et al.*, *Rev. Energ. Ren. : Valorisation* (1999), p. 33.
- [51] J. H. ERMER *et al.*, *Proc. of 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, Las Vegas, (1985), 1655).
- [52] T. C. LOMMASSON *et al.*, *Proc. of 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, (1987), p.1285.
- [53] V.K. KAPUR, B.M. BASOL and E.S. TSENG, *Solar Cells*, 21 (1987), p.65.
- [54] T.L CHU *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984), p. 2182.
- [55] V. PROBST *et al.*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 426 (1996), p. 165.
- [56] R. R. CHAMBERLIN et J. S. SKARMAN, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1966), p. 86.
- [57] Yan Mei Jiang, « Pulvérisation cathodique assistée par Ordinateur », Thèse de doctorat, Univ. Paris Sud, Centre d'Orsey, 1992.
- [58] M. BENAICHA, *Mémoire de Magister*, « Influence des additifs Organiques dans le Processus d'Electrodéposition des Multicouches Cu-Ni-Cr. », Université F. Abbas, Setif (1997).
- [59] A. J. BARD and L. R. FAULKNER : *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd edition, John Wiley & Sons, (2001)
- [60] F. LENOIR, R. WIART, Extrait de "*Métaux, Corrosion et Industrie*", (1972), p. 557.
- [61] W. LORENZ, *Z. Naturforsch.*, 9a (1954), p. 716
- [62] J. BOCKRIS and G.A. RAZUMNEY, "*Fundamental aspects of electrocrystallization*", Plenum press, New-York (1967), p. 27.
- [63] R. WINAND, *Electrocrystallisation. Théorie et applications*, *Journal de Physique*, Vol.4(C1), (1994), p. 55.
- [64] K. SATO, *Advances in Crystal Growth Research*, Elsevier (2001).
- [65] J.W. DINI, "*Electrodeposition, the Materials Science of Coatings and Substrates*", Noyes Publications (1992), p. 195.
- [66] A BRENNER, *Electrodeposition of Alloys*, vol.2, Academic Press, New York, (1963).
- [67] M. BENAICHA, *International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development- ICRES D*, Tlemcen- Algeria (2007).
- [68] F. CHONGLUN and D.L. PIRON, *Electrochim. Acta*, 41(10), (1996), p. 1713.
- [69] E. GÓMEZ, E. PELLICER and E. VALLÉS, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580(2), (2005), p. 222.
- [70] M.P.R. PANICKER *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978), p. 566.
- [71] S. DENNISON, *Electrochimica Acta*, 38(16), (1993), p. 2395.
- [72] S.J. LADE and C.D. LOKHANDE, *Mat. Chem. Phys.*, 49(2), (1997), p. 160.
- [73] J. NISHINO *et al.*, *J. of Electroanal. Chemistry*, 473(1-2), (1999), P. 217.

- [74] Y. WENBIN *et al.*, *Microelectronic Engineering*, 83(10), (2006), p. 1971.
- [75] D. J. MILLER and D. HANEMAN, *Sol. Energy Mater*, 4 (1981), p. 223.
- [76] R. A. BOUDREAU AND R. D. RAUH, *Sol. Energy Mater.* 7 (1982), p.385.
- [77] H. CACHET *et al.*, *Thin Solid Films*, 361-362(21), (2000), P. 84.
- [78] St. KUTZMUTZ *et al.*, *Electrochimica Acta*, 47(6), (2001), P. 955.
- [79] L. K. THE *et al.*, *Thin Solid Films*, Vol. 515, Issue 15 (2007),p. 5787.
- [80] G. FULOP *et al.*, *Appl. Phys. Let.* 40 (1982), p. 327.
- [81] J.G.N. MATIAS *et al.*, *J. of Electroanalytical Chemistry*, 431(2), (1997), p. 163.
- [82] M. E. CALIXTO *et al.*, *Sol. Energy Mat. and Solar Cells*, 63(4), (2000), p. 325.
- [83] M.B. DERGACHEVA *et al.*, *J. of Electroanalytical Chem.*, 579(1) (2005), p. 43.
- [84] J. HERRERO and J. ORTEGA, *Sol. Energy Mater.* 16, (1987), p. 477.
- [85] S. CHANDRA AND S. N. SAHU, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 17 (1984), p. 2115],
- [86] T. J. SAHAYA ANAND *et al.*, *Vacuum*, Vol. 60, Issue 4 (2001), p. 431]
- [87] S. M. DELPHINE *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 40(1) (2005), p.135
- [88] S. CHANDRA *et al.*, *Phys. Status Solidi a*, 88 (1985), p. 497.
- [89] J. J. DEVADASAN *et al.*, *Journal of Crystal Growth*, (226(1), (2001), p. 67.
- [90] J. J. DEVADASAN *et al.*, *Mat. Chemistry and Physics*, 77(2), (2003), p. 397.
- [91] S. M. DELPHINE *et al.*, *Mat. Chemistry and Physics*, 81(1), (2003), p. 78.
- [92] W. BLUM and G. B. HOGABOOM, “*Principles of Electroplating and Electroforming*”, McGraw-Hill editions, New York (1949).
- [93] M. POURBAIX, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford (1966).
- [94] M. SCHLESINGER, M. PAUNOVIC (Eds.), *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, New York, (2000).
- [95] T. POTTIER and G. MAURIN, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 19 (1989), p. 361.
- [96] L. THOUIN, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 374 (1994), p. 81.
- [97] A.N. MOLIN, and A. I. DIKUSAR, *Thin Solid Films*, 237 (1994), p. 72.
- [98] A.G. CHOWLES *et al.*, *Renew. Energy*, 6 (1995), p. 613.
- [99] A. KAMPMANN *et al.*, *Thin Solid Films*, -Vol. 361-362 (2000), p. 309.
- [100] J.L. XU *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 73 (2002), p. 203.
- [101] Y. SUDO, S. ENDO and T. IRIE, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32 (1993), p. 1562.
- [102] E. TZVETKOVA *et al.*, *Thin Solid Films*, Vol. 311 (1997), p. 101.
- [103] R.N. BHATTACHARYA *et al.*, *Thin Solid Films*, Vol. 361-362 (2000), p. 396.
- [104] R.N. BHATTACHARYA *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 63 (2000), p. 367.
- [105] M.E. CALIXTO *et al.*, *Sol. En. Mater. Sol. Cells*, Vol. 63 (2000), p. 335.
- [106] M.C.F. OLIVEIRA and M. AZEVEDO, *Thin Solid Films*, Vol. 405 (2002), p. 129.
- [107] P. GARG *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 24 (1991), p. 2026.
- [108] R.N. BHATTACHARYA, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 130 (1983), p. 2040.
- [109] Thou-J. WHANG *et al.*, *Applied Surface Science*, Volume 255(8), (2009), p. 4600.
- [110] F. J. PERN *et al.*, *Photovoltaic Specialists conference, 19th Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans LA (1987), p. 1295.
- [111] F.Y. LIU *et al.*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(4), (2008), p. 884.
- [112] S. BEYHAN *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(20), (2007), p. 1922.
- [113] KANG *et al.*, *Mat. Chemistry and Physics*, Volume 115(2-3), (2009), p. 516.
- [114] J.S. WELLINGS *et al.*, *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, Volume 93(9), (2009), p. 1518.
- [115] Y. UENO *et al.*, *Thin Solid Films*, 157(1988), p. 159.
- [116] S. N. SAHU *et al.*, *Sol. Energy Materials*, 18 (1989), p. 385.
- [117] E. SAUCEDO *et al.*, *Thin Solid Films*, 518(14), (2010), p. 3674.
- [118] G. HODES and D. CAHEN, *Solar Cells*, 16 (1986), p. 245.

- [119] M.G GANCHEV and K.D. KOICHEV, *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, 31 (1993), p. 163.
- [120] M. KEMELL *et al.*, *Critical Reviews in Solid State and Mat. Sciences*, 30 (2005), p. 1.
- [121] M. KEMELL *et al.*, *J. Electrochem. Society*, Vol. 147 (3) (2000), p.1080.
- [122] I. INCEDY, *Primenenie Komplexov v Analiticheskoi Chim.* (Mir, Moskva, (1979).
- [123] M.S. ANTELMAN and F.J. HARES, *The Encyclopedia Of Chemical Electrode Potentials* (Plenum Press, New York, 1988).
- [124] M. NESHKOVA and N. SHEYTANOV, *J. Electroanal. Chem.*, 102 (1979), p. 189.
- [125] B. SAIDANI, *thèse de doctorat de l'Université Paris VII* (1989)
- [126] [R.O. HULL, *US Patent*, 2.149. 344, (March 1939), in *Proc. Am. Elec. Soc.*, 27 (1939)
- [127] H.E. HARING and W. BLUM, *Trans. Am. Electrochem Soc.* 44(1923), p.313
- [128] S.A.WATSON, *Trans. Inst. Met. Fin.*, 37(1960), p.28
- [129] S. FIELD, *J. Electrodeposn. Tech. Soc.* 7(1932), p.83
- [130] E.P. HARBULAK, *US Patent* 4. 310. 389, (1982)
- [131] T. M. DOBREV et Chr. MONEV, *Euro-Asian Interfinish.* (Oct. 1991
- [132] ASTM-ANSI - B507 (1970), re- approved in 1976
- [133] D.T. SAWYER , A. SOBKOWIAK and J. L. ROBERTS, *Electrochemistry For Chemists*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1995).
- [134] C.M.A. BRETT and A.M. O. BRETT, *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press Inc. (1994)
- [135] F. NAAMOUNE, *thèse de Doctorat, université Paris VI* (1989)].
- [136] C. SENAD and A. HAMNETT, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Kluwer Academic Publishers (1994).
- [137] P. J GOODHEW, J. HUMPHREYS and R. BEANLAND, *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd Edition. Taylor & Francis Pub., (2000).
- [138] R. OUAHAS et B. DEVALLEZ, *Chimie générale*, 4^{me} Edition, OPU, Alger (1988).
- [139] J. P. EBERHART, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris (1997).
- [140] R.W. BALLUFFI, and J.M. BKAKELY, *Thin Solid Films*, 25(2), (1975), p.363.
- [141] P. TROUSLARD et P. TROCELLIER, *Spectrométrie de Collisions Elastiques et de Réactions Nucléaires ; Théorie.*, Techniques de l'ingénieur, code P2560 (2002).
- [142] M. BENAICHA, N. BENOUEATTAS, C. BENAZOUZ and L. OUAHAB, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009), p. 262
- [143] W. NOHSE, "The Hull Cell, Control and Research in Electrolysis Baths", Ed. Eugen G. Leuze, Germany (1965).
- [144] J. C. FARMER, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (11) (1985), p. 2640]
- [145] K.K MISHRA AND K. RAJESHWAR, *J. Electranal. Chem.*, 271 (1989), p. 279
- [146] L. THOUIN *et al.*, *J. Electroanalytical Chem.* 374 (1994), p. 81.
- [147] T. WADA *et al.*, *J. Materials Research*, 12(6), (1997), p. 1456
- [148] J. KOIS, S.BEREZNEV AND E.MELLIKOV, *Thin Solid Films*, 511(2006), p. 420.
- [149] R.P.SINGH,S.L.SINGH,S.CHANDRA, *J.Phys.* D19 (1986), p. 1299.
- [150] U.RAU, M.SCHMIDT, A.JASENEK, G.HANNA AND H.W.SCHOCK , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67(2001), p.137.
- [151] T.WADA, N.KOHARA AND T.NEGAMI, *Thin Solid Films*, 387 (2001), p. 118.
- [152] C. GUILLEN, M.A. MARTINEZ AND J. HERRERO, *Vacuum*, 58 (2000), p. 594.
- [153] H.W. SCHOCK AND U. RAU, *Physica B*, Vol. 308–310 (2001), p. 1081

Résumé

L'objectif de cette thèse est la préparation de couches minces semi-conductrices ternaires CuInSe_2 par voie électrochimique.

Les conditions d'électrolyse optimales ont été cernées et le mécanisme de formation de composés binaires (Cu-In, Cu-Se et In-Se) et du ternaire CuInSe_2 a été étudié. Un schéma réactionnel est proposé sur la base du tracé de courbes voltampérométriques et caractérisations morphologiques et analytiques des dépôts. La composition des dépôts est contrôlée par un processus de diffusion des espèces électroactives Cu(I) et Se(IV) de la solution vers l'électrode alors que l'assimilation de l'indium se fait via une co-déposition induite.

Il est également montré qu'un recuit sous atmosphère de sélénium occasionne des modifications importantes dans la morphologie des dépôts et permet d'améliorer leur stoechiométrie. La croissance du MoSe_2 qui en résulte est importante pour les performances de la cellule solaire à travers notamment la formation d'un contact ohmique CIS/Mo avec une meilleure adhérence à l'interface.

Mots clés : Etude expérimentale ; Génie Electrochimique, Dépôt électrolytique, Semi-conducteur, Composé ternaire, CuInSe_2 , Couche mince, Recuit, Cellule solaire.

ملخص

إن الهدف من هذه الرسالة هو تحضير الرقائق شبه الموصلة CuInSe_2 بطريقة كهروكيميائية. لقد تم تحديد الظروف المثلى للنظيل الكهربائي لمطوّل مائي تم تحضيره لهذا الغرض، كما تمت دراسة آليات تشكيل مختلف المركبات الثنائية (Se-In, Cu-Se, Cu-In) و الثنائية CuInSe_2 ونظيل خواص الشرائح المحصل عليها قبل وبعد المعالجة الحرارية. وقد أثبتت الدراسة إمكانية صناعة هذا النوع من الرقائق الماصة للأشعة الشمسية، بطريقة كهروكيميائية زهيدة التكاليف وعلى نطاق واسع.

Abstract

The aim of this thesis relates to the synthesis of semi-conducting CuInSe_2 thin films by simultaneous electrochemical deposition of copper, indium and selenium onto molybdenum substrate.

The optimum conditions of electrolysis have been identified and the mechanism of formation of binary (Cu-In, Cu-Se and In-Se) and ternary CuInSe_2 compounds has been studied. A reaction scheme is proposed on the basis of voltamograms and morphological and analytical characterizations of the deposits. The composition of the deposits is controlled by a diffusion process of electroactive species, Cu (I) and Se (IV), from bulk solution to the electrode while the assimilation of indium occurs via an induced co-deposition mechanism.

It is also shown that annealing under selenium atmosphere causes significant changes in the morphology of deposits and can improve their stoichiometry. The resulting MoSe_2 compound is important for the solar cell, mainly through the formation of an ohmic contact CIS/Mo with a better adhesion to the substrate.

Keywords: Experimental study, Electrochemical Engineering, Electroplating, Semiconductor, Ternary compound, CuInSe_2 , Thin film, Annealing, Solar cell.