

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS Ó SETIF**

MEMOIRE

**Présenté à l'INSTITUT d'Optique et de Mécanique de Précision pour
l'obtention du diplôme de**

MAGISTER

OPTION : MECANIQUE APPLIQUEE

Par

BOUZIDI BADREDDINE

THEME

**DEPOT PAR ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION DE
MATERIAUX DESTINES A LA FABRICATION DE CELLULES
PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE COUCHES MINCES**

Soutenu le :

Devant le Jury :

M. HAMIDOUCHE Prof

M. A.MADJOUBI M.C

A. ZOUAOUI Prof

K. AYADI M.C

Université de Sétif

Université de Sétif

Université de Sétif

Université de Sétif

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Remerciements

Le modeste travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de croissance et de caractérisation de nouveaux semi-conducteurs à l'université Ferhat Abbas de Sétif, à cette occasion je tien à remercier le professeur Zegadi, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie monsieur Mohamed Madjoubi d'avoir accepté de diriger ce travail et je lui exprime ma très profonde reconnaissance pour son soutien et sa disponibilité. Un grand merci à monsieur le professeur Ahmed Zouaoui pour son aide précieuse au cour des essais expérimentaux ainsi que pour sa gentillesse et sa patience. Je remercie également les membres de jury, pour m'avoir fait l'honneur d'accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite maintenant remercier tous les collègues, ou plutôt amis, de leurs soutiens. Un grand merci surtout pour Brahim pour ça disponibilité et ça grande patience et sans oublier l'encouragement de : Azzedine, Samir, Ayachi, Selim, Hamdane .

Une dernière pensée à ma mère et à toute ma famille et les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens.

SOMMAIRE

INTRODUCTIO GENERALE	4
Chapitre I : ETUDES THEORIQUES ET TECHNIQUES DE L'ÆLECTRODEPOSITION	
1.1. Introduction	7
1.2. Principe de l'electrodéposition et loi de Faraday	
1.2.1. Anode et cathode métalliques	
1.3. Les dépôts électrolytiques des métaux et des alliages	8
1.3.1. Principe de l'electrodéposition	
1.3.2 .Interface électrode- électrolyte	
1.3.2.1. Relation de Nernst	
1.3.2.2. Les dépôts en sous et sur-potentiels	
1.4.Voltampérométrie sur une surface métallique plane	9
1.4.1. Principe	
I.4.2.Etapes d'une réaction électrochimique	9
I.4.2.1. Relation de Nernst	
I.4.2.2. Les dépôts en sous et surpotentiels	10
I.4.3.Etapes d'une réaction électrochimique	11
I.4.3.1.Principe	
I.4.3.2.Etapes d'une réaction électrochimique	12
1.5. Techniques électrochimiques de réalisation et de caractérisation des dépôts	
1.5.1. La voltampérométrie cyclique	

1.5.1.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics	
1.5.1.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques	14
1.5.2. La Coulométrie	15
1.5.2.1. Principe de la méthode	
I.5. 3. La microscopie à force atomique (l'AFM)	16
Bibliographie du chapitre I	17
Chapitre II : Cellules photovoltaïques à base de couches minces	18
2.1. Introduction	19
2.2. Historique sur le développement de l'énergie photovoltaïque	20
2.3. Définition et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	21
2.4. Matériaux pour cellules solaires à base de couches minces	22
2.4.1. Silicium amorphe	
2.4.2. Silicium microcristallin	23
2.4.3. Silicium poly-cristalline	24
2.4.4. Tellurure de cadmium CdTe	25
2.4.5. Di-séléniure de cuivre et d'indium CIS et ses alliages	26
Bibliographie du chapitre II	30
Chapitre III : PARTIE EXPERIMENTALE	31
3.1. Introduction	32
3.2. Produits et dispositif utilisés	
3.2.1. Produits chimiques	
3.2.2. Bain d'électrolyse	
3.2.3. Les électrodes	33
3.2.4. La cellule électrochimique	34
3.2.5. Appareillage et montage électrochimique	

3.3. Électrodéposition de cuivre	35
3.3.1. Influence du pH de la solution électrolytique	
3.3.2. Effet de la vitesse de balayage	
3.3.3. Caractérisation par coulométrie	37
3.4. Électrodéposition de l'indium	38
3.4.1. Influence du pH de la solution électrolytique	
3.4.2. Effet de la vitesse de balayage	38
3.4.3. Caractérisation par coulométrie	40
3.5. Électrodéposition de sélénium	
3.5.1. Influence du pH de la solution électrolytique	
3.5.2. Effet de la vitesse de balayage	41
3.5.3. Caractérisation par coulométrie	43
3.6. Électrodéposition d'alliages binaires (Cu, In), (Cu, Se)	
3.7. Dépôts de Cu, In et Se	45
3.8. Dépôts d'alliages binaires (Cu, In), (Cu, Se)	47
3.9. Caractérisation micrographique des dépôts par AFM	48
a) Cas du cuivre, de l'indium et du sélénium	
b) Cas des composés (Cu, In) et (Cu, Se)	50
 Bibliographie du chapitre III	 55
 Conclusion.....	 56

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement la production des énergies est basée sur les ressources fossiles non renouvelables telles que le pétrole, le gaz naturel, le charbon et l'uranium. Celles-ci présentent deux inconvénients : l'émission de divers agents polluants et l'épuisement de leurs réserves dans quelques dizaines d'années. Avec l'augmentation croissante de la population mondiale et l'explosion du développement industriel débouchant sur une augmentation croissante des besoins énergétiques, l'utilisation de sources d'énergie alternatives est primordiale. L'homme sera condamné à trouver et produire cette énergie en prenant en considération la qualité de l'environnement dont il s'est rendu dépendant.

On distingue actuellement plusieurs types de sources d'énergie renouvelables dont: l'hydroélectrique, la géothermique, l'éolienne et enfin l'énergie photovoltaïque. Toutes ces ressources proviennent presque directement ou indirectement du soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera. La technique la plus connue est la technique de la conversion photovoltaïque qui consiste à transformer directement la lumière en électricité effectuée à l'aide des semi-conducteurs tels que le silicium le germanium ou l'arséniure de gallium. Ces types de semi-conducteurs sont coûteux et demandent une haute technologie lors de leur fabrication. Dans l'optique de minimiser le coût, des cellules photovoltaïques CPV à base de couches minces ont été développées. Les principaux matériaux absorbants utilisés les plus prometteurs de point de vue de rendement sont des composés binaires et ternaires tels que le tellure de cadmium (CdTe) et le di-séléniure de cuivre et d'indium (CIS).

Les méthodes généralement utilisées pour élaborer ce type de couches minces sont les techniques physiques d'évaporation. Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée pour ce type de matériaux car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces. C'est aussi une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée. En particulier, un intérêt considérable a été porté sur les études des mécanismes d'électrodépositions des métaux sur des surfaces semi-conductrices.

Le présent travail consiste à déterminer les paramètres optimaux de l'élaboration par électrodéposition de couches minces de cuivre, d'indium et de sélénium, ainsi que leurs alliages binaires sur du verre revêtu d'une couche semi-conductrice d'ITO (oxyde d'indium et d'étain). Les paramètres essentiels que nous avons étudiés sont le potentiel et le courant de réduction, ainsi que le PH du milieu. Par ailleurs, nous avons fait varier la vitesse de balayage du potentiel afin de déterminer le régime du système d'électrodéposition. La caractérisation des dépôts effectués a été réalisée par coulométrie et par la microscopie à force atomique AFM.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur des notions de l'électrochimie, le principe de l'électrodéposition et des différentes techniques utilisées pour l'élaboration des couches minces. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux utilisés sur ces cellules PV à base de couches minces et leurs principales caractéristiques. Le dernier chapitre concerne la partie expérimentale où les principaux résultats de l'électrodéposition des films et leurs caractérisations par différentes méthodes électrochimique ont été présentés.

Chapitre I

RAPPELS THEORIQUES ET TECHNIQUES DE L'ELECTRODEPOSITION

1.1. Introduction

Ce premier chapitre concerne une étude bibliographique sur les notions de base concernant les dépôts électrolytiques des métaux et des alliages. Nous avons présenté une description de l'interface électrode-électrolyte, des différents modes de transport de matière et des différentes techniques utilisées pour l'élaboration des couches minces par électrodéposition.

1.2. Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday:

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n , la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M. I. t / n. F \quad (1)$$

où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisé pour déposer le métal et F la constante de Faraday.

La masse m peut être exprimée en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du substrat

$$m = \rho. S. \varepsilon \quad (2)$$

En utilisant la relation entre I et la densité de courant i ($I=iS$), les équations 1 et 2 permettent de déterminer la vitesse de déposition selon la relation suivante.

$$v = \varepsilon / t = M. i / n. F. \rho \quad (3)$$

ε étant l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t qui est déduite de cette dernière relation.

I.3. Anode et cathode métalliques

Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution de ses ions M^{n+} , deux phénomènes peuvent se produire (figure 1.1.)

a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



Les ions M^{n+} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée **anode**.

b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{n+} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M^n :



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode est appelée **cathode**.

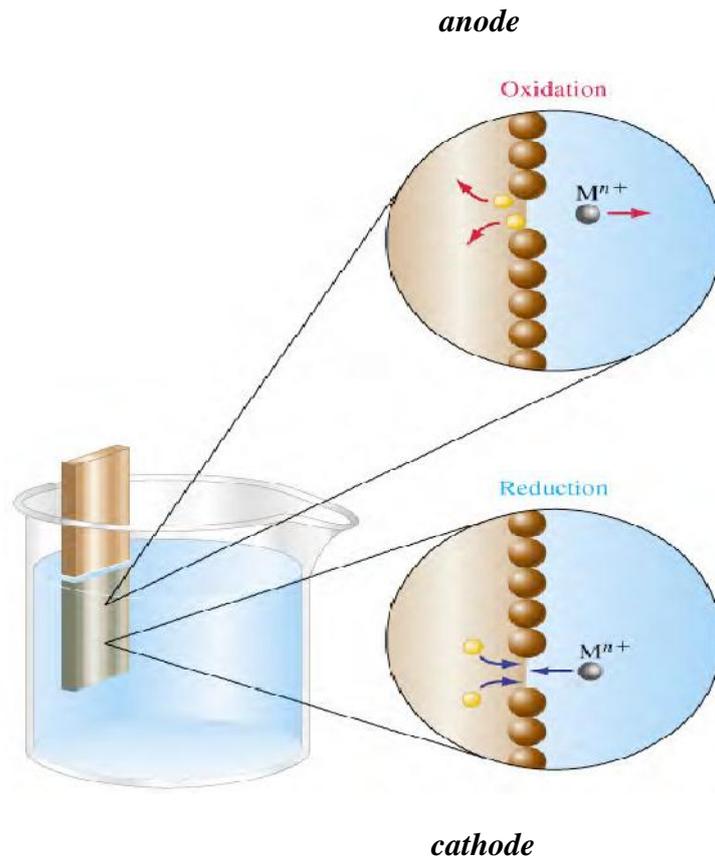


Figure 1.1: Réactions d'oxydation et de réduction

I.4. Les dépôts électrolytiques des métaux et des alliages

I.4.1. Principe de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydo-réduction), qui sont déclenchées par une source de courant.



Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (5).

I.4.2. Interface électrode- électrolyte

I.4.2.1. Relation de Nernst

La relation de Nernst relie le potentiel thermodynamique d'équilibre E d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard E^0 et les activités des couples Ox et Red intervenant à la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre, cette relation est donnée par :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (7)$$

où :

E^0 : potentiel standard pris dans les conditions standard.

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

n : nombre des électrons mis en jeu.

R : constante des gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

T : température (°K).

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un sur-potentiel (surtension) d'électrode :

$$\eta = E - E_{th} \quad (8)$$

I.4.2.2. Les dépôts en sous et surpotentiels

La relation (7) nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (Figure 1.2) ci-dessous en supposant qu'il n'y a ni formation d'alliage ni interdiffusion :

- Lorsque le potentiel E , appliqué à une électrode est inférieur à E_{th} , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou over potential deposition (OPD).
- Lorsque le potentiel E est supérieur à E_{th} , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou under potential deposition (UPD).

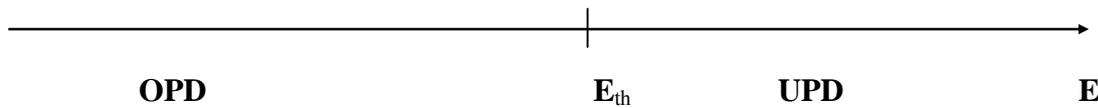


Figure 1.2: Définition des régimes sur-potentiels et sous potentiel

Selon la littérature [4,5], les paramètres importants qui déterminent le type de dépôt sont les énergies de liaisons métal-substrat Ψ_{M-S} , et métal-métal Ψ_{M-M} , ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt. Le désaccord de maille est défini par l'équation suivante :

$$a = \frac{a_m - a_s}{a_s} \quad (9)$$

où a_m est le paramètre de la couche du métal déposé et a_s le paramètre du matériau support (substrat).

Les sur-potentiels positifs définissent un dépôt métallique en sous potentiel (UPD). Les électro dépôts réalisés sous ce régime, ne sont favorisés que si $\Psi_{M-S} > \Psi_{M-M}$. Du point de vue thermodynamique, cette zone de pot

entiel correspond à des équilibres pour lesquels l'activité du métal est inférieure à l'unité. Les dépôts en sous potentiel ont fait l'objet de plusieurs études depuis la mise au point des microscopes à effet tunnel (STM) in situ [6,7]. Pour les dépôts réalisés en régime sur-

potentiel, il est bien connu que la réduction des ions métalliques se fait généralement à des sur-potentiels plus cathodique ($\eta < 0$). Les électro-dépôts résultants de ce régime ne sont favorisés que si $\Psi_{M-S} < \Psi_{M-M}$.

I.4.3. Voltampérométrie sur une surface métallique plane

I.4.3.1. Principe

Pour connaître les caractéristiques de la réaction qui se déroule à l'interface électrode-électrolyte, il est nécessaire de connaître ou de mesurer la variation du courant traversant l'interface en fonction du potentiel appliqué à la borne d'une cellule d'électrodéposition. Les figures $I = f(E)$, qui résultent des mesures expérimentales de cette variation sont appelées voltampérogrammes. Le principe est donc l'obtention d'une réponse en courant lorsque l'électrode dite de travail (substrat) est excitée par un potentiel responsable de la production de la réaction électrochimique désirée. Le courant enregistré permet de déterminer la cinétique du processus global à l'électrode. Le potentiel imposé peut varier linéairement en fonction du temps, selon l'équation :

$$E(t) = E_i \pm vt \quad (10)$$

où v est la vitesse de balayage du potentiel dans la zone comprise entre E_1 et E_2 comme il est montré sur la figure I.4.

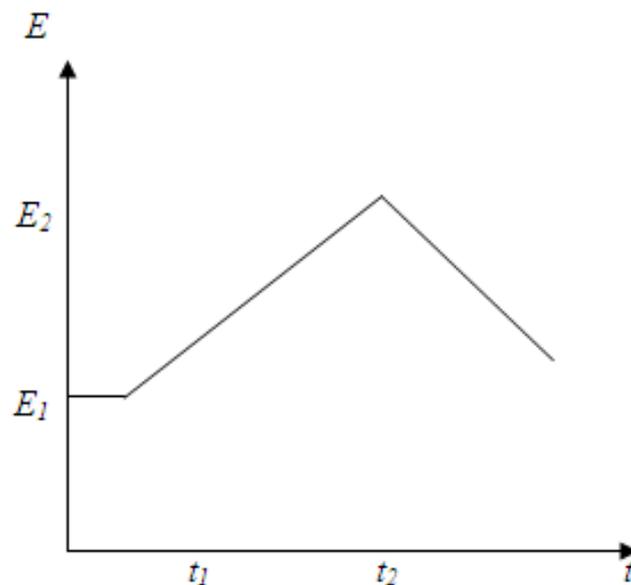


Figure I.4 variation du potentiel en fonction du temps en voltampérométrie

I.4.3.2. Etapes d'une réaction électrochimique

a) Le transfert de masse

C'est le transfert de matière du cœur de la solution à la surface de l'électrode et vice versa. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- Le transport par migration : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} .
- Le transport par diffusion : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées.
- Le transport par convection : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

b) Les réactions chimiques

Il peut s'agir de réaction acido-basiques, de complexations et de déshydratation. Ces réactions se déroulent avant ou après les réactions d'électrode décrites ci-dessous.

c) Les réactions de surface

Il s'agit des phénomènes d'adsorption, de désorption ou de croissance des germes cristallins.

d) Le transfert de charges

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double-couche [1-3] (la zone *d'interface contenant la séparation de charges*). La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur et crée une polarisation de l'électrode est appelée «étape cinétiquement limitante». C'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction.

I.5. Techniques électrochimiques de réalisation et de caractérisation des dépôts :

I.5.1. La voltampérométrie cyclique :

I.5.1.1. Aspect théorique :

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [8]. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (Figure I-5).

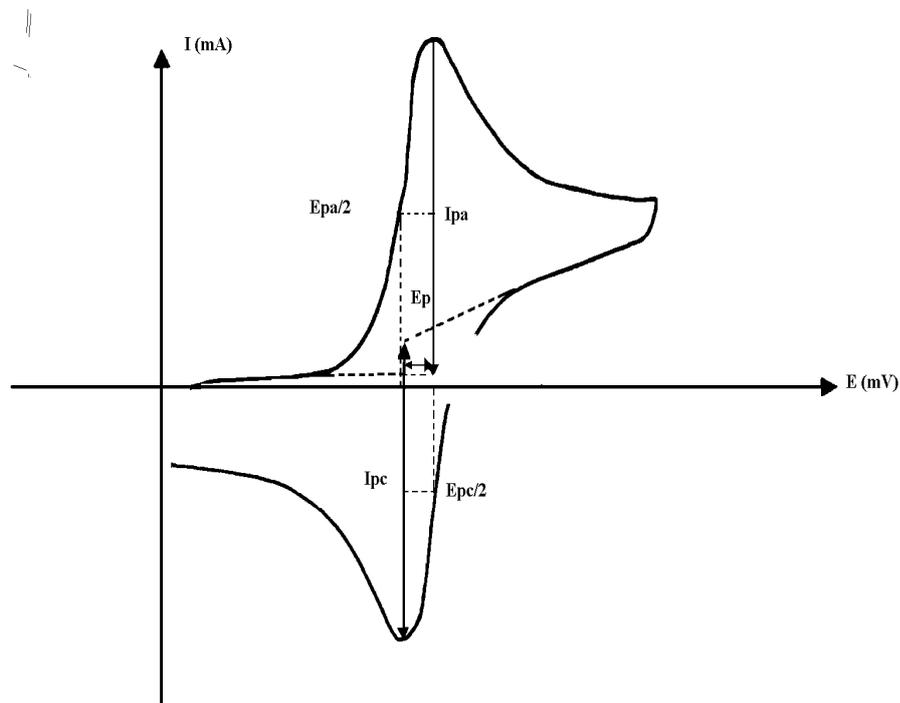


Figure (I-5) : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques

avec

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

I.5.1.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics :

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement par Randles et Sevcik [9] pour un balayage aller, pour des systèmes rapides, et par Delahay [10] pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain [11] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques. Cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [12] aux systèmes semi-rapides. Le courant de pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes :

$$I_p = 0,269. A . n^{3/2} . D^{1/2} . C . V^{1/2} \text{ pour un système rapide (réversible).}$$

$$I_p = 0,269. A . n^{3/2} . D^{1/2} . C . K_s . V^{1/2} \text{ pour un système semi rapide (quasi réversible)}$$

$$I_p = 0,299. A . n . (\alpha n^{1/2}) . D^{1/2} . C . V^{1/2} \text{ pour un système lent (irréversible)}$$

Tel que:

K_s , α , D_{ox} , C , V , A , n sont respectivement la constante de vitesse, le coefficient de transfert, coefficient de diffusion en cm^2/s , concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 , vitesse de balayage en mV/s , surface de l'électrode en cm^2 et nombre total des électrons transférés.

I.5.1.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir:

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :

- a) De pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.

b) De pente différente de zéro et égale à $30 / nF$ il s'agit d'un transfert de charge lent.

• Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à un processus semi-rapide.

Il faut noter enfin que dans le processus qui est régi par la diffusion le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électro actives [9,13].

I.5.2. La Coulométrie

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%.

Quand cette condition est remplie, on peut après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance Q_T . La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R \quad (9)$$

où

Q_M : Quantité d'électricité dépensée pour le métal.

Q_R : Quantité d'électricité résiduelle [14].

I.5.2.1.Principe de la méthode

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée m est liée à la quantité d'électricité Q mise en jeu par les lois de Faraday:

$$m = (A \cdot Q) / nF \quad (10)$$

avec

A: le poids atomique de l'élément à doser.

n: le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday.

La mesure de Q permet d'atteindre l'un des trois paramètres m, A ou n (à la condition de connaître les deux autres).

La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :

- le nombre d'électrons échangés (n) en opérant sur une masse connue de substrat.
- la masse du substrat (m) si le nombre d'électrons échangés est connue

I.5. 3. La microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique AFM est un instrument de mesure de profil à haute résolution qui permet d'analyser la surface d'un matériau rigide. Cette microscopie est suffisamment sensible pour détecter les forces aussi faibles que les interactions de Van-der-Waals, les forces magnétiques électrostatiques, etc...elle est utilisée dans notre étude pour examiner la topographie extérieure des surfaces et pour mesurer la rugosité de nos films.

Le principe de l'AFM est basé sur la sensibilité aux forces interatomiques s'exerçant entre les atomes de la pointe d'une sonde servant de mesure et ceux de la surface à étudier. Les variations de cette force sont détectées par réflexion d'un faisceau laser sur la lame supportant la pointe. Les pointes sont micro fabriquées avec de la silice ou des éclats de diamant [15].

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] H. L. F, Von Helmholtz, Ann. Physic, 89 (1853).211
- [2] G. Quincke. Pogg. Ann. 113 (1861) 513.
- [3] H. L. F, Von Helmholtz, Ann. Physic, 7 (1879) 737.
- [4] W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Müller, H. Siegenthaler, E. Schmidt, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 692.
- [5] G. Staikov, "*Fundamentals of Electrodeposition of Metals*", Nato ASI Series, serie E: Applied Sciences: Vol. 288.
- [6] M. P. Green, K. J. Haison, D. A. Scherson, X. Xing, M. Richter, P. N. Ross, R. Carr, I. Lindau, J. Phys. Chem. 93 (1989) 2181.
- [7] Katsuhiko Ogaki and Kingo Itaya, Electrochim. Acta, 40 (1995) 1249.
- [8] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák, principles of electrochemistry, 2^{ème} édition, Edit. J. Wiley and Sons, (1993).
- [9] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie: Principes, methods et applications, Edit. Masson, (1983).
- [10] P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience, New York, (1954).
- [11] R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36(1964)706.
- [12] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem. 59(1955)494.
- [13] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réaction en solution, Edit. Masson, Tome 2 (1993).
- [14]: R. MOLINA; Technique de l'ingénieur, (1985) 2.
- [15] T. L. Alford, L. C. Feldman, J. W. Mayer, Fundamentals of Nanoscale Film Analysis, Springer, (2007).

Chapitre II

Cellules photovoltaïques à base de couches minces

2.1- Introduction

Avec une demande énergétique mondiale grandissante et à cause de la rareté des énergies fossiles et leurs effets néfastes sur l'environnement, l'utilisation des énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydroélectricité et biomasse) devient incontournable. L'énergie solaire est une énergie propre (sans émission de CO₂) et inépuisable dont les technologies ne cessent de se développer. Celle du photovoltaïque (PV), en particulier, est attrayante car elle permet de convertir directement l'énergie solaire en électricité sans faire intervenir d'éléments motorisés et dont l'utilisation et la maintenance sont simples. Durant la dernière décennie, la production mondiale de cellules photovoltaïques a augmenté avec un taux de croissance annuel de 30%. Elle a atteint 7.3 GW en 2009 [1]. Selon les prévisions de l'agence internationale d'énergie (AIE), l'énergie solaire (panneaux solaires photovoltaïques et concentrateurs) représenterait 11 % de l'électricité mondiale de l'électricité en 2050 [2].

La production à base de silicium massif (mono et poly-cristallin) représente environ 80% du marché global. Cette technologie du silicium massif, dite de première génération, a largement bénéficié des avancées dans le domaine de l'électronique depuis les années cinquante. Le rendement actuel de ce type de cellule photovoltaïque (taux de conversion de l'énergie lumineuse en électricité) a atteint 25% alors que la limite théorique (limite de Shockley-Queisser) est d'environ 28 %. Cette technologie commence cependant à connaître ses limites à cause de son coût de production. Différentes technologies de production de cellules PV à base de couches minces (dites de seconde génération) ont été développées afin de réduire ce coût. Pour atteindre cet objectif, des améliorations dans le choix des matériaux utilisés, la conception des cellules et les moyens de leur fabrication sont nécessaires.

Les principaux matériaux semi-conducteurs utilisés en couches minces sont le silicium amorphe (a:Si), le silicium microcristallin (μ Si) et poly-cristallin, le tellure de cadmium CdTe et le di-séléniure de cuivre et d'indium CIS et ses alliages. Aujourd'hui la production de modules PV à base de couches minces représente globalement entre 10 et 20 % du marché [1]. Les principaux avantages de cette technologie sont la réduction des besoins en matériaux, la possibilité d'utiliser de grandes surfaces, le choix parmi différentes méthodes d'élaboration, l'obtention de modules légers et de formes adaptables dans certains cas. Les rendements de ce type de cellules restent néanmoins peu élevés par rapport au silicium massif.

De nouvelles structures de cellules sous formes de multi-jonctions (tandem) utilisant des matériaux semi-conducteurs caractérisés par différentes bandes interdites permettent

d'améliorer le rendement, même au-delà de la limite théorique en simple jonction (31%), Certaines de ces structures (dites de troisième génération) sont déjà commercialisées [3]. Avec le développement de ces nouvelles technologies du PV ainsi que celles basées sur l'utilisation de nouveaux matériaux organiques et matériaux nano-structurés, il est possible de rendre solvable l'utilisation généralisée de l'énergie solaire pour produire de l'électricité dans notre quotidien.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales caractéristiques des cellules à base de couches minces qui sont actuellement connues et commercialisées pour la plupart. On accordera plus d'importance à celles basées sur le CIS (di-séléniure de cuivre et d'indium) et ses alliages, matériau qui fait l'objet de notre travail. Préalablement à cela, nous allons brièvement revenir sur certains faits historiques liés au développement du photovoltaïque et décrire le principe d'une cellule PV.

2.2- Historique sur le développement de l'énergie photovoltaïque

Bien que l'effet photovoltaïque fut découvert en 1839 par Becquerel, c'est seulement durant les années cinquante que les premières cellules PV en silicium sont apparues. Leur développement était encouragé par les avancées technologiques sur les semi-conducteurs (processus de développement et de purification de monocristaux de silicium) dans le domaine électronique et par la perspective de leur utilisation pour alimenter les satellites dans l'espace. D'autres matériaux tels que l'arséniure de gallium GaAs furent aussi testés sous forme monocristalline et en couche mince à la même époque. Au début des années 70, les rendements atteints par le silicium et le GaAs sous forme monocristalline étaient respectivement de 19 et 23 % [4]. L'utilisation de cellules PV à bon marché, mais à rendement limité, pour des applications terrestres (éclairage, réfrigération, télécommunication, pompage d'eau,...) devenait possible à partir de 1976 grâce aux recherches qui ont abouti à l'utilisation du silicium amorphe et du silicium de qualité métallurgique, évitant ainsi les processus coûteux de transformation en monocristaux et de purification du silicium.

En 1978, un rendement de 28.5% a été réalisé en laboratoire en combinant l'effet de cellules PV de silicium et de GaAs sur un dispositif à concentration de lumière [4]. Il devenait alors envisageable de dépasser la limite théorique de rendement en utilisant des procédés de combinaison de semi-conducteurs caractérisés par différentes bandes interdites. La production

à grande échelle de modules PV à base de silicium par BP a commencé en 1985. Des modules en couches minces de silicium ont été commercialisés vers la même période par Arco solar. En 1996, BP a commercialisé des cellules en couches minces à base du CdTe. La commercialisation du CIS est plus récente [5].

2.3- Définition et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), génère une tension électrique (voltage) basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique. Le courant obtenu est un courant continu et la tension obtenue est de l'ordre de 0.5 V. Les cellules photovoltaïques les plus commercialisées sont constituées de semi-conducteurs à base de silicium (Si). L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p . Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p . La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p . Une jonction (dite $p-n$) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p , une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie à un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel: le courant électrique circule (figure1).

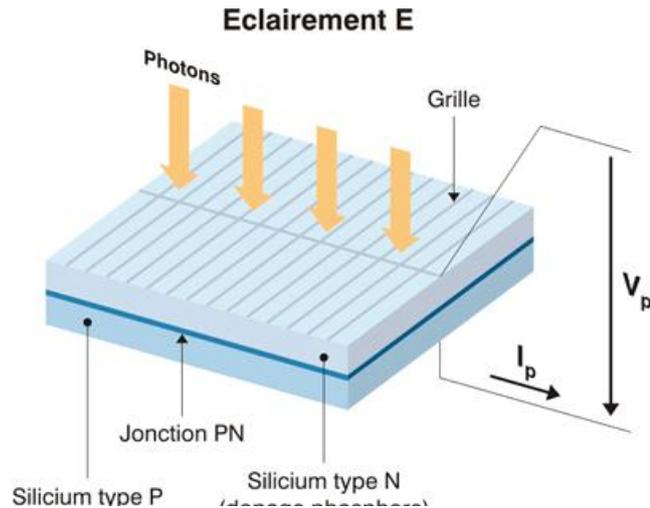


Figure 2.1 : Principe de fonctionnement de cellule photovoltaïque [6]

2.4- Matériaux pour cellules à base de couches minces

2.4.1- Silicium amorphe

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) utilisé pour produire des cellules PV en couches minces est un semi-conducteur de type p-i-n caractérisé par une bande interdite quasi-directe dont la valeur est comprise entre 1.7 et 1.8 eV. Ceci lui confère un coefficient d'absorption supérieur à 10^5 cm^{-1} .

L'ajout d'hydrogène permet de passiver les liaisons interrompues ainsi que les défauts liés à l'arrangement aléatoire des atomes de la structure amorphe du silicium. L'élaboration de ce type de couches minces s'effectue généralement par des méthodes chimiques d'évaporation telles que le PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) et HWCVD (hot wire chemical vapor deposition) [7,8]. L'apport en hydrogène et en silane (SiH_4) est indispensable dans ces techniques.

Le problème majeur des cellules PV à base de (a-Si) est leur instabilité avec le temps. Cet effet connu sous le nom de (effet de Staetler Wronski) induit une diminution du rendement avec le temps causée par les défauts de structure qui constituent des sites de recombinaison des porteurs de charges. A cause de ce problème qui n'est toujours pas maîtrisé, le rendement de ce type de cellules reste limité (entre 5 et 6%). Cependant, il est possible d'atténuer cet

effet en réduisant l'épaisseur de la couche mince pour réduire le parcours des porteurs de charges et en ajoutant des réflecteurs pour accroître l'absorption des photons émis [9,10].

L'amélioration du rendement (>10%) passe par l'empilement de structures multiples p-i-n caractérisées par des bandes interdites différentes par alliage avec le germanium Ge. Une représentation d'une cellule à simple jonction et à triple jonction à base de a-Si :H est illustrée dans la figure suivante.

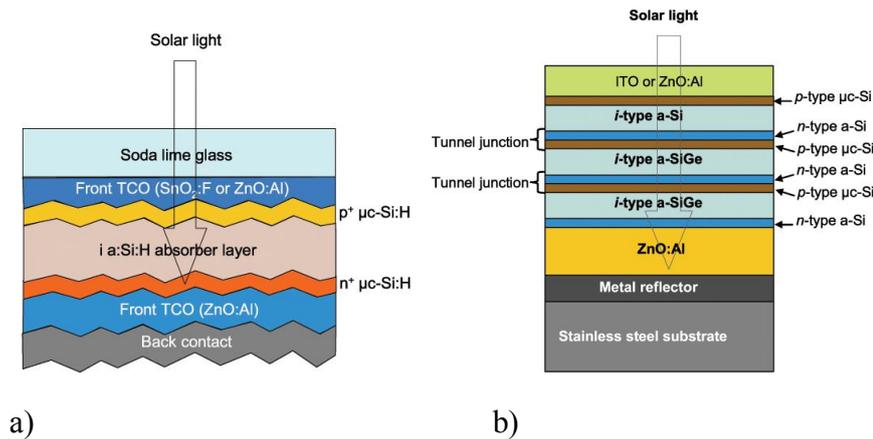


Figure 2.2 : Représentation schématique d'une cellule à simple jonction sur substrat en verre (a) et à triple jonction sur substrat en acier (b) à base de silicium amorphe [11].

La technologie des cellules à base de silicium amorphe est bien établie car elle bénéficie de l'expérience acquise sur le silicium cristallin et celle liée au produits fabriqués sur la base de ce matériau comme les écrans LCD. Beaucoup de produits à consommation d'énergie limitée (équipements électroniques tels que les calculatrices, les postes radio, les téléphones mobiles,...) fonctionnent par l'énergie PV de silicium amorphe.

2.4.2- Silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si}$)

Le silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$) est un matériau constitué de zones de silicium cristallin immergées dans une matrice de silicium amorphe. Sa bande interdite est comparable à celle du silicium massif cristallin mais son coefficient d'absorption est d'un ordre de grandeur plus important à cause de dispersions optiques multiples à l'intérieur de ce matériau. Les cellules à simple jonction de ce matériau ne sont pas très commercialisées à cause de leur faible rendement (<8%) et de la dégradation de la

conversion constatée. L'association de ce matériau avec le silicium amorphe a conduit à une cellule plus rentable, plus stable et moins coûteuse. La figure suivante illustre une telle structure "tandem" ayant des couches de contact supérieur et inférieur en ZnO:Al et un réflecteur intermédiaire. L'élaboration de ce type de cellules se fait par CVD (chemical vapor deposition) [12]. La fabrication de cette cellule composée avec un rendement entre 11 et 12 % a été réalisée par la compagnie suisse (Oerlikon solar) qui envisage de réduire le coût de production à 0.64\$ par Wp sur de nouveaux modules de 143W avec ce type de structure [11].

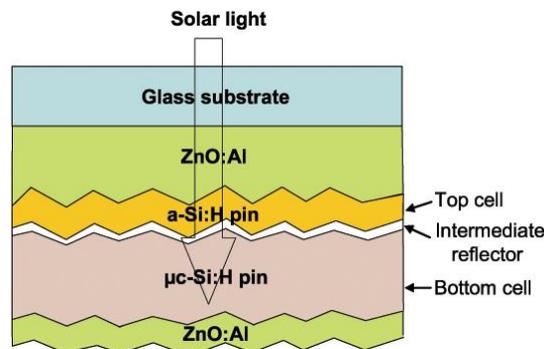


Figure 2.3 : Représentation schématique d'une structure tandem a-Si:H/ μ c-Si:H [11]

2.4.3- Silicium poly-cristallin en couches minces

Ce sont des cellules à jonction p-n comparables aux cellules conventionnelles massives de silicium dont le dopage se fait in situ durant la procédure de dépôt des couches de silicium. De telles structures sur un substrat en verre borosilicaté ont été produites par une compagnie australienne (Pacific Solar Pty. Ltd.) dont le rendement atteint est de 10.4% [13]. C'est une technologie récente (depuis 2006) qui vise à combiner les avantages de la technologie du silicium cristallin massif et des technologies des couches minces.

2.4.4- Tellurure de Cadmium CdTe

C'est un semi-conducteur avec une bande interdite optique directe de 1.5eV et un coefficient d'absorption important supérieur à 10^5 cm^{-1} . Avec une couche de quelques microns, ce matériau peut absorber 99% des photons émis avec des énergies supérieures à la bande interdite dans le domaine du visible [14]. Des modules avec un rendement entre 11 et 12 % ont été réalisés industriellement avec un coût de production est de 0.85\$ par la compagnie First Solar dont la capacité de production est de 1.3 GWp/année. La figure suivante illustre schématiquement la structure d'une cellule à base de CdTe.

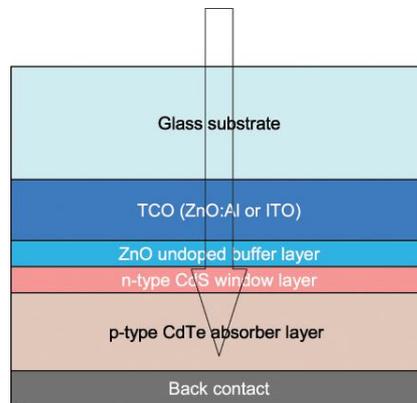


Figure 2.4 : Schéma d'une cellule PV à base de CdTe [11]

Plusieurs méthodes de dépôt physiques (PVD, CSS « sublimation dans espace clos », pyrolyse) et chimiques (électrodéposition, dépôt en bain chimique) ont été utilisées pour élaborer ce matériau. La méthode CSS semble donner de meilleurs résultats industriellement [15]. Deux problèmes majeurs sont liés à ce matériau qui sont, d'une part, la nocivité du cadmium Cd et la rareté du tellure Te d'autre part.

2.4.5- Di-séléniure de cuivre et d'indium CIS et ses alliages

Le di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2) désigné simplement CIS est un semi-conducteur avec une structure chalcopyrite dont la maille tétragonale est représentée ci-dessous.

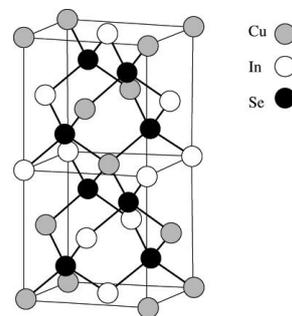


Figure 2.5 : Structure chalcopyrite de la maille du CIS [16]

Les laboratoires Bell sont les premiers à développer des cristaux de ce composé ternaire parmi d'autres matériaux chalcopyrite ternaires et à caractériser sa structure et ses propriétés optoélectroniques [17]. Il est caractérisé par une bande interdite directe d'environ 1.1 eV avec un coefficient d'absorption supérieur à 10^5cm^{-1} permettant de l'utiliser comme matériau absorbant sous forme de couches minces de 1 à 2 μm d'épaisseur.

Les premières tentatives de fabrication de cellules solaires PV à partir de matériau par Kazmerski et al. [18] datent de 1976. Ce n'est que durant les années 80 que des procédés de fabrication par évaporation de ces cellules ont été mis au point principalement par les compagnies Boeing et Arco solar [16].

Les principaux alliages du CIS utilisés pour cellule PV sont Cu(InGa)Se_2 , CuIn(SeS)_2 , Cu(InAl)Se_2 et Cu(InGa)S_2 . Le di-séléniure de cuivre et d'indium-gallium Cu(InGa)Se_2 désigné (CIGS) est l'alliage absorbant le plus étudié. La substitution d'une partie de l'indium par le gallium dans cet alliage permet d'optimiser la bande interdite pour plus d'efficacité. L'avantage principal de cet alliage est qu'il ne perd pas de ses propriétés optoélectroniques pour différentes taux de substitution.

Les cellules solaires à base de cet alliage CIGS sont caractérisées par une bonne stabilité à long terme et un rendement supérieur à 20%. Les panneaux CIGS commercialisés ont un rendement compris entre 11 et 14%. Plusieurs compagnies produisent aujourd'hui ce type de panneau (Shell Solar industry, Siemens Solar, Global solar energy, Dowa Shell,..) [16].

Le dépôt de ce composé peut s'effectuer sur différents substrats qui ne sont pas nécessairement transparents et rigides (métal, plastique ou verre). Cependant, l'utilisation du verre sodo-calcique comme substrat semble bénéfique car d'une part, il a un coefficient de dilatation thermique comparable à celui du CIGS et d'autre part, il améliore le rendement grâce à la présence du sodium [16].

Le procédé de fabrication commence par le dépôt d'une couche de molybdène servant de contact inférieur suivi du dépôt d'une couche de 1 à 2.5 μm du matériau absorbant CIGS.

Le dépôt peut s'effectuer le plus souvent par voie physique, (co-évaporation des éléments suivie d'un traitement de recuit dans une atmosphère de sélénium). L'élaboration par voie physique nécessite de travailler à haute température ($>500^\circ\text{C}$) pour améliorer la croissance des grains. Une couche très fine de CdS ($\sim 50 \text{ nm}$) du type n est ensuite déposée dans un bain chimique servant d'hétérojonction permettant la séparation des porteurs de charges. Le CdS ne peut être dopé que sous forme n. Par conséquent CIS est dopé du type p. Généralement, ce dopage augmente graduellement à partir de l'interface. Ce qui permet

d'obtenir une zone de déplétion plus importante générant plus de porteurs de charges traversant l'interface. Les deux matériaux (CIS et CdS) s'assemblent bien et ne présentent pas d'effet de recombinaison à l'interface. Cependant la nocivité du cadmium a orienté les recherches pour sa substitution. Une couche intrinsèque tampon de ZnO non dopé est finalement déposée sur le matériau absorbant suivie d'une couche épaisse d'oxyde transparent conducteur ZnO:Al (contact supérieur) relié au grillage métallique Ni/Al pour la conduction électrique [11]. Le schéma d'une cellule du type CIGS est illustré ci-dessous.

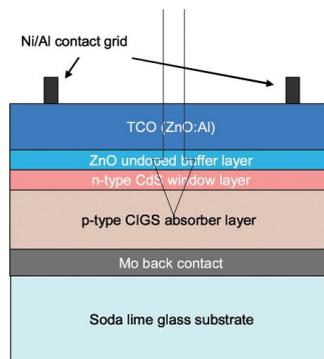


Figure 2.6 : Représentation schématique de la section d'une cellule CIGS sur un substrat en Verre sodo-calcique [11]

La micrographie obtenue par microscope électronique à transmission MET de la section d'une cellule CIGS (fig. 2.7) illustre la nature poly-cristalline de ce matériau.

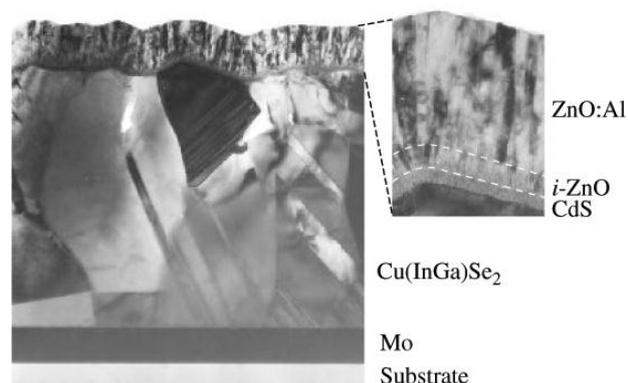


Figure 2.7 : Section d'une cellule solaire CIGS obtenue par MET [16].

A cause du coût de production élevé par évaporation sous vide, d'autres méthodes d'élaboration telles que la pulvérisation réactive, sublimation en espace clos, dépôt dans un bain chimique, évaporation par laser pyrolyse et l'électrodéposition ont été explorées.

De grands efforts ont été déployés durant les deux dernières décennies pour utiliser la méthode d'électrodéposition afin d'élaborer les composés ternaires CIS et quaternaires CIGS, CISES [19-23]. La formation du CIS par électrodéposition se fait soit par déposition des trois éléments (Cu, In et Se) ensemble soit par déposition des précurseurs Cu-In suivi d'un traitement de sélénisation. Celle de CIGS passe par le film précurseur Cu-In-Ga. Les effets de différentes solutions (aqueuses, non aqueuses, liquides ioniques), de différents agents complexant pour atteindre la stœchiométrie nécessaire, du pH, de la composition de la solution, du potentiel choisi ont fait l'objet des différentes études réalisées. Des panneaux de grande surface (de 1.5 à 3 m²) fabriquées à moindre coût par l'électrodéposition sur des substrats métalliques flexibles ont été commercialisés par la compagnie Solopower avec un rendement de 11.2% [11].

Références bibliographiques :

- [1] Site web de solarbuzz : www.solarbuzz.com
- [2] J. Zhao, A. wang, M.A. Green, F. Ferrazza, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1991-1993
- [3] P. Chiu et al. Proceedings of the SPIE – The international society for optical engineering, Vol. 7769, 2010, pp. 776909-776917
- [4] W. Palz, l'électricité solaire, les énergies renouvelables, Unesco, Paris 1981, Dunod
- [5] A. Goetzberger, C. hebling, H-W Schock, Photovoltaic materials, history, status and outlook, Materials science and Engineering R 40 (2003) 1-46
- [6] http://www.energieplus-lesite.be/energieplus/page_16696.htm
- [7] C.R. Wronski, D.E. Carlson, in: M.D. Archer, R. Hill (Eds). Clean Electricity from Photovoltaics, Imperial College Press, 2001
- [8] A.H. Mahan, J. Carapella, B.P. Nelson, R.S. Crandall, I. balberg, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6728-6730.
- [9] D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31 (1997) 292-294
- [10] A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids 338-340 (2004) 1-12
- [11] V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoç, Superlattices and Microstructures 49 (2011) 337-364
- [12] F. Meilland et al. Phil. Mag. 89 (2009) 2599-2621
- [13] J. Keevers et al. In : proceedings of the 22nd European photovoltaic Solar Energy conf. Milan (2007) 1783-1790
- [14] http://www.firstsolar.com/company_overview.php
- [15] X. Wu et al. in : proceedings of the 17th European photovoltaic Solar energy Conference, Munich, germany (2001) 995-1000
- [16] Handbook of photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus (2003) John Wiley & Sons
- [17] Tell B., Shay J., kasper H., J. appl. Phys. 43 (1972) 2469-2470
- [18] Kazmerski L., white F., Morgan G., Appl. Phys. Lett. 25 (1975) 433-435
- [19] Lincot D., thin solid films 487 (2005) 40-48
- [20] Bhattacharya R.N., Fernandez A.M., Sol. Energy Mater. Sol. Cells,76 (2003) 331-337
- [21] Bouabid K. et al. Thin Solid Films, 488 (2005) 62-67
- [22] Calixto M.E. et al. J. electrochem. Soc., 153 (2006) G521-G528
- [23] Feng K. et al. Current applied physics 10 (2010) 886-888

Chapitre III

PARTIE EXPEREMENTALE

3.1. Introduction

Dans ce troisième chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches minces sur le verre conducteur ITO par différentes méthodes électrochimiques comme nous exposerons leurs caractérisations.

Vu l'importance des Cu, In, Se, et leurs alliages dans le domaine des cellules photovoltaïques et vu l'essor que connaît l'utilisation de ces couches minces dans le dit domaine au cours des deux dernières décennies comme une alternative aux couches traditionnelles utilisant le silicium, nous avons eus recours à la préparation des films minces de ces matériaux sur un verre sodocalcique revêtu d'une couche semi-conductrice d'ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium) de surface $S=0.3\text{cm}^2$ par électrodéposition. Nous avons opté pour ce faire pour deux techniques électrochimiques pour réaliser et caractériser nos dépôts la voltampérométrie cyclique et la coulométrie.

3.2. Produits et dispositif utilisé :

3.2.1. Produits chimiques

Dans toute notre étude, pour élaborer les couches minces, nous avons utilisé les plusieurs produits chimiques. Le chlorure de potassium KCl a été utilisé comme électrolyte de support pour l'étude électrochimique et l'acide nitrique HNO_3 pour préparer les surfaces du verre ITO sur les quelles on va faire nos dépôts.

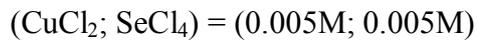
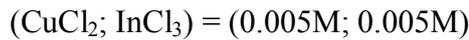
3.2.2. Le bain d'électrolyse :

La composition chimique de la solution électrolytique a été préparée dans un milieu aqueux où on dissout une quantité du métal à déposer et on verse avec précision une quantité d'acide ou de base afin de fixer le pH de notre bain électrolytique. La concentration a été choisie d'après des références bibliographiques [2]. Pour les différents matériaux étudiés, celle-ci correspond à :

a) Cas du cuivre, de l'indium et du sélénium :

10.005M CuCl_2 , 0.01M InCl_3 et 0.001M SeCl_4

b) Cas des composés binaires Cu-In et Cu-Se:



Remarque: Tous nos dépôts ont été réalisés à température ambiante avec un électrolyte de support (KCl de concentration 0.5M).

3.2.3. Les électrodes :

Électrode de référence : Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en calomel (ECS). L'électrode de référence est placée dans un capillaire contenant l'électrolyte support.

Électrode auxiliaire : Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une contre électrode en fil de platine de 1mm de diamètre. Elle est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.

Électrode de travail : Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face est conductrice dopé à l'ITO (indium Tin Oxide), avec une surface de 0.3 cm² près. Cette couche de l'ITO a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron (sputtering) sur un verre de 1.1mm d'épaisseur. Il possède une faible résistance de l'ordre de 30 Ω-50 Ω / _ (l'unité Ω/_ , qui représente la résistance d'une couche de surface carrée d'une épaisseur 0.1µm). Cette électrode de travail transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible c'est une électrode optiquement transparente.

Notre électrode de travail à savoir l'ITO doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on rince notre électrode avec l'acétone puis l'immerger dans l'acide nitrique dilué à 40% [3] et enfin on procède au rinçage final avec l'eau distillée et au séchage comme dernière étape pour éliminer toutes traces susceptibles d'affecter notre système électrochimique. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat.

3.2.4. La cellule électrochimique :

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des électrodes. Notre cellule a une capacité volumique de 50 ml. Ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse.

3.2.5. Appareillage et montage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster, prédestiné pour le commander. Ce potentiostat est doté d'un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa. Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films ainsi que leur étude électrochimique est représentée par la Figure 3.1



Figure 3.1 : Le montage expérimental du système électrochimique

3.3. Electrodeposition of Cu

3.3.1. Influence of the pH of the electrolytic solution

We have prepared solutions of copper chloride at different pH in order to study by cyclic voltammetry the effect of pH on an ITO_{verre} electrode by electrochemical means. The curves obtained are assembled on Figure 3-2.

One notices two peaks of oxidation and reduction in an acidic medium for pH=4 and 5. This shows that the reduction takes place in two steps. A single peak in a strongly acidic medium at pH = 1 i.e. a single step. For pH=5, the reduction is more favorable for a potential $E_c = -0.48V$ and a current $I_c = -2.2mA/cm^2$. Our curves are comparable to those obtained by D. Grujicic, B. Pesic [1].

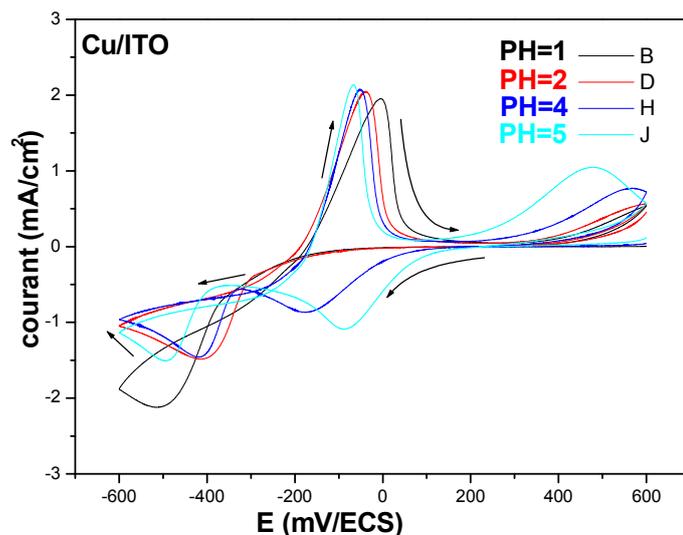


Figure 3-2 voltammograms cyclic for the deposit Cu/ITO in $0.005M CuCl_2 + 0.5MKCl$ at different pH (1;2;4;5) and scan rates = 50mV/s

3.3.2. Effect of the scan rate

Figure 3-3 represents the cyclic voltammograms for the electrodeposition of copper on ITO_{verre} for different scan rates. One notices that the intensity of the current peaks of oxidation and reduction increases with the scan rate of potential and a displacement of E_p , with a crossing that characterizes nucleation or

indiquant la formation des premiers germes de cuivre à la surface de l'électrode [4]. D'après cette courbe, on peut tracer $I_p=f(v^{1/2})$ pour déterminer le régime de notre système.

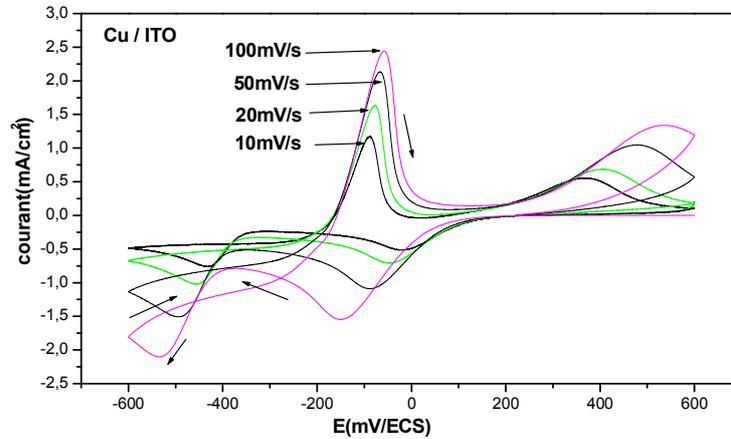


Figure 3-3 voltammogrammes cycliques pour le dépôt Cu/ITO dans $0.005M CuCl_2 + 0.5M KCl$ à différentes vitesses (10; 20; 50; 100) mV/s et pH=5)

La courbe obtenue est représentée dans Figure 3-4 c'est une droite qui passe par l'origine d'où on peut dire que notre système est purement diffusiel [5]. Donc la réaction est purement électrochimique.

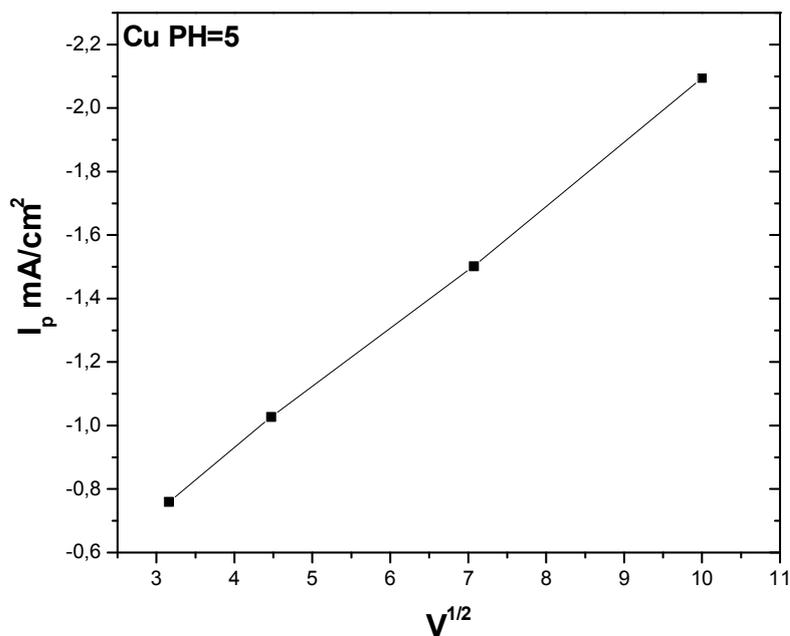


Figure 3-4: Variation des courants de pics en fonction $V^{1/2}$ de balayage

3.3.3. Caractérisation par coulométrie

Nous avons par ailleurs utilisé la méthode de coulométrie afin de quantifier les substances déposées. La coulométrie est une méthode qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant du nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique et contrôler l'épaisseur de la couche.

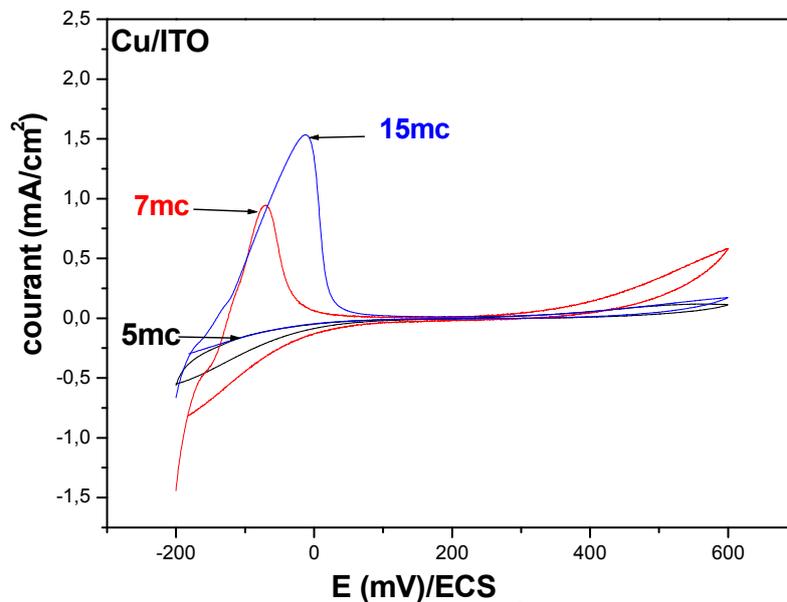


Figure 3-5 voltammogrammes cycliques pour le dépôt Cu/ITO dans 0.005M CuCl₂ + 0.5MKCl à différentes charges (5; 7; 15) mc PH=5

La Figure 3-5 représente la dissolution du cuivre déposé sur l'ITO_{verre} après passage d'une charge électrique avec un potentiel imposé de -0.48v.

3.4. Electrodeposition of Indium

3.4.1. Influence of the pH of the electrolytic solution

The Figure 3-6 represents the cyclic voltammograms of indium on a glassy carbon electrode (ITO_{verre}) by electrodeposition. We have therefore prepared solutions of indium chloride at different pH and studied by cyclic voltammetry the effect of pH.

For indium, one notices in a strongly acidic medium the reduction and oxidation peaks are more intense favoring the electrodeposition for a potential $E_{pc} = -1.12V$ and a current $I_c = -1.2mA/cm^2$. On the other hand at $pH=4$ the oxidation peak obtained is weak.

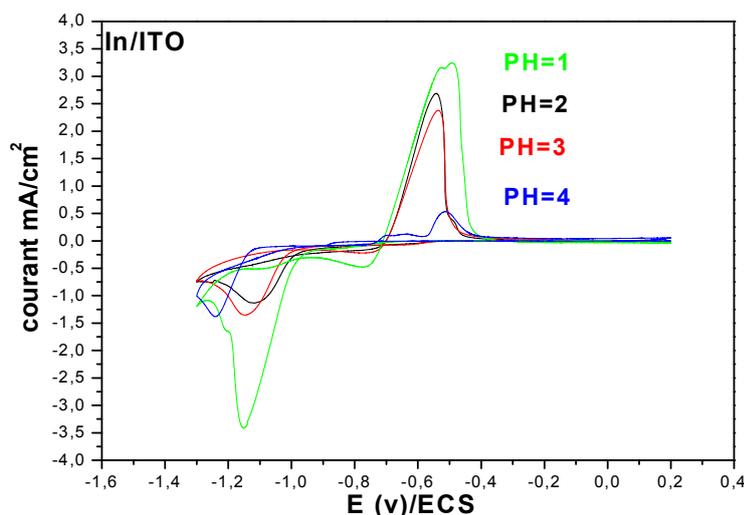


Figure 3-6 cyclic voltammograms for the deposition of In/ITO in 0.01M $InCl_3$ + 0.5MKCl at different pH=(1;2;3;4) and scan rate=50mV/s

3.4.2. Effect of the scan rate

The Figure 3-7 represents the cyclic voltammograms for the electrodeposition of indium on the ITO_{verre} for different scan rates. One notices that the intensity of the current of the oxidation and reduction peaks increases with the scan rate and a shift of E_p .

From this curve, one can trace $I_p = f(v^{1/2})$ to determine the regime of our system.

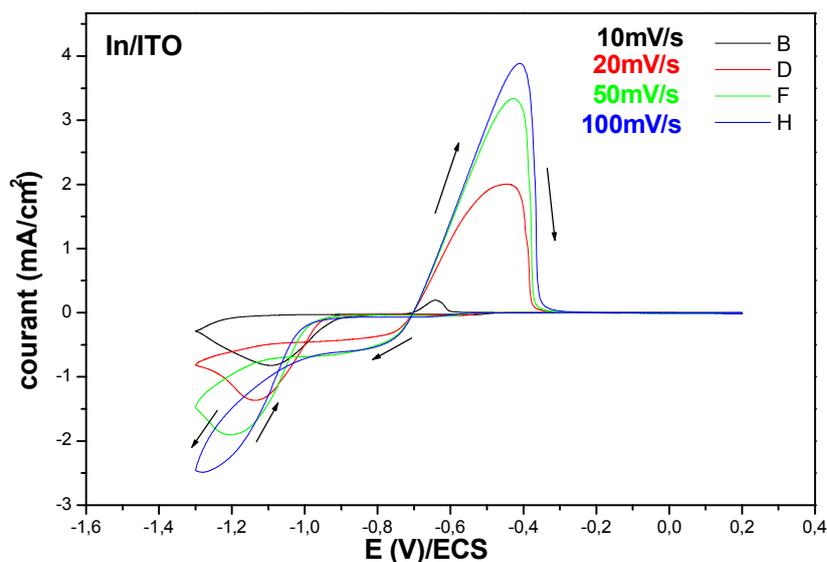


Figure 3-7 voltammogrammes cycliques pour le dépôt In/ITO dans 0.01M InCl₃+0.5MKCL à différentes vitesses de balayage (10;20;50;100)mV/s avec PH=2

D'après cette courbe, on peut tracer $I_p = f(v^{1/2})$ pour déterminer le régime de notre système. La courbe obtenue est représentée sur Figure 3-8 montre une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, on peut dire que le processus à l'électrode est régi par un transfert de charge associé avec une réaction chimique.

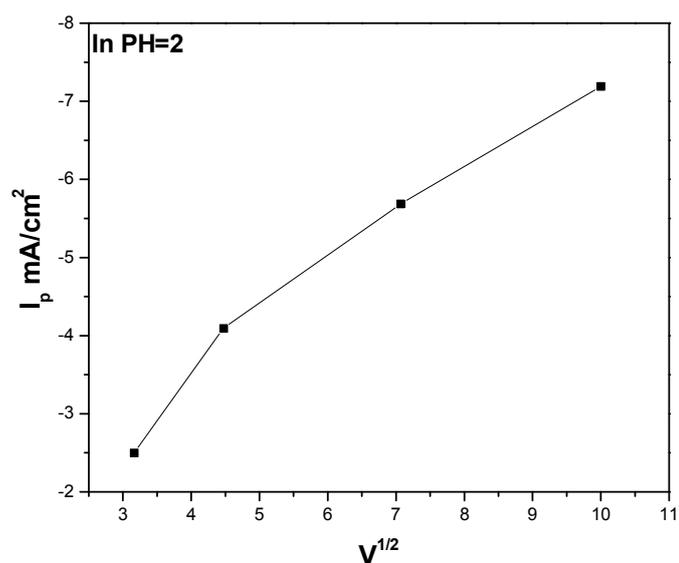


Figure 3-8: Variation des courants de pics en fonction $V^{1/2}$ de balayage

3.4.3. Caractérisation par coulométrie

La Figure 3-9 représente l'oxydation de l'indium déposé sur l'ITO_{verre} après passage d'une charge électrique avec un potentiel imposé de -1.12V.

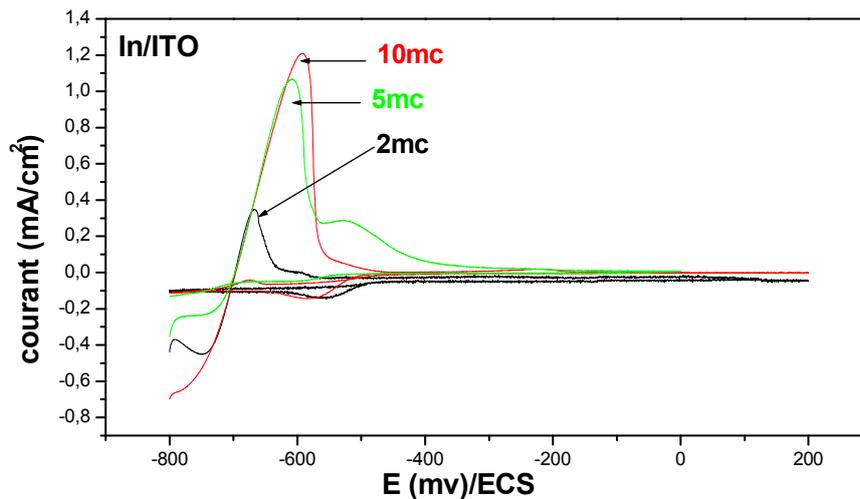


Figure 3-9 voltammogrammes cycliques pour le dépôt In/ITO dans 0.01M InCl₃+0.5MKCl à différents charges Q=(2;5;10)mc PH=3 et vitesse de balayage=10mV/s

3.5. Electrodeposition de sélénium

3.5.1. Influence du pH de la solution électrolytique

Nous avons étudié par voltammétrie cyclique l'effet du pH sur une électrode de l'ITO_{verre} par voie électrochimique et préparé des solutions de chlorure de sélénium à différent pH . Les courbes obtenues sont rassemblées sur la Figure 3-10.

Pour le dépôt de sélénium, on constate que dans un milieu fortement acide, les pics de réduction et d'oxydation sont plus intenses. Nous remarquons également un deuxième pic qui correspond) à $E_{pc} = -0.8v$ qui est du probablement au dégagement de l'oxygène. Par contre dans un milieu acide à PH=4 et 5 le pic d'oxydation obtenu est très faible et que la réduction est plus favorable vers $E_{pc}=-1.3 v$.

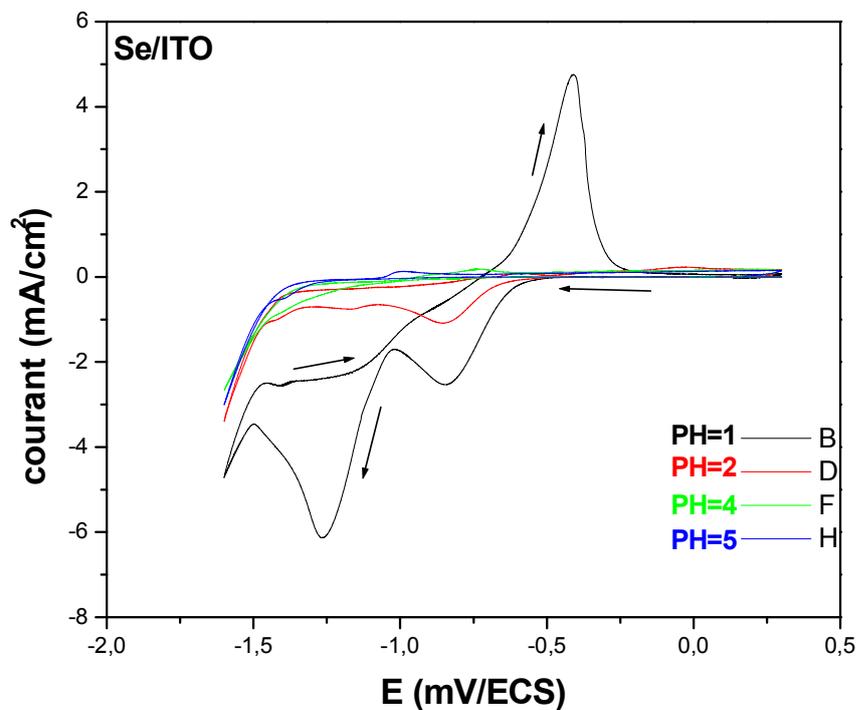


Figure 3-10 voltammogrammes cycliques pour le dépôt Se/ITO dans $0.001\text{MSeCl}_4 + 0.5\text{MKCl}$ à différentes PH(1;2;4;5) et vitesses de balayage=50mV/s)

3.5.2. Effet de la vitesse de balayage

La Figure 3-11 représente les voltammogrammes cycliques pour l'électrodéposition de sélénium sur l' $\text{ITO}_{\text{verre}}$ pour différentes vitesses de balayages. On remarque que l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction augmente avec la vitesse de balayage de potentiel et un déplacement du pic E_p .

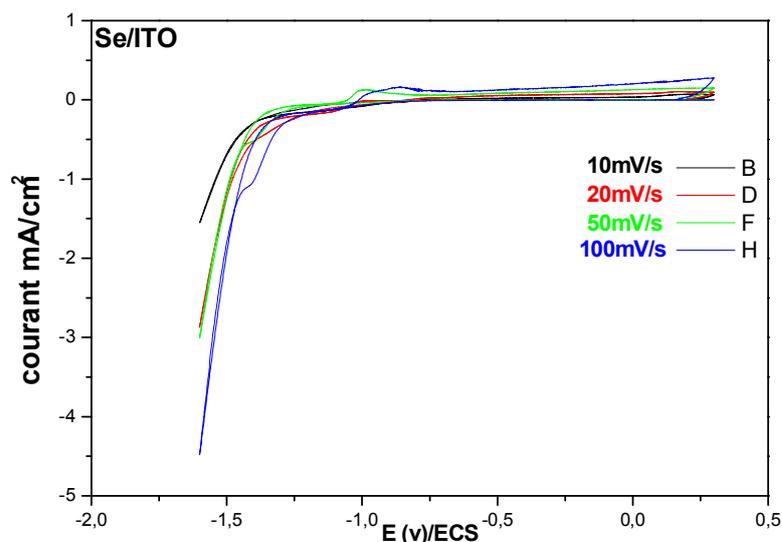


Figure 3-11 voltammogrammes cycliques pour le dépôt Se/ITO dans 0.001M SeCl₄+0.5MKCL à différentes vitesses de balayage (10;20;50;100)mV/s avec PH=5

D'après cette courbe, on peut tracer $I_p = f(v^{1/2})$ pour déterminer le régime de notre système. La courbe obtenue est représentée sur Figure 3-12 montre une courbe de concavité n'est pas clairement définie. Nous pouvons dire que le processus à l'électrode est régi soit par un transfert de charge associé avec une réaction chimique (concavité vers l'axe des vitesses) soit par un transfert de charge accompagné d'une adsorption (vers l'axe des courants).

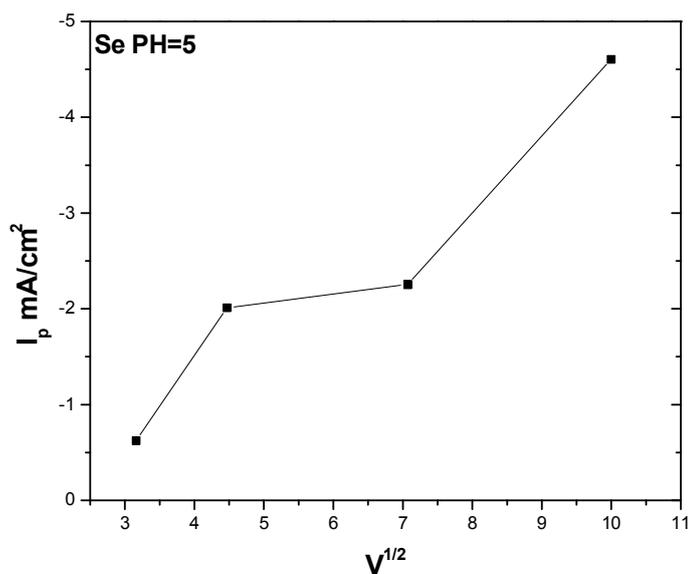


Figure 3-12 Variation des courants de pics en fonction $V^{1/2}$ de balayage

3.5.3. Caractérisation par coulométrie

La Figure 3-13 représente l'oxydation de sélénium déposé sur l'ITO_{verre} après passage d'une charge électrique avec un potentiel imposé de -1.3V obtenue par coulométrie.

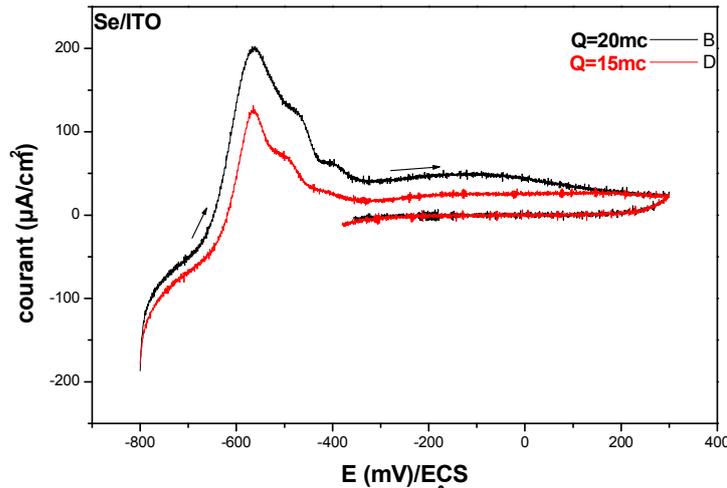


Figure 3-13 voltammogrammes cycliques pour le dépôt Se/ITO dans 0.005M SeCl₄ + 0.5MKCl à différentes charges (15; 20) mc, PH=4

3.6. Electrodéposition de alliages binaires (Cu, In), (Cu, Se)

Les figures ci-dessous permettent de déterminer les gammes de potentiel et d'intensité de courant pour lesquelles l'électrodéposition est envisageable. On voit clairement deux pics sur la Figure 3-14 qui représente respectivement la réduction de cuivre et d'indium vers (-0.31 ; -0.76v).

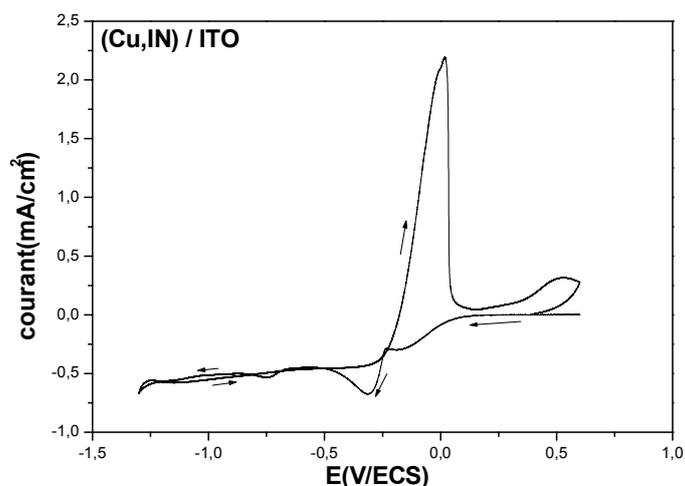


Figure 3-14 voltamogrammes cycliques pour le dépôt (Cu,In)/ITO dans 0.005M CuCl_2 + 0.005M InCl_3 + 0.5M KCl à vitesse 5mV/s et $\text{pH}=4$ et $s=0.7\text{cm}^2$

Dans le cas du composé Cu-Se, nous constatons trois pics (Figure 3-15) représentant respectivement la réduction de cuivre et sélénium vers $(-0.41 ; -1.4)$ v, et probablement au dégagement de l'oxygène vers -0.3v pour le troisième pic.

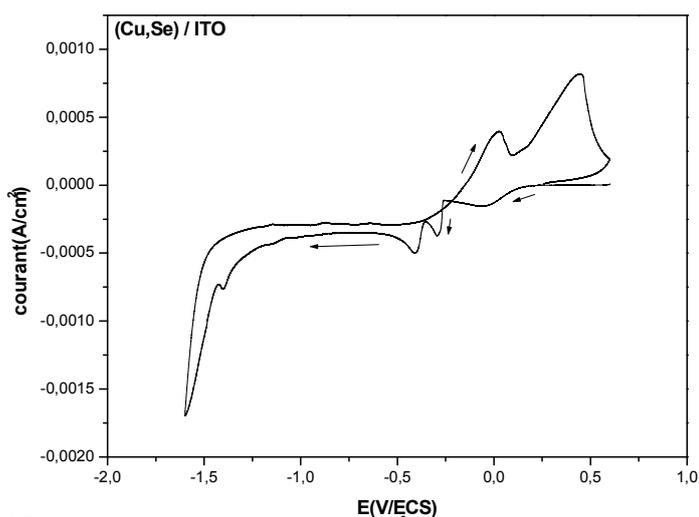


Figure 3-15 voltamogrammes cycliques pour le dépôt (Cu,Se)/ITO dans 0.005M CuCl_2 + 0.005M SeCl_4 + 0.5M KCl à vitesse 5mV/s et $\text{pH}=4$ et $s=0.3\text{cm}^2$

3.7. Dépôts de cuivre, d'indium et de sélénium

Les essais préliminaires présentés précédemment que nous avons effectués sur un verre conducteur ITO de surface $S=0.7\text{cm}^2$ nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres afin de définir les conditions optimales pour l'obtention de nos dépôts. Après environ une heure de réduction, nous avons pu obtenir nos dépôts dont l'apparence est différente du point de vue couleur et texture. Les cycles de voltamétrie répétés obtenus au cours des essais de déposition du cuivre ; de l'indium et du sélénium sont présentés ci-dessous (fig. 3.16 a,b etc).

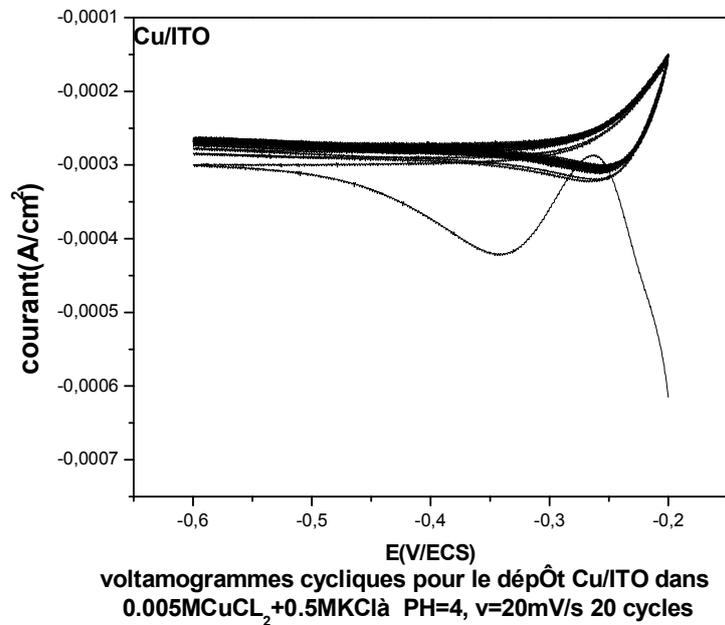


Figure 3-16-a Voltamogrammes relatif à l'électrodéposition du cuivre sur l'ITO

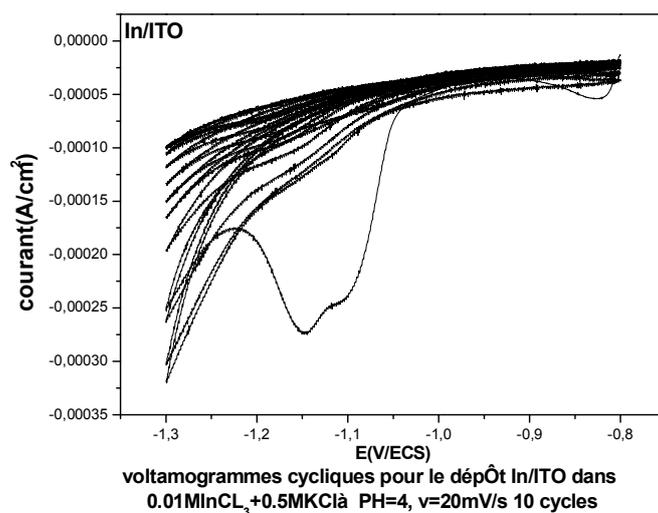


Figure 3-16-b Voltamogrammes relatif à l'électrodéposition d'indium sur l'ITO

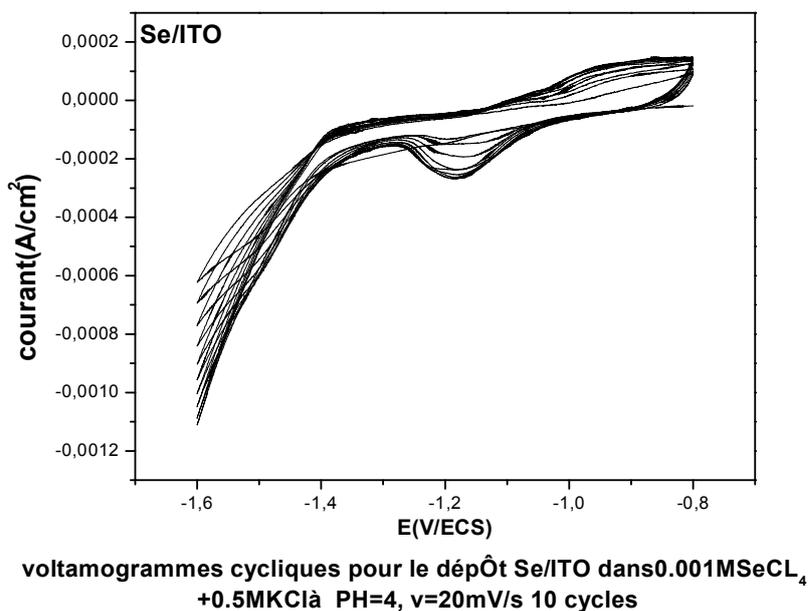


Figure 3-16-c Voltamogrammes relatif à l'électrodéposition de sélénium sur l'ITO

Nous avons constaté un décalage des pics de réduction sur ces courbes liés à la différence de surface des substrats utilisés par rapport aux essais préliminaires.

3.8. Dépôts de alliages binaires (Cu, In), (Cu, Se)

Les dépôts des composés binaires (Cu, In), (Cu, Se) ont été réalisés sur une électrode de travail de surface 0.7 cm^2 durant une heure de réduction en utilisant les paramètres optimaux déterminés précédemment. Ces derniers sont indiqués sur les figures 3.17 a et b représentant respectivement les dépôts de (Cu, In) et (Cu, Se). Sur ces figures, nous avons présenté uniquement le premier cycle (aller) de réduction contrairement aux cas précédents.

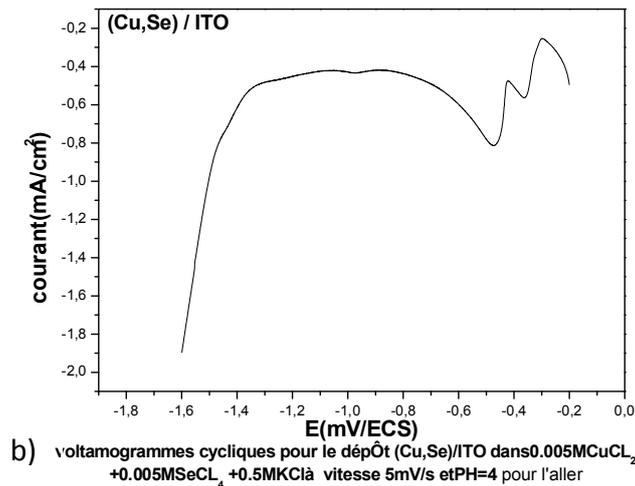
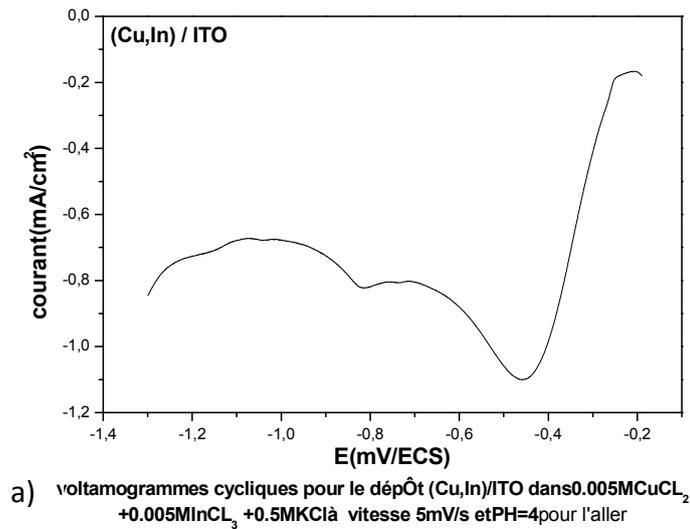


Figure 3-17 Voltamogrammes relatif à l'électrodéposition du a)(cuivre, indium) et b) (cuivre, sélénium) sur l'ITO

3.9. Caractérisation micrographique par AFM

a) Cas du cuivre, de l'indium et du sélénium

La figure 3-18 à trois dimensions sont obtenues par la microscopie à force atomique l'AFM sur une surface carrée de cote 49.91 μm . Les valeurs indiquant la différence maximale entre les creux et les crêtes associées respectivement au cuivre, à l'indium et au sélénium sont 3.86, 1.36 et 4.82 μm . Ces micrographies permettent d'avoir un aperçu sur la topographie et la texture de nos dépôts en les comparant avec l'état initial de notre substrat verre/ITO. Ce dernier est représenté sur la figure 3-19.

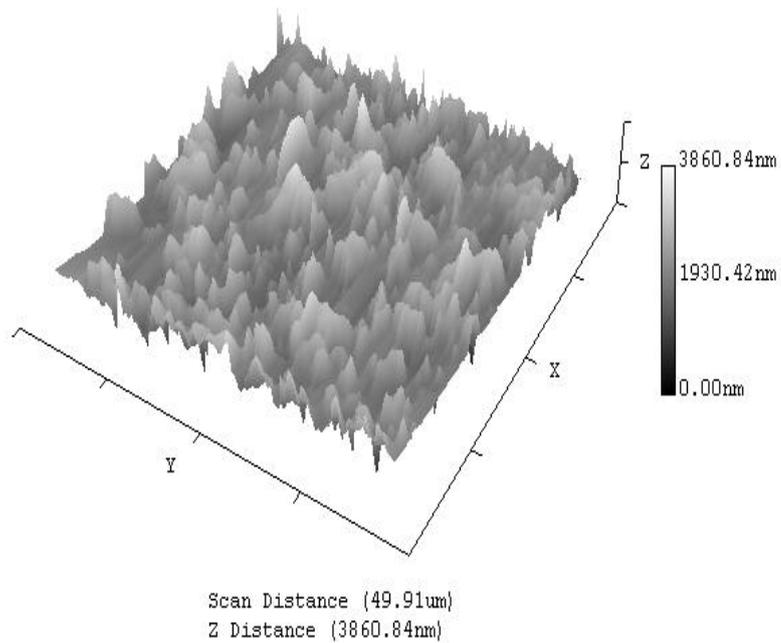


Figure 3.18.a Micrographie AFM, du film de cuivre sur l'ITO_{verre}

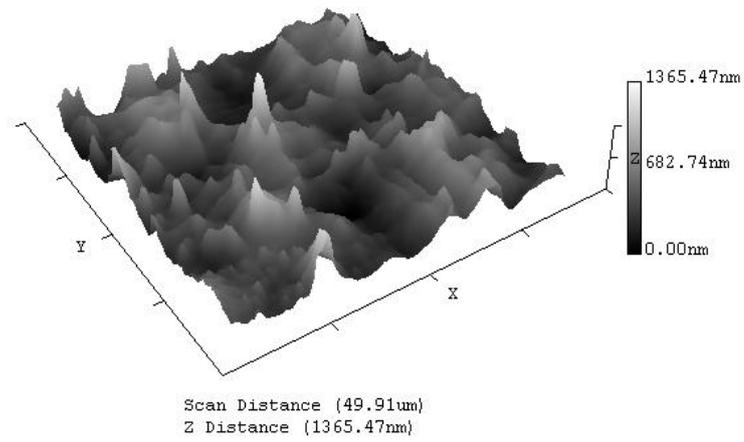


Figure 3.18.b Micrographie AFM, du film d'indium sur l'ITO_{verre}

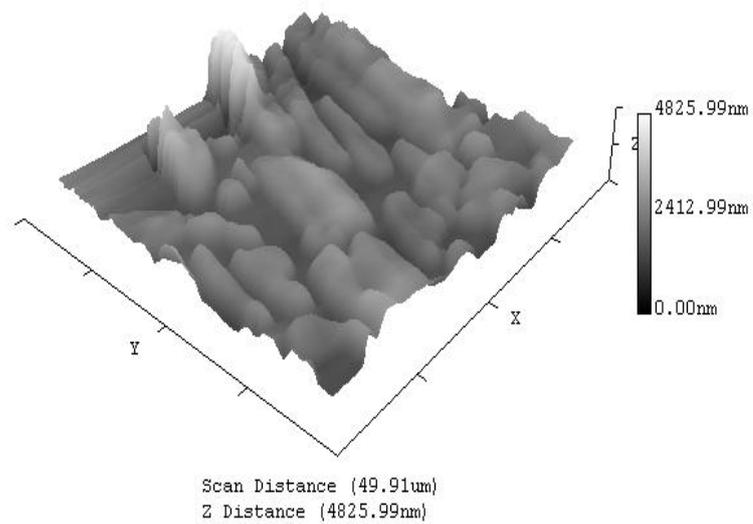


Figure 3.18.c Micrographie AFM, du film de sélénium sur l'ITO_{verre}

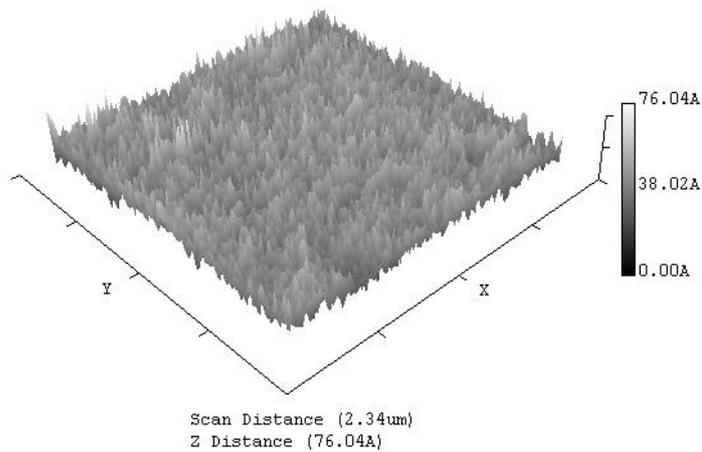


Figure 3.19 Micrographie AFM de l'ITO /verre

Nous constatons des différences dans la topographie ainsi qu'un manque d'uniformité des dépôts par rapport à l'état initial Figure 3.19.

b) Cas des composés (Cu, In) et (Cu, Se) :

La figure 3-20 à trois dimensions sont obtenues par la microscopie à force atomique l'AFM sur une surface carrée de cote 10.14µm. Les valeurs maximales associées respectivement aux composés (Cu, In) et (Cu, Se) sont 4.42 et 1.307µm.

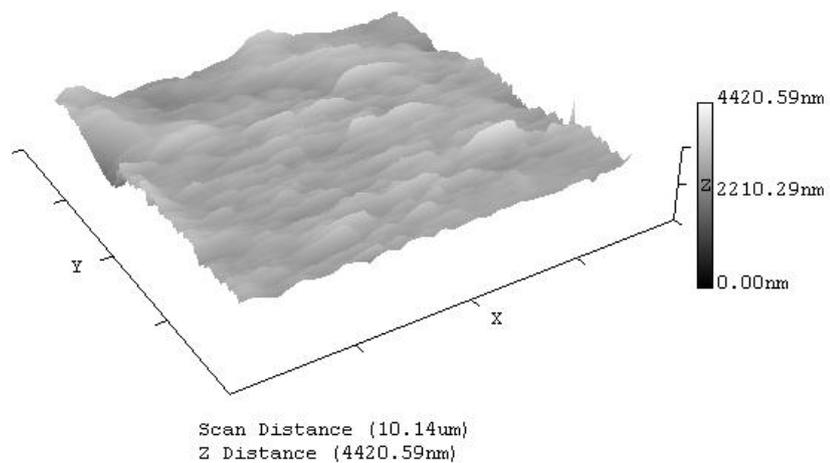


Figure 3.20.a Micrographie AFM, du film de (Cu, In) sur l'ITO_{verre}

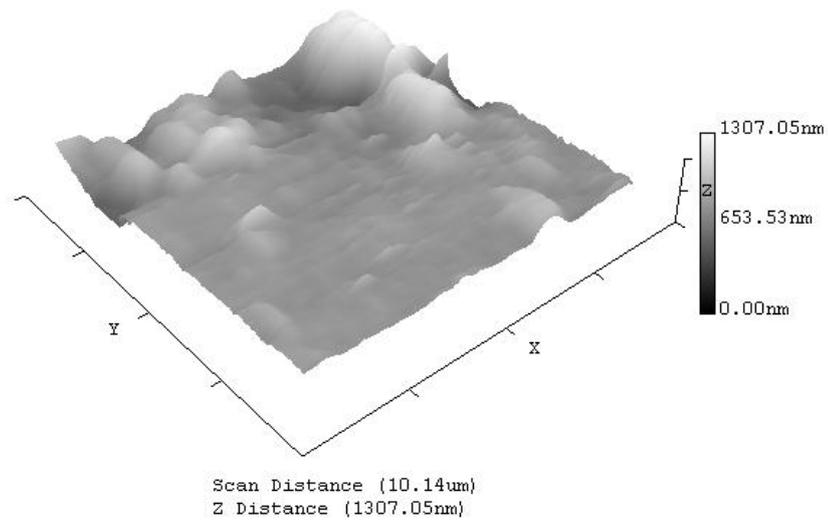


Figure 3.20.b Micrographie AFM, du film de (Cu, Se) sur l'ITO_{verre}

Contrairement aux cas précédents du cuivre, de l'indium et du sélénium, nous constatons à travers ces deux figures une certaine homogénéité des dépôts.

Les essais de caractérisation par AFM permettent également d'obtenir les différentes caractéristiques de rugosité présentées sur les figures suivantes (fig. 3.21 et 3.22).

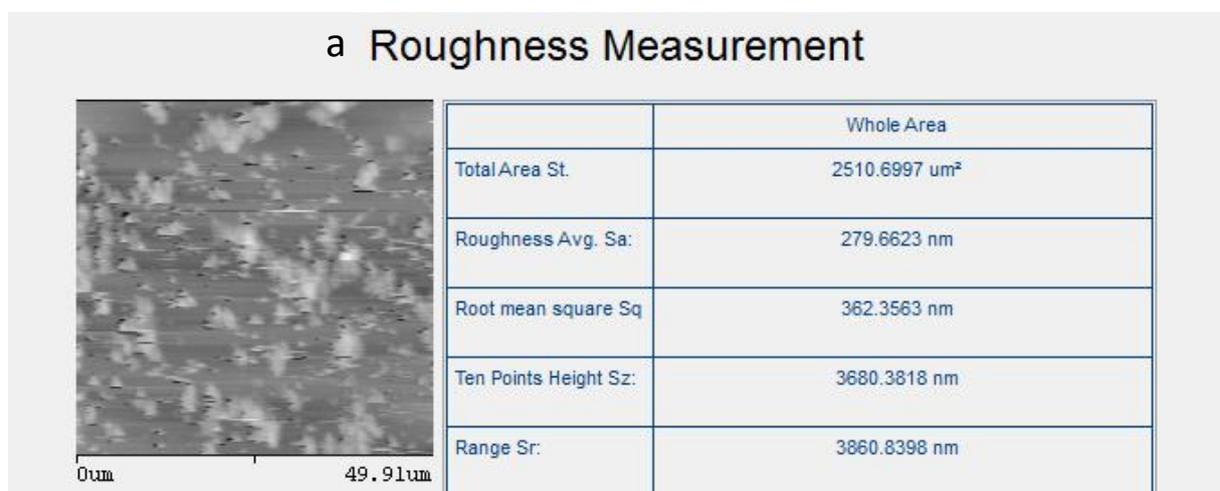
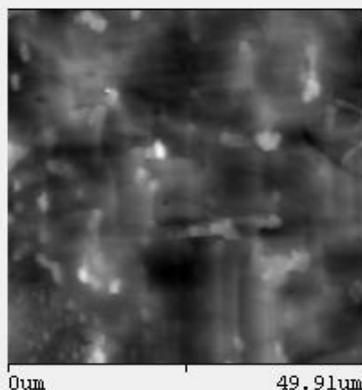


Figure 3.21 Rugosité obtenu par AFM a)Cu

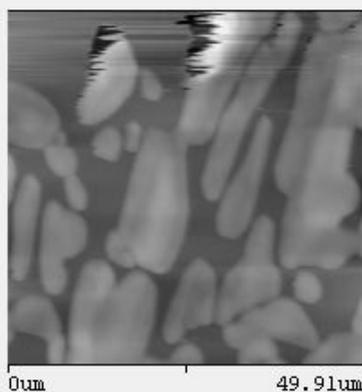
b Roughness Measurement



	Whole Area
Total Area St.	2510.6997 μm^2
Roughness Avg. Sa:	122.9241 nm
Root mean square Sq	159.0730 nm
Ten Points Height Sz:	1318.9154 nm
Range Sr:	1365.4746 nm

Figure 3.21 Rugosité obtenu par AFM b) In

c Roughness Measurement



	Whole Area
Total Area St.	2510.6997 μm^2
Roughness Avg. Sa:	376.5027 nm
Root mean square Sq	492.4190 nm
Ten Points Height Sz:	4679.0601 nm
Range Sr:	4825.9863 nm

Figure 3.21 Rugosité obtenu par AFM c)Se

A travers ces figures de rugosité, nous pouvons dire que les dépôts des composés ont des rugosités moyennes inférieures à celles des autres matériaux. Ce qui démontre une certaine homogénéité des surfaces.

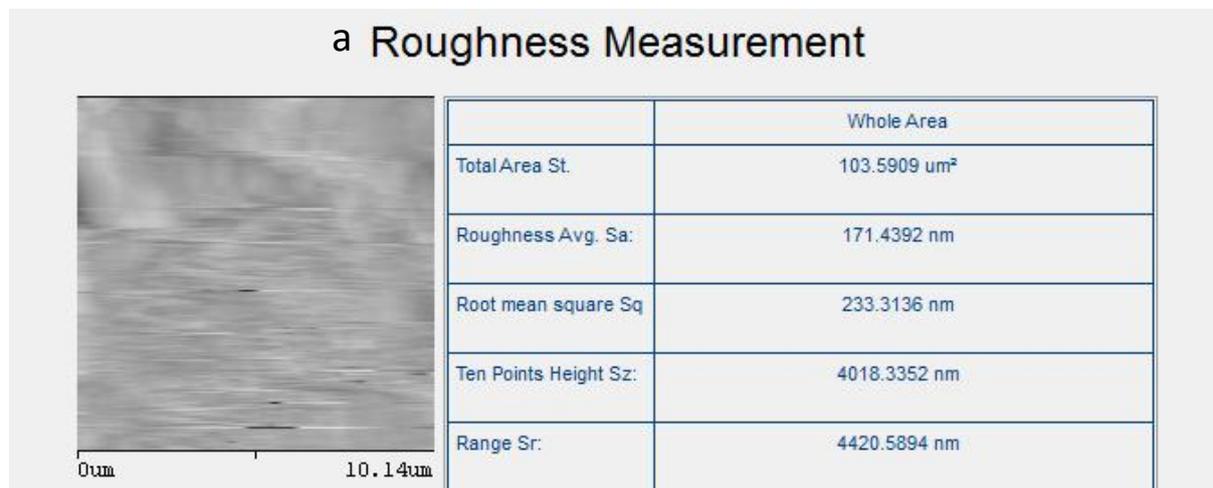


Figure 3.22. a) Rugosité obtenu par AFM (Cu, In)

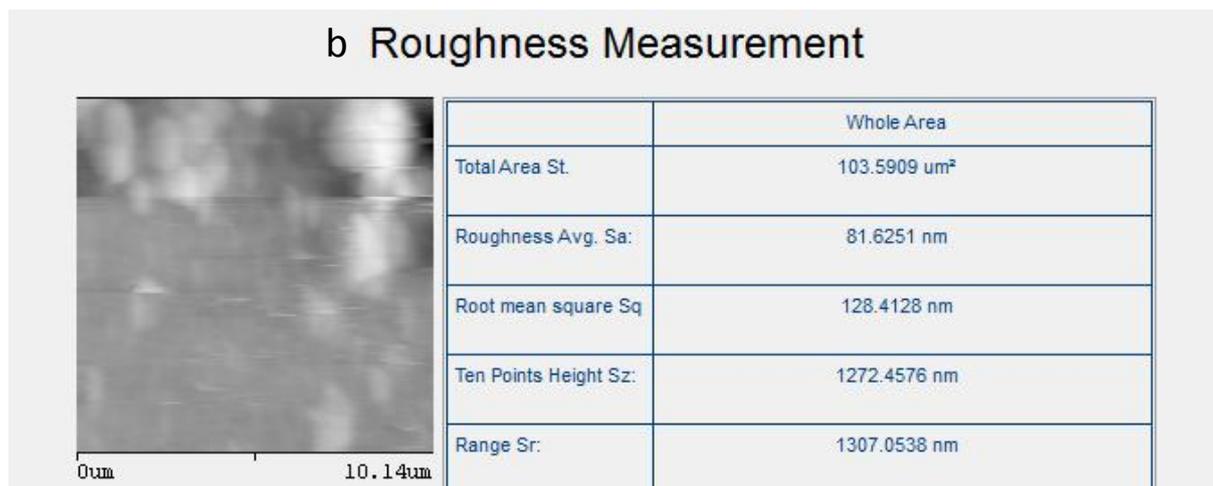


Figure 3.22. b) Rugosité obtenu par AFM (Cu, Se)

Bibliographie du chapitre III

- [1] D. Grujicic, B. Pesic *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4426–4443
- [2] F. Liu, C. Huang, Y. Lai. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) L129-L133
- [3] S. SAM, G. FORAST, A. GUITTOUM, N. GABOUZE, S. DJEBBAR, *Surf. Sci.* 601 (2007) 4270.
- [4] SOUTHAMPTON, Electrochemistry Group. In T. J. Kemp. Ed. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chichester, UK, (1985).
- [5] SOUTHAMPTON, Electrochemistry Group. In T. J. Kemp. Ed. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chichester, UK, (1985).

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à l'élaboration par électrodéposition et la caractérisation des couches minces de cuivre, d'indium et de sélénium, ainsi que leurs composés binaires (Cu-In et Cu-Se) sur du verre revêtu d'une couche semi-conductrice d'ITO (oxyde d'indium et d'étain).

Nous avons réussi à préparer des films minces par voie électrochimique en nous basant sur la voltampérométrie cyclique et la coulométrie. En exploitant les résultats obtenus sur des essais préliminaires, nous avons pu choisir les meilleurs paramètres qui sont le potentiel et le courant de réduction ainsi que le PH de l'électrolyte. Par ailleurs, nous avons fait varier la vitesse de balayage du potentiel afin de déterminer le régime du système d'électrodéposition. Les conditions optimales d'élaboration de nos matériaux obtenues sont présentées sur le tableau suivant :

	Potentiel E_c (v)		Courant I_c (mA)		PH
Cuivre	-0.48		-2.2		5
Indium	-1.12		-1.2		2
Sélénium	-1.3		-0.95		5
Cuivre- Indium	-0.31	-0.76	-0.75	-0.6	4
Cuivre- Sélénium	-0.4	-1.4	-0.62	-0.71	4

Nous constatons que l'étude de l'évolution de courant en fonction du potentiel permet d'accéder à des informations primordiales pour déposer les couches minces.

Les analyses micrographiques par l'AFM ont permis d'obtenir des informations sur l'état topographique ainsi que les rugosités des surfaces des films déposés en comparant avec notre substrat l'ITO sans le dépôt. Une certaine homogénéité est constatée sur les dépôts composés contrairement aux dépôts des éléments isolés.

Ces premiers résultats nous laissent dire que la technique d'électrodéposition est digne d'intérêt dans l'élaboration de couches minces pour des matériaux destinés aux cellules photovoltaïques tels que le CIS et ses alliages.

Enfin comme perspective, nous pouvons, dans un premier temps, envisager d'améliorer les conditions de dépôt en considérant d'autres paramètres tels que la concentration et la température et étudier les mécanismes caractérisant nos dépôts en utilisant des techniques appropriées (chrono-amperométrie). Nous serons alors en mesure d'élaborer des composés ternaires et quaternaires CIS et ses alliages GIGS selon cette technique.

الملخص :

الهدف من هذا العمل هو وضع طبقات رقيقة على النحاس الأندريوم و السليوم وأمزجتهم الثنائية (In-Cu) و (Cu-Se) بطريقة الكهروكيميائية, على شريحة زجاجية ITO هذه المواد تستعمل في مجال الخلايا الكهروكيميائية, من نوع CIS لقد قمنا بتجارب بدائية بي الفولتمتري لكي نتحصل على الشروط العملية لي (PH, الكمون, وسرعة المسح) لانجاز هذه الطبقات الرقيقة التي أثبتنا وجودها على العينة بواسطة طريقة الكولومتري كما شاهدناها بواسطة AFM هذه النتائج شجعتنا لاستعمال المزيج الثلاثي CIS

كلمات مفتاحيه : التحليل الكهربائي, طبقات رقيقة, CIS , خلايا كهر وضوئية

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'effectuer des couches minces par électrodéposition de cuivre, d'indium et de sélénium ainsi que leurs composés Cu-In et Cu-Se sur un substrat en verre/ITO .Ces matériaux sont destinés à des cellules photovoltaïques du type CIS. Des essais préliminaires ont été réalisés afin d'optimiser les paramètres de déposition PH, potentiel et vitesse de balayage. Nous avons caractérisé nos dépôts par la technique de coulométrie et à travers des observations topographiques par AFM. Les résultats obtenus nous encouragent à réaliser le composé ternaire CIS par électrodéposition.

Mots clés : électrodéposition, couches minces, CIS, cellules photovoltaïques

Abstract:

The objective from this work is to elaborate by electrodeposition thin films of copper, indium and selenium and their compounds (Cu–In and Cu –Se) on ITO/glass substrate. These materials are intended for CIS solar cells. Primary tests were undertaken in order to optimize the deposition parameters (PH , potential and scanning rate) . We characterize our films by the coulometry method and through topographic observations by AFM. The results encourage us to realize the ternary compound CIS by electrodeposition.

Keywords: electro-deposition, thin films, CIS, photovoltaic cells